



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA – PPGQ



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**SÍNTESE DE MATERIAIS MESOPOROSOS COM ARRANJO
HEXAGONAL ORDENADO DE POROS, MODIFICADOS
COM GRUPOS ORGÂNICOS DE INTERESSE**

CARLOS DANIEL GESSI CANEPPELE

Porto Alegre, Maio de 2015.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA – PPGQ

CARLOS DANIEL GESSI CANEPPELE

**SÍNTESE DE MATERIAIS MESOPOROSOS COM ARRANJO
HEXAGONAL ORDENADO DE POROS, MODIFICADOS
COM GRUPOS ORGÂNICOS DE INTERESSE**

Dissertação apresentada como requisito parcial para a
obtenção do grau de Mestre em Química

Prof. Dr. Edilson Valmir Benvenuti
Orientador

Porto Alegre, Maio de 2015.

A presente Dissertação de Mestrado foi desenvolvida inteiramente pelo aluno Carlos Daniel Gessi Caneppele, exceto nas colaborações as quais estão citadas na seção de agradecimentos, no período de março de 2013 a fevereiro de 2015 no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, sob a Orientação do Prof. Dr. Edilson Valmir Benvenuti. A dissertação foi julgada adequada pela banca examinadora.

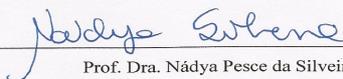
A presente Dissertação de Mestrado foi desenvolvida inteiramente pelo aluno Carlos Daniel Gessi Caneppele, exceto nas colaborações as quais estão citadas na seção de agradecimentos, no período de março de 2013 a fevereiro de 2015 no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, sob a Orientação do Prof. Dr. Edilson Valmir Benvenuti. A dissertação foi julgada adequada pela banca examinadora.



Profª. Dra. Edesia Martins Barros de Sousa



Prof. Dr. Fabiano Severo Rodembusch



Prof. Dra. Nádyá Pesce da Silveira



Prof. Dr. Edilson Valmir Benvenuti



Carlos Daniel Gessi Caneppele

Dedicatória

“You need more beer”

(Cidadão alemão durante a celebração da vitória da sua seleção nas quartas de final da copa do Mundo 2014 contra a Argélia)

Dedico esse trabalho aos meus pais, Vanildo e Vera, aos meus irmãos, Bianca, Augusto e Jean, e também a minha garota, Géssica Rose, que sempre me incentivaram a continuar estudando.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço ao prof. Dr Edilson Benvenuti, que abriu as portas do laboratório e permitiu a realização dessa jornada. Por sua loucura, experiência, empolgação e, sobretudo pela brilhante orientação.

À Dra Eliana Weber de Menezes, que me acolheu desde o primeiro dia de laboratório, me colocando para trabalhar e iniciando o processo de entrosamento dentro desse laboratório maravilhoso. Também pela ajuda durante o estágio, seminário, análises e escrita da dissertação.

À prof. Dra Leliz Arenas, pela orientação durante o estágio e pela aventura até Montenegro-RS.

À prof. Dra Tânia Haas Costa, pelas análises de TGA, apoio e incentivo.

À prof. Dra Emilene Becker, não por ter roubado minha chaleira elétrica no amigo secreto de fim do ano, mas sim por discutir os resultados e realizar as determinações espectrofotométricas de paládio.

Ao vinho, que clareava a mente nas madrugadas de leitura de artigos, montagem de seminários, estudos e desenvolvimento de textos.

A todo o povo do Laboratório de Sólidos e Superfícies, o melhor laboratório do mundo, Andressa, Moni Moni Moni (Monique Deon, desde PF), a Gata da Praia (Franciele Morawski), Xerife Snif (Thiago Bjerk), Miss Zona Sul (Danielle Rosa), ao Dr. Geraldinho e a doceira e empreendedora Lídia Bernardes. Em especial a melhor IC do mundo, a ruiva três vezes vista, o peão do baú, Carolina Passaia, pela ajuda sem limites que me prestou.

Ao restante do Megazord da Zueira, “General” Gabriel Schrader, pelos jogos de FIFA e parceria; Dhjulia “deverdade” Novatzky, pela conversa sem noção e pelas risadas; Natália Carminatti Ricardi, personificação da curiosidade e moradora do bairro Harmonia, pela amizade e pelo humor atípico; A Douglas Santana Charqueiro, pelo companheirismo e pelas conversas sem fim, (quem nunca ouviu ele contar a história da Gorda Dedo-duro é um infeliz – ou um privilegiado, pois vai ouvi-la pela primeira vez, eu já ouvi mais de dez). Enfim, as dezenas de milhares de mensagens no Facebook me deram muita força pra continuar.

À Goku, por ter nos salvo do mal três vezes.

A minha professora de inglês, Márcia Nunes (e sua gata Pantufa), pelos ensinamentos, pelas conversas animadíssimas, e por sempre levantar meu astral.

Aos meus pais, Vanildo Caneppele e Vera Gessi, meus irmãos Bianca, Augusto e Jean. Já agradei vocês na dedicatória, vocês são demais!

À pessoa mais importante nessa trajetória. Aquela que aguentou meu período negro. Sei que não foi fácil pra ti, e por isso te agradeço absurdamente pela força que me passou. A você, Géssica Madalosso (para sempre minha Géssica Rose);

Agradeço por fim, à UFRGS pela estrutura usufruída no desenvolvimento deste trabalho e a Capes pela bolsa outorgada.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	15
2. OBJETIVO GERAL.....	16
2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	16
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	18
3.1 MATERIAIS POROSOS A BASE DE SÍLICA.....	18
3.2 SÍLICAS MESOPOROSAS COM ARRANJO DE POROS ORDENADO.....	18
3.3 MECANISMOS DE FORMAÇÃO.....	19
3.4 SANTA BÁRBARA AMORPHOUS (SBA-15).....	20
3.5 ORGANOSÍLICAS ORDENADAS.....	20
3.6 GRAFTING.....	21
3.7 SÍLICAS ORDENADAS COMO SUPORTE PARA NANOPARTÍCULAS.....	21
3.8 CO-CONDENSAÇÃO.....	22
3.9 PMO'S.....	22
3.10 MATERIAIS BISILILADOS.....	23
4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	26
4.1 REAGENTES.....	26
4.2 SÍNTESE DOS MATERIAIS.....	27
4.2.1 Parte 01.....	27
4.2.1.1 Síntese das Sílicas Mesoporosas Ordenadas (SBA-15).....	27
4.2.1.2 Organofuncionalização.....	27
4.2.1.3 Imobilização de Paládio.....	28
4.2.2 Parte 02.....	29
4.2.2.1 Síntese do precursor orgânico (SiBipyI2).....	29
4.2.2.2 Síntese do PMO contendo SiBipyI2(PMO/bipy).....	29
4.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	31
4.3.1 Difração de Raios X (XRD).....	31
4.3.2 Isotermas de Adsorção e Dessorção de N ₂	31
4.3.3 Espectroscopia na região do infravermelho (FT-IR).....	31
4.3.4 Análise Termogravimétrica (TGA).....	32
4.3.5 Análise Elementar (CHN).....	32
4.3.6 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	32

4.3.7 Ressonância Magnética Nuclear de Carbono (RMN de ^{13}C).....	32
4.3.8 Espectroscopia de absorção atômica com atomização em chama.....	33
4.3.9 Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectroscopia de Energia Dispersiva (MEV-EDS)	33
4.3.10 Determinação potenciométrica de Iodeto.....	33
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	36
5.1 PARTE 01.....	36
5.1.1 Material suporte do tipo SBA-15.....	36
5.1.2 Organofuncionalização do SBA-15 com mercaptopropil.....	37
5.1.3 Isotermas de adsorção de Paládio (II).....	40
5.2 PARTE 02.....	42
5.2.1 Precursor orgânico SiBipyI2.....	43
5.2.2 Material híbrido PMO/bipy.....	43
6. CONCLUSÃO	50
7. REFERÊNCIAS.....	51

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

Tabela 01: Reagentes utilizados neste trabalho.

Tabela 02: Resultados encontrados para as distâncias interplanares e parâmetro de cela do suporte SBA-15 e do material organofuncionalizado SBA-15/SH.

Tabela 03: Resultados obtidos à partir das propriedades estruturais e texturais do suporte SBA-15 e do material organofuncionalizado SBA-15/SH

Tabela 04: Resultados obtidos a partir das propriedades estruturais e texturais dos materiais sintetizados.

Tabela 05: Resultados de análise elementar de CHN para as amostras sintetizadas.

Tabela 06: Perdas de massa relativas às faixas de temperatura entre 25 e 600°C.

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

MPTMS	3-Mercaptopropiltrimetoxisilano
TEOS	Ortosilicato de Tetraetila
CHN	Análise elementar de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio
SBA	do inglês, <i>Santa Bárbara Amorphous</i>
PMO	do inglês, <i>Periodic Mesoporous Organosilica</i>
SDA	do inglês, <i>Structure Directing Agent</i>
LCT	do inglês, <i>Liquid Crystal Templating</i>
P-123	Pluronic-123
SiBipyI ₂	Precursor organossilano derivado da 4,4-bipiridina
a ₀	Parâmetro de rede
<i>d</i>	Distância interplanar
W	Espessura da parede
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva. Do inglês, <i>Energy Dispersive Spectroscopy</i>
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
C _f	Concentração final
C _{eq}	Concentração de equilíbrio
N	Número de Avogadro
XRD	Difração de Raios X, do inglês <i>X-ray Diffraction</i>
FT-IR	Espectroscopia na região do Infravermelho. Do inglês, <i>Fourier Transform Infrared</i>
TGA	Análise termogravimétrica
MET	Microscopia Eletrônica de Trasmissão
¹³ C-RMN	Ressonância Magnética Nuclear de Carbono 13

BJH Distribuição de poros obtida pelo método BJH
CP-MAS do inglês, *Cross-Polarization Magic Angle Spinning*.

RESUMO

Neste trabalho, duas organosílicas com estruturas de poros ordenados foram obtidas através de rotas distintas. As características texturais e estruturais dessas organosílicas foram estudadas por difração de raios X, microscopia eletrônica de transmissão e isotermas de adsorção/dessorção de N₂. A presença dos componentes orgânicos foi avaliada por espectroscopia de absorção na região do infravermelho, termogravimetria e análise elementar. A primeira organosílica foi obtida através da modificação química da superfície de uma sílica do tipo SBA-15 sintetizada no nosso laboratório, com o grupo orgânico 3-mercaptopropil, usando o método *grafting*, sendo posteriormente utilizada na adsorção de paládio (II) através da coordenação do metal com o grupo mercapto de forma estequiométrica. A presença de paládio foi identificada por microscopia eletrônica de varredura acoplada à espectroscopia de dispersão de elétrons como também por espectrometria de absorção atômica. A segunda organosílica foi obtida através da condensação simultânea de tetraetilortosilicato com um precursor bisililado contendo o grupo catiônico 4,4-bipiridínio, sintetizado em nosso laboratório, na presença de um agente direcionador de estrutura. Quatro amostras desse material com variadas proporções orgânico/inorgânico foram sintetizadas. As alterações nas propriedades texturais e estruturais foram estudadas em função do aumento do conteúdo orgânico. O acréscimo na quantidade de grupo orgânico iônico produz uma diminuição na ordenação estrutural dos poros e, ao mesmo tempo, converte poros com diâmetro de 6,3 nm em poros com diâmetro em torno 3,5 nm, todos com distribuição unimodal.

ABSTRACT

In this work, two organosilicas with ordered pore structures were obtained by two distinct routes. The textural and structural characteristics of these organosilicas were studied by X-ray diffraction, transmission electron microscopy, and N₂ adsorption/desorption isotherms. The presence of organic components was evaluated by infrared spectroscopy, thermogravimetry, and CHN elemental analysis. The first organosilica was obtained by chemical modification of SBA-15 surface synthesized on our lab, with 3-mercaptopropyl organic group by grafting method, which was afterwards used for Palladium adsorption by the stoichiometric coordination of the metal with the mercapto group. The presence of palladium was identified by scanning electron microscopy coupled with electron dispersive spectroscopy detector, as well as, by atomic absorption spectrometry. The second organosilica was obtained by simultaneous condensation of tetraethylorthosilicate with a bisililated precursor containing the organic 4,4-bipyridinium cationic group, synthesized in our laboratory, in the presence of a structure directing agent. Four samples with varied organic/inorganic proportions were synthesized. Textural and structural changes were studied in relation to organic content increasing. The growing of ionic organic group amount produces a decreasing in the ordering of pore structure, and, at the same time, converts pores of 6.3 nm of diameter into pores with 3.5 nm, both with narrow distribution

INTRODUÇÃO



1. INTRODUÇÃO

Em 1992, a síntese de sílicas mesoporosas designadas M41S, com estrutura de poros ordenados e distribuição unimodal de tamanho, abriu uma nova perspectiva na área da ciência de materiais¹. A obtenção desses materiais possuindo características definidas é facilmente arquitetada devido à alta estabilidade da sílica sob inúmeras condições e o fato da organização estrutural contar com o uso de surfactantes como *templates*^{2,3}, além de serem sintetizadas tanto em meio ácido ou básico⁴. Desde então, uma variedade de materiais com mesoporos ordenados já foi sintetizada usando-se agentes direcionadores de estrutura. Dentre esses, os materiais chamados SBA (*Santa Barbara Amorphous*) vêm sendo bastante pesquisados, pois quando comparados aos M41S, apresentam tamanho e volume de poros maior, bem como estabilidade térmica^{4,5}. Essas sílicas apresentam elevada área superficial e distribuição de poros unimodal, podendo ser obtidos materiais com diâmetro de poros entre 2 e 12 nm¹. Outras propriedades interessantes incluem volume de poros acima de 1,3 cm³ g⁻¹ e alta estabilidade térmica, e por isso, podem ser aplicadas em diversas áreas, como suportes catalíticos⁶⁻⁸, adsorção^{9,10}, suporte para sensores¹¹ e cromatografia¹².

Sílicas mesoporosas ordenadas modificadas quimicamente com grupos orgânicos vêm se tornando atrativas devido à possibilidade de combinar as propriedades dos grupos orgânicos com a alta estabilidade da sílica contendo elevada área específica¹³. A obtenção de materiais contendo grupos orgânicos e inorgânicos pode ser conduzida de duas maneiras: 1) *grafting*, onde o grupo orgânico é ancorado na superfície do material inorgânico pré-sintetizado através da ligação com os grupos silanóis livres na superfície e 2) co-condensação, o qual se caracteriza pela condensação simultânea dos precursores orgânico e inorgânico em um mesmo ambiente reacional, resultando na formação de materiais híbridos orgânico-inorgânicos^{13,14}.

O método *grafting* tem sido bastante utilizado na modificação de sílicas porosas ordenadas. Grupos funcionais orgânicos tais como tióis, sulfonilas, aminas, ligações múltiplas C-C e ácidos carboxílicos têm sido amplamente relatados⁹. Esses materiais podem ser utilizados como adsorventes de íons metálicos¹⁵, suportes para enzimas¹⁶, catálise heterogênea^{7,17} e também como estabilizadores de nanopartículas, pois conseguem prevenir a aglomeração e coalescência das mesmas¹⁸.

Quando se utiliza o método de co-condensação para síntese de organosílicas com estrutura de poros ordenada, os componentes inorgânico e orgânico estão presentes simultaneamente durante a preparação do material. Nesse processo são usados agentes direcionadores de estrutura juntamente com os precursores moleculares, podendo-se considerar que esse processo possui um protocolo de síntese mais simples. Uma classe interessante de materiais organizados são os PMO's (*Periodic Mesoporous Organosilicas*), os quais são sintetizados usando-se reagentes bisililados como precursores do componente orgânico, na presença ou não de precursores inorgânicos como TEOS. Esse tipo de material apresenta o componente orgânico dentro das paredes dos poros¹³.

Dentre os diversos materiais bisililados utilizados como precursores moleculares para síntese de PMO's¹³, os derivados da 4,4-bipiridina têm apresentado interesse, pois os mesmos apresentam comportamento redox, podendo atuar como receptores de elétrons. Outra propriedade interessante é a possibilidade de formarem complexos e agirem como transferidores de carga. Além disso, alguns materiais possuem propriedades de fluorescência^{9,19}. Garcia e colaboradores²⁰ sintetizaram um material a base de sílica que contém o grupo 4,4-bipiridínio nas paredes dos poros, obtendo materiais com estrutura hexagonal ordenada com até 15% de material orgânico incorporado. Posteriormente esse material foi utilizado na avaliação fotocatalítica de hidrogênio²¹.

Assim, o presente trabalho descreve a obtenção de dois tipos de organosílicas ordenadas. O primeiro, a partir do método *grafting*, onde o grupo 3-mercaptopropil foi ligado covalentemente à superfície dos poros de uma sílica SBA-15 previamente sintetizada, onde a sua capacidade de adsorção química de paládio foi avaliada. O segundo, obtido pelo método de co-condensação. Nesse caso, o organosilano precursor do componente orgânico que contém o grupo 4,4-bipiridínio foi introduzido durante o processo da síntese da sílica do tipo SBA. Foram variadas as proporções dos componentes orgânico e inorgânico e avaliadas as propriedades texturais, bem como o ordenamento dos poros.

OBJETIVOS



2. OBJETIVO GERAL

Desenvolver materiais à base de sílica com arranjo ordenado de poros hexagonais, contendo grupos orgânicos de interesse, obtidos pelos métodos de *grafting* e co-condensação.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos deste trabalho foram divididos em duas partes:

Parte 01

- a) Sintetizar uma sílica mesoporosa com arranjo ordenado de poros do tipo SBA-15;
- b) Modificar a superfície da sílica com o organosilano 3-mercaptopropiltrimetoxisilano;
- c) Realizar a ancoragem de paládio;
- d) Avaliar a máxima concentração de paládio adsorvida pelo material;
- e) Caracterizar os materiais desenvolvidos.

Parte 02

- a) Sintetizar uma sílica mesoporosa com arranjo ordenado de poros do tipo SBA-15 contendo o grupamento 4,4-bipiridínio via método de co-condensação;
- b) Avaliar as alterações texturais e estruturais causadas pela presença do grupo orgânico iônico;
- c) Caracterizar os materiais desenvolvidos.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA



3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 MATERIAIS POROSOS A BASE DE SÍLICA

Com relação ao diâmetro de poros, os materiais porosos podem ser divididos em três categorias: microporos (poros < 2 nm), mesoporos (poros entre 2 e 50 nm) e macroporos (poros > 50 nm)²². Além da diferença nos seus diâmetros de poros, podem ser encontrados materiais com diferentes morfologias e ordenamento dos poros, sendo encontrados materiais com arranjo irregular de poros²³ e materiais com arranjo uniforme de poros^{1,4}.

A busca por novos materiais com propriedades inovadoras, bem como o aperfeiçoamento constante dos materiais já conhecidos, é um dos princípios norteadores da atual ciência de materiais²³. Nessa contextualização, os materiais nanométricos, que apresentam propriedades físico-químicas diferentes das tradicionais devido aos seus domínios reduzidos, vêm chamando a atenção^{23,24}. Materiais nanométricos são aqueles que por definição, apresentam pelo menos uma das dimensões com comprimento menor que 100 nm²⁵.

A obtenção de materiais porosos a base de sílica tem sido amplamente estudada, devido ao fato de apresentarem cinética lenta nas reações de gelificação, abrindo a possibilidade de arquitetar as propriedades finais do material, além de possuírem reatividade baixa em relação à quelantes presentes no sistema, ou em processos de oxiredução, quando comparadas a materiais contendo zircônio, titânio ou alumínio²³. Outras propriedades importantes são resistência mecânica e térmica²⁴, além de transparência na região do visível, podendo-se incorporar grupos cromóforos a sua superfície²⁶, utilizando os mesmos como dispositivos ópticos²⁷.

A rede inorgânica de sílica formada é composta por grupos siloxanos (Si-O-Si) e grupos silanóis (Si-OH) na superfície, sendo que esses podem estar ligados em ponte, a moléculas de água ou livres, e os mesmos responsáveis por algumas propriedades, tais como polaridade e reatividade química²⁸.

3.2 SÍLICAS MESOPOROSAS COM ARRANJO DE POROS ORDENADO

Em 1992, cientistas da *Mobil Oil Research* sintetizaram uma nova classe de materiais mesoporosos a base de sílica, utilizando um surfactante catiônico de cadeia longa como agente direcionador de estrutura, na presença de uma fonte de sílica, em condições básicas. Essa classe de materiais é conhecida como M41S¹, sendo possível obter materiais com diferentes mesoestruturas dependendo das condições experimentais, tais como as espécies MCM-48, com estrutura cúbica, MCM-50, com estrutura lamelar e o material mais estudado, o MCM-41 com estrutura hexagonal, como pode ser visualizado na Figura 1^{1,13,29}.

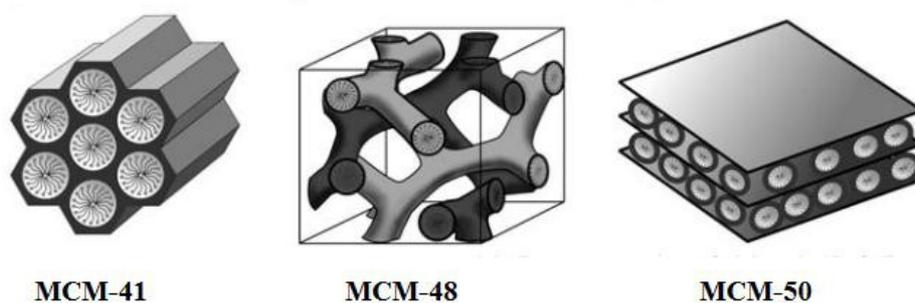


Figura - Materiais mesoporosos da família M41S¹³.

A síntese do MCM-41 é realizada usando o surfactante do tipo alquiltrimetilamônio e como fonte de sílica um alcóxido de silício, em condições básicas, na faixa de temperatura entre 50 e 100°C. Após a retirada do surfactante, o mesmo deixa sua imagem impressa na estrutura, gerando materiais com áreas superficiais que giram em torno de 1000 a 1200 m², com distribuição unimodal de poros e diâmetro entre 1,5 a 10 nm^{1,13,30}.

As sílicas mesoporosas com arranjo ordenado de poros são obtidas através do uso de agentes direcionadores de estrutura (SDA, do inglês *Structure Directing Agent*), os quais são responsáveis por arquitetar a matriz inorgânica. Como SDA podem ser utilizados surfactantes iônicos (catiônicos ou aniônicos) ou neutros (copolímeros, dendrímeros ou biomoléculas)¹³. Os surfactantes iônicos são caracterizados por serem anfifílicos, ou seja, apresentam domínios hidrofóbicos e domínios hidrofílicos em sua estrutura³¹. Em baixas concentrações, esses surfactantes não interagem; entretanto, à medida que a concentração aumenta, as moléculas tendem a encontrar uma formação mais estável, buscando um equilíbrio entre as forças atrativas e repulsivas, se organizando na forma de micelas³. À medida que a concentração aumenta, as micelas começam a se organizar na forma de cristais líquidos liotrópicos, como representado na Figura 2, sendo que as condições experimentais do meio ditarão a estrutura a ser formada^{3,13}.

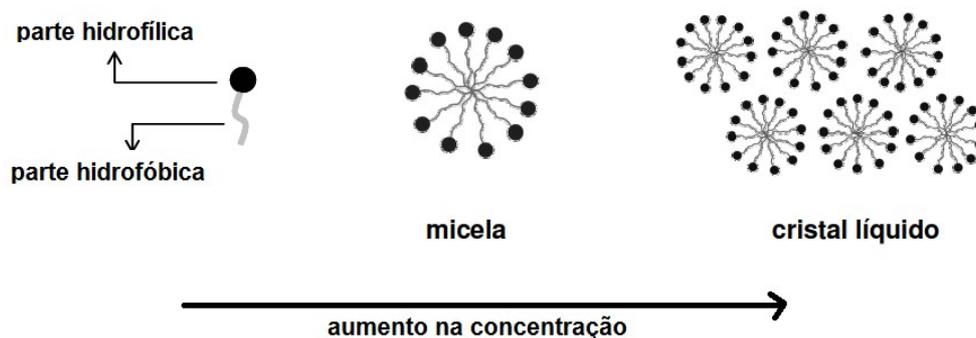


Figura - Modelo de formação das mesofases de cristal líquido pelo aumento na concentração de surfactante²⁴

Em contrapartida, os surfactantes neutros conseguem se rearranjar na forma micelar, quando imersos em solventes seletivos, ou seja, que são semelhantes a uma parte do surfactante (partes polar ou apolar)¹³. O uso de co-solventes orgânicos, a alteração do tamanho da cadeia do SDA ou a mudança na razão molar dos reagentes são maneiras utilizadas para arquitetar o tamanho de poros desses materiais, através do aumento do volume hidrofóbico da micela^{1,3,4}.

3.3 MECANISMOS DE FORMAÇÃO

A formação desses materiais é explicada através de duas maneiras distintas. A primeira, proposta pelos pesquisadores da Mobil, é o mecanismo via direcionamento por cristal líquido - LCT (*Liquid Crystal Templating*), onde a concentração do surfactante é tão alta, que sob determinadas condições, a fase liotrópica cristal-líquido é formada sem a presença da fonte de sílica¹. Por outro lado, a formação dessas fases a baixas concentrações também é possível, através de uma auto-cooperação entre o SDA e a fonte de sílica¹³. As duas propostas para a formação desses materiais são representadas na Figura 3.

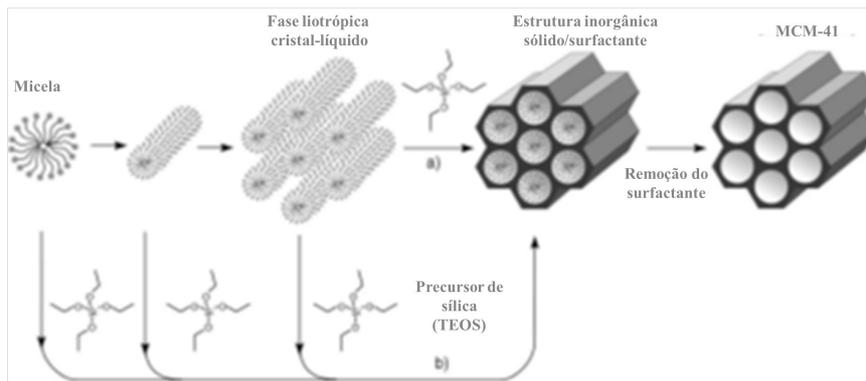


Figura - Mecanismos de formação propostos para as sílicas mesoporosas com arranjo hexagonal de poros¹³

Independente da rota utilizada para explicar a formação desses materiais, uma interação efetiva entre a superfície da sílica e o SDA é uma condição fundamental na síntese desses materiais^{3,13}. A Figura 04 apresenta os tipos de interação, propostos por Huo e colaboradores³² que podem ocorrer entre o componente inorgânico e os surfactantes.

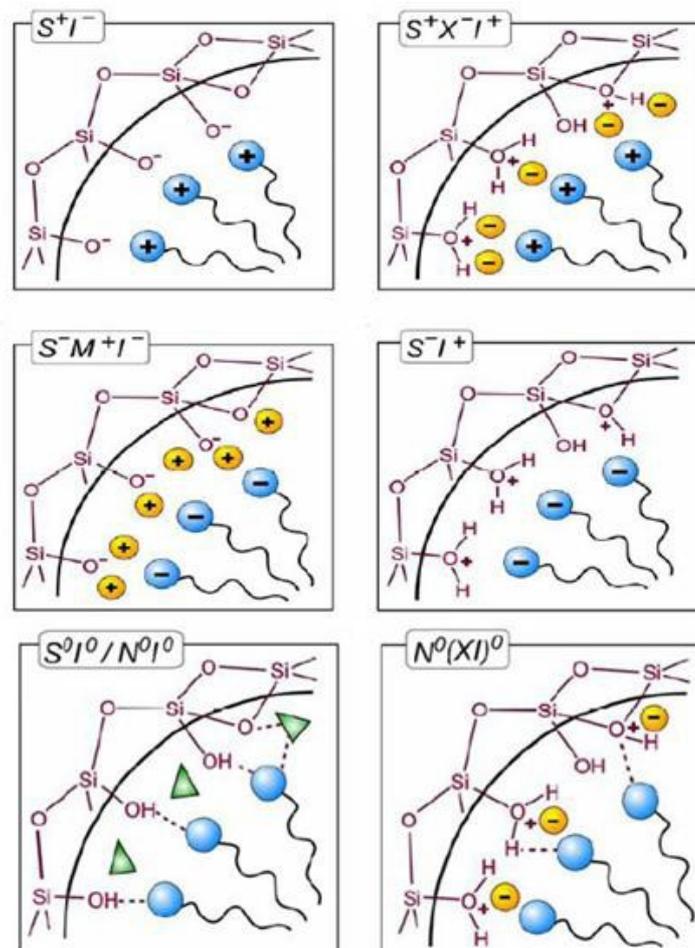


Figura - Representação ilustrativa das possíveis interações entre a superfície da sílica e o SDA^{13,32}

Quando surfactantes iônicos são utilizados, a reação pode ocorrer tanto em condições ácidas como básicas, através de duas rotas diretas e duas rotas indiretas. As interações nas reações usando esse tipo de surfactante são do tipo eletrostática³².

Para surfactantes catiônicos (S^+), em condições básicas, a reação ocorre através da rota S^+I^- , enquanto que em meio ácido, é necessário que a reação ocorra abaixo do ponto isoelétrico da sílica ($pH < 2$), onde as sílicas estão carregadas positivamente. Para produzir uma interação entre a sílica positiva e o surfactante catiônico, é necessário a presença de um grupo mediador (X^-), que usualmente é um halogênio, sendo que a reação ocorre através da rota indireta $S^+X^-I^+$. Para surfactantes aniônicos (S^-), em meio básico é necessário à presença de um mediador do tipo M^+ (geralmente Na^+ ou K^+), que faz a ponte entre a superfície aniônica da sílica e o surfactante, através da rota indireta $S^-M^+I^-$. Por outro lado, em meio ácido, a interação acontece de maneira direta pela rota S^-I^+ .

Para surfactantes neutros, o principal tipo de interação entre a superfície de sílica e o SDA se dá através de ligações de hidrogênio (linha pontilhada). Em meio básico, a rota é direta (S^0I^0/N^0I^0) e os triângulos representados na Figura 4 são moléculas de água, enquanto que em meio ácido, um mediador é utilizado, e o material é obtido pela rota $N^0(XI^0)$ ^{13,31}.

3.4 SANTA BÁRBARA AMORPHOUS (SBA-15)

Em 1998, pesquisadores da Universidade de Santa Bárbara, nos Estados Unidos, sintetizaram a família de sílicas mesoporosas conhecidas como SBA. Desses materiais, o mais estudado é o material que contém estrutura hexagonal de poros, o SBA-15, o qual é sintetizado utilizando um copolímero como agente direcionador de estrutura, em condições ácidas e baixas temperaturas. A formação de estrutura hexagonal é obtida após a calcinação do SDA, sendo obtidos materiais com poros entre 2 e 12 nm, com áreas superficiais entre 600 e 1000 $m^2 g^{-1}$. O copolímero utilizado é o Pluronic-123 (P-123), 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 $PEO_{20}PPO_{70}PEO_{20}$ e fórmula estrutural representada abaixo^{4,5}:

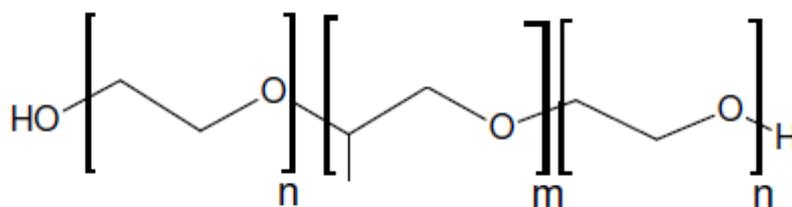


Figura - Estrutura do copolímero Pluronic-123²⁴

O SBA-15 possui paredes de poros com espessura entre 3 e 6 nm, o que lhe confere maior estabilidade térmica, quando comparado ao MCM-41, o qual possui paredes entre 0,5 e 1,5 nm³³.

O SBA-15 é um exemplo de material obtido pela rota N⁰(XI)⁰, como demonstrado na Figura 4. O ácido clorídrico utilizado como solvente é bastante útil, pois ajuda na solubilização do surfactante, além de fornecer um mediador Cl⁻ e reduzir o pH da solução abaixo do ponto isoelétrico da sílica^{4,5}.

3.5 ORGANOSÍLICAS ORDENADAS

Por apresentarem elevada área superficial e volume de poros, bem como alta estabilidade térmica, resistência mecânica, inércia química e transparência na região do visível da sílica, esses materiais vêm sendo extensamente utilizados como suportes para outras moléculas. Devido à presença de poros hexagonais distribuídos unimodalmente em canais isolados de longo alcance, são ótimos ‘hospedeiros’ de moléculas, pois é possível dispersar de maneira eficiente a molécula hóspede dentro de seus canais³⁰. Por isso, podem ser utilizados como suportes de catalisadores, aumentando sua eficiência catalítica⁶⁻⁸, como materiais adsorventes^{9,10}, suporte para sensores¹¹, na liberação controlada de medicamentos³⁴ e até mesmo como fase estacionária em cromatografia¹².

Uma maneira de aumentar a gama de aplicações das sílicas com arranjo ordenado de poros é através da incorporação de grupos orgânicos de interesse a esses materiais. O grande interesse na obtenção de organosílicas se dá pelo fato de que o material obtido alia as propriedades dos grupos orgânicos de interesse com a alta estabilidade de uma sílica contendo alta área superficial e arranjo ordenado de poros¹³. Materiais confinados em escalas

nanométricas apresentam propriedades distintas, abrindo caminho para novas aplicações que dependem da interação substrato-superfície. Os materiais contendo arranjo de poros ordenados se apresentam como suportes interessantes, pois podem ser sintetizados facilmente e fornecem poros organizados acessíveis ao substrato³.

A obtenção de organosílicas pode ser realizada de duas maneiras distintas. A primeira via subsequente modificação da matriz inorgânica com um precursor organosilano, conhecida como *grafting* e a segunda através da reação simultânea do SDA, da fonte de sílica e do precursor organosilano em um mesmo ambiente reacional, conhecida como co-condensação. No segundo método são obtidos os materiais conhecidos como híbridos orgânico-inorgânicos. Esses materiais contêm interface covalente entre os componentes orgânico e inorgânico (híbridos de classe II) e geralmente apresentam propriedades distintas dos seus componentes individuais^{13,14}.

3.6 GRAFTING

O método *grafting* é o mais difundido na literatura³⁵. A incorporação do grupo orgânico se dá após a retirada do SDA, através da formação de uma ligação covalente entre o organosilano e os grupos silanóis livres na superfície do substrato inorgânico^{13,14}.

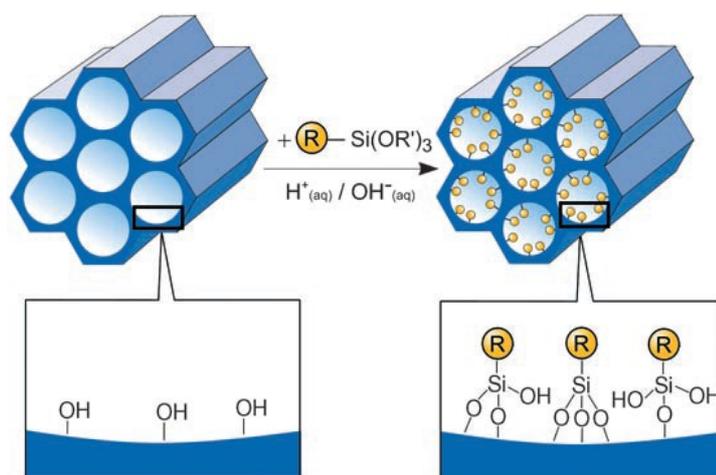


Figura - Esquema representativo da organofuncionalização através do método de *grafting*¹³

Sua principal vantagem refere-se à alta taxa de incorporação do conteúdo orgânico, sem alterar as propriedades texturais e estruturais do material de partida, apenas diminuindo a

área e o volume de poros. Porém, se o organosilano reagir com um silanol na entrada do poro, pode causar fechamento de poro, gerando uma distribuição não homogênea. Outra desvantagem desse método é a dificuldade de difusão do material orgânico dentro dos poros¹³.

A presença de organosilanos ligados covalentemente a superfície do suporte de sílica permite reações localizadas dentro de superfícies sólidas estáveis⁹. Sílicas com arranjo ordenado de poros contendo grupos orgânicos tais como, propilamina, propiltiol e vinil emergem como importantes hóspedes para nanopartículas metálicas e semicondutoras. Geralmente, organosilanos contendo grupos polares como $-SH$ ou NH_2 são utilizados para prevenir a aglomeração de nanopartículas³⁶.

Organosílicas contendo mercaptanas funcionam como ancoradores de metais com alta polarizabilidade, devido a presença do átomo de enxofre, que é um elemento também polarizável que tende a coordenar com metais como platina e paládio³⁷.

3.7 SÍLICAS ORDENADAS COMO SUPORTE PARA NANOPARTÍCULAS

Por apresentarem canais isolados com arranjo hexagonal de poros, as sílicas do tipo SBA-15 são excelentes candidatos para servirem como suporte de nanopartículas, tanto na inclusão de nanopartículas já preparadas quanto no controle de crescimento de partículas metálicas, sendo que o tamanho final da nanopartícula é controlado pelo tamanho do poro do material³⁸. A incorporação de nanopartículas em suportes de sílica vem sendo amplamente investigada devido à alta estabilidade e resistência a mudanças químicas desses suportes, podendo ser utilizados em condições severas³⁶. Porém, devido à dificuldade de difusão para dentro dos poros, as nanopartículas encontram-se dispersas de maneira não homogênea dentro do suporte²⁴.

Para contornar esse problema, o uso de organosílicas pode ser interessante. Guari e colaboradores³⁸ descreveram uma metodologia para controle do crescimento de nanopartículas através da complexação do precursor metálico em torno dos organosilanos dentro dos mesoporos da sílica, desta maneira prevenindo a aglomeração de nanopartículas fora dos poros³⁹. Os grupos orgânicos interagem covalentemente com as nanopartículas, servindo de âncora para o precursor metálico, para sua subsequente redução química. Além do mais, esse método não requer aquecimento, o que pode causar mudanças estruturais e morfológicas nas nanopartículas³⁵, essa metodologia pode ser visualizada na Figura 07.

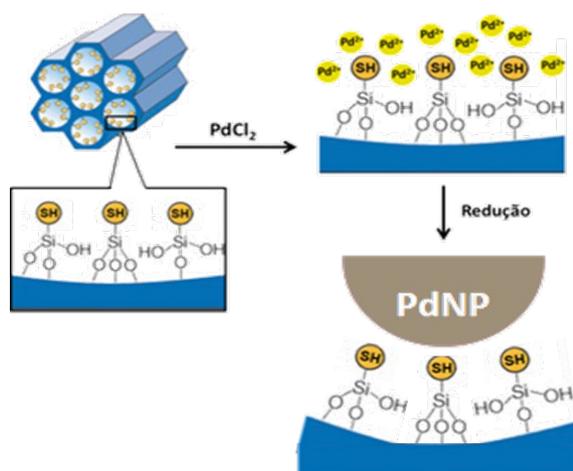


Figura - Esquema representativo de formação de nanopartículas metálicas através da ancoragem do precursor metálico ao organossilano ligados covalentemente na superfície do suporte^{13,24}

3.8 CO-CONDENSAÇÃO

A outra rota para obtenção de organosílicas é através da co-condensação (síntese one-pot). A síntese acontece pela condensação de um alcóxido de silício com um organossilano do tipo $(R'O)_3SiR$, onde R' é geralmente metil, etil ou isopropil e R é o componente orgânico de interesse, na presença de um agente direcionador de estrutura, gerando um material com o componente orgânico ligado covalentemente nas paredes dos poros. Usando SDA e rotas conhecidas para síntese de sílicas puras, obtém-se organosílicas contendo os grupos funcionais projetados dentro dos poros, como está representado na Figura 08¹³:

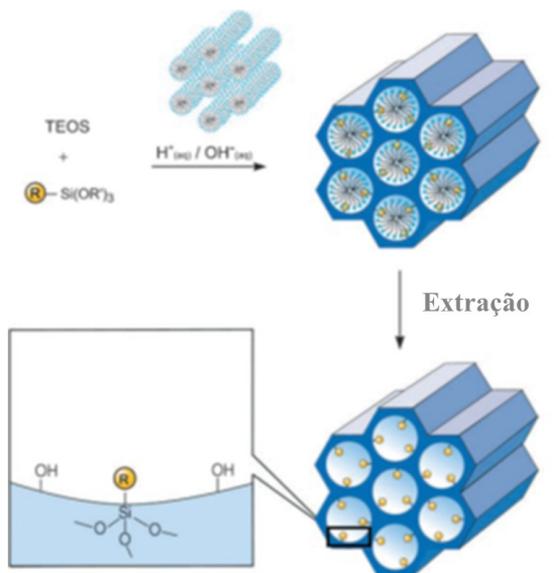


Figura - Esquema representativo da obtenção de híbridos organo-inorgânicos através do método de co-condensação¹³

Essa rota apresenta um protocolo de síntese mais simples que o *grafting* e uma vez que os componentes orgânicos fazem parte da matriz de sílica, o fechamento de poros não é um problema, além de apresentarem distribuição homogênea do grupo orgânico na matriz. Porém, devido às interações entre os precursores, uma diminuição da organização mesoscópica e das propriedades texturais ocorre com o aumento da quantidade de conteúdo orgânico. Consequentemente, o conteúdo orgânico em sílicas ordenadas não costuma exceder 40%¹³, sendo que a proporção depende da aplicação ao qual o material será submetido⁴⁰⁻⁴³. Em geral, a proporção de grupos orgânicos incorporada é menor do que a proporção adicionada, devido à possibilidade de homocondensação entre o precursor orgânico, causada pela diferença nas taxas de hidrólise e condensação dos precursores. Além da necessidade de remover o surfactante via extração, pois a calcinação pode destruir o material orgânico. Materiais mesoporosos obtidos por síntese direta podem apresentar interessantes propriedades catalíticas e adsorptivas¹³.

3.9 PMO'S

Os PMO's (do inglês, *Periodic Mesoporous Organosilica*) foram sintetizados pela primeira vez no ano de 1999³⁹⁻⁴¹, por três grupos distintos, e são caracterizados pela

incorporação de precursores orgânicos na forma de ponte $[(RO)_3Si-R'-Si(OR)_3]$ dentro das paredes dos poros, através do uso de precursores bisililados, onde R' é o componente orgânico de interesse¹³, sendo obtidos pelo método de co-condensação.

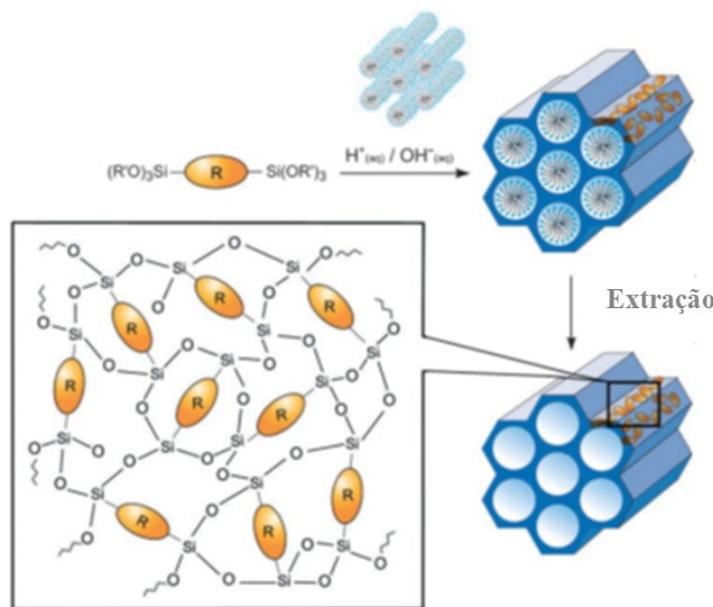


Figura - Esquema representativo para a obtenção de PMO's¹³

Podem ser obtidos PMO's puros e parciais. Puros, quando apenas o SDA e o material bisililado são adicionados ao ambiente reacional, e parciais, quando um alcóxido de silício é adicionado ao sistema para auxiliar na auto-organização do agente direcionador de estrutura¹³.

Como são obtidos pelo método de co-condensação, podem vir a apresentar estrutura mesoscópica menos definida. Porém, uma característica importante desses materiais é que sua polaridade, ou seja, sua hidrofiliicidade e hidrofobicidade podem ser alteradas pela escolha do componente orgânico, aumentando sua habilidade de adsorver outros materiais de maneira controlada¹³. Sem contar que podem ser utilizados precursores orgânicos quirais, os quais podem ser utilizados em cromatografia enantioseletiva^{47,48}, além da catálise heterogênea⁴⁹.

3.10 MATERIAIS BISILILADOS

Os materiais bisililados são organosilanos que contêm o grupo orgânico ligado em ponte aos silícios. Esses materiais são a fonte de componente orgânico utilizado na síntese dos PMO's. Os mais utilizados são os materiais bisililados neutros, entretanto há relatos do uso de

materiais bisililados iônicos¹³. Os materiais bisililados iônicos podem ser obtidos a partir da reação de aminas terciárias ou aromáticas de interesse com organosilanos comerciais contendo grupo haleto de alquila, através de substituição nucleofílica bimolecular²⁰, como está representado na Figura 10. Através desse método, é possível a obtenção de precursores orgânicos que contenham grupos orgânicos carregados na forma de ponte.

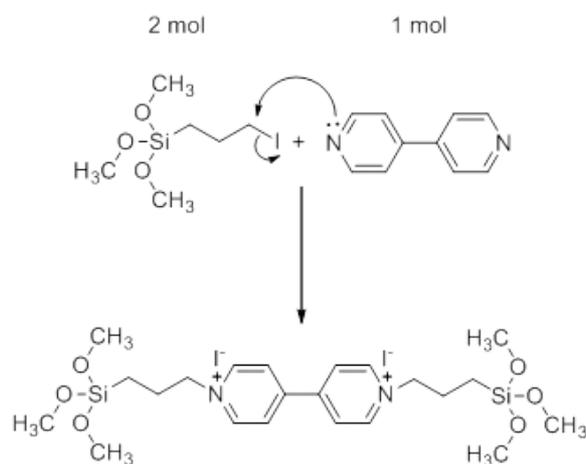


Figura - Esquema representativo da síntese de materiais bisililados

Materiais bisililados iônicos são interessantes, pois são comumente solúveis em solventes com elevada constante dielétrica e apresentam grupos silanóis livres, que possibilitam sua deposição em superfícies inorgânicas^{45,46}, sendo que também podem ser utilizados como trocadores iônicos⁴⁷.

Materiais derivados da 4,4-bipiridina vêm apresentando considerável interesse devido a sua habilidade de existir em três estados de oxidação bem característicos: cátion bivalente (a), cátion radicalar (b) e a forma neutra (c)^{9,19}, como está representado na Figura 11.

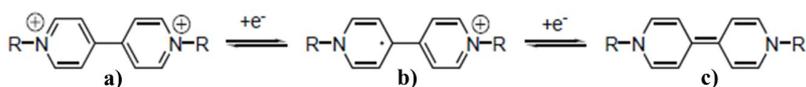


Figura - Representação das possibilidades de estado de oxidação de compostos derivados da 4,4-bipiridina¹⁹

A disponibilidade desses estados de oxidação distintos confere um importante papel no uso desses derivados, podendo atuar como receptores de elétrons como indicador redox em sistemas biológicos, sensores eletroquímicos e até mesmo em atividade herbicida¹⁹. Em solventes orgânicos os pares redox são reversíveis, porém devido a presença do estado neutro, é parcialmente insolúvel em água¹⁹. Outras propriedades interessantes são a possibilidade de formarem complexos e agirem como transferidores de carga e apresentarem fluorescência^{9,19}.

É possível obter um precursor orgânico contendo 4,4-bipiridina na forma de ponte, a partir da reação de 3-iodopropiltrimetoxissilano com 4,4-bipiridina²⁰. O produto dessa reação é apresentado na Figura 12.

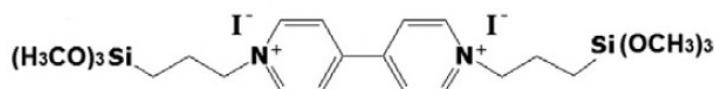


Figura - Representação do precursor orgânico bisililado contendo o grupo 4,4-bipiridina (SiBiPyI₂)⁹

Uma organosílica contendo o grupo orgânico 4,4-bipiridínio em suas paredes de poros foi primeiramente sintetizada por Garcia e colaboradores no ano de 2001²⁰. Em seu trabalho, os autores utilizaram a rota de síntese do MCM-41 para obtenção do PMO, como representado na Figura 13.

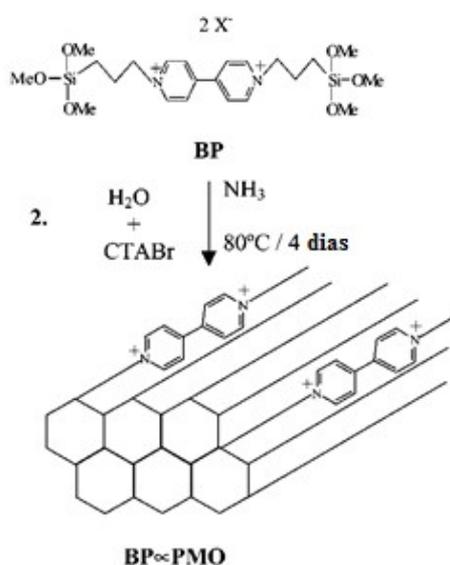


Figura - Esquema representativo da formação de um PMO contendo o grupo orgânico bisililado 4,4-bipiridínio em suas paredes²⁰

Na referência acima, um PMO parcial foi sintetizado, sendo que a quantidade máxima de componente orgânico adicionado, sem alteração das propriedades estruturais e texturais foi de 15%. Posteriormente, Inagaki e colaboradores²¹ usaram esse material na avaliação fotocatalítica de hidrogênio.

Sílicas mesoporosas ordenadas, do tipo SBA-15, organofuncionalizadas com o grupo 4,4-bipiridínio através do método *grafting* também foram utilizadas na adsorção de poluentes⁹ e como agentes estabilizadores de nanopartículas⁴⁸. Entretanto, não há relatos de PMO's sintetizados pela rota do SBA-15, contendo esse mesmo grupo catiônico, o 4,4-bipiridínio.

Assim, o presente trabalho visou a obtenção de uma organosilica do tipo SBA-15 contendo o grupo 4,4-bipiridínio inserido na parede, através do método de co-condensação, avaliando as alterações estruturais e texturais causadas com o aumento na quantidade do componente orgânico.

PARTE EXPERIMENTAL



4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 REAGENTES

Tabela 01: Reagentes utilizados neste trabalho:

Parte 01		
Reagente	Procedência	Pureza
Ortosilicato de tetraetila (TEOS)	Aldrich	98%
Pluronic® P-123	Aldrich	-
Ácido Clorídrico	Merck	37%
3-mercaptopropil-trimetoxisilano (MPTMS)	Merck	98%
Tolueno	Merck	P.A.
Etanol	Merck	P.A.
Éter etílico	Quimex	98%
Cloreto de paládio	Aldrich	99%
Parte 02		
4,4-bipiridina	Aldrich	99%
3-iodopropil-trimetoxisilano	Aldrich	95%
Hexano	Merck	96%
Acetona	Merck	99,8%
Acetonitrila	Merck	99,5%

Os reagentes foram utilizados sem purificação prévia.

4.2 SÍNTESE DOS MATERIAIS

4.2.1 Parte 01

4.2.1.1 Síntese das Sílicas Mesoporosas Ordenadas (SBA-15)

A síntese de SBA-15 foi feita seguindo-se procedimentos já descritos na literatura^{4,5}. Para tanto, 2,0 g do copolímero Pluronic®-123, foram dissolvidos em 75,0 mL de ácido clorídrico 1,6 mol L⁻¹. O sistema permaneceu em banho de óleo à temperatura de 40°C, sob refluxo e agitação magnética. Após total dissolução do surfactante, 4,6 mL de TEOS foram adicionados lentamente ao sistema. O sistema então foi mantido por mais 24 horas sob as mesmas condições. Após, a mistura foi transferida para um recipiente de teflon com capacidade máxima de 100 mL. O copo foi fechado, inserido em uma autoclave de aço e submetido a tratamento hidrotérmico em estufa a 100 °C por mais 24 h. O sólido branco

obtido foi lavado e filtrado com 2 L de água destilada e após seco em estufa a 80°C por 4 horas. Finalmente, o material foi calcinado a 550°C por 6 horas, para retirada do surfactante. A rota de síntese do SBA-15 está representada na Figura 14.

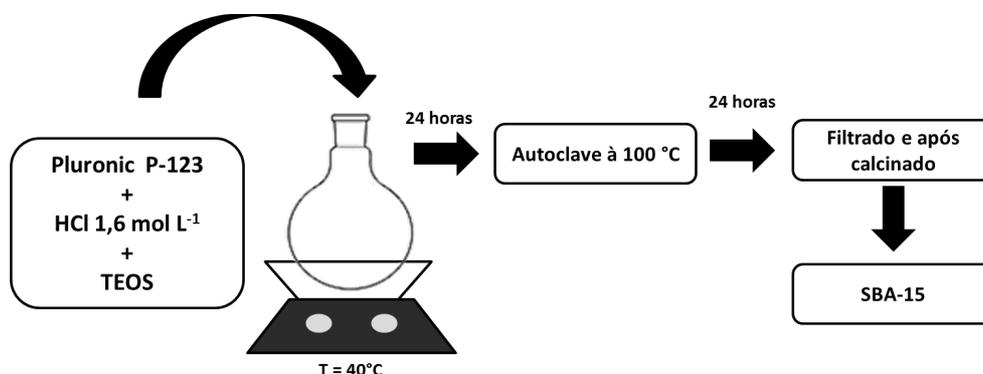


Figura - Representação da rota de síntese da matriz inorgânica SBA-15

4.2.1.2 Organofuncionalização

Inicialmente procedeu-se a ativação da sílica através do aquecimento sob vácuo de 1,0 g do SBA-15 à temperatura de 140°C durante 6 horas. Após, adicionou-se 80 mL de tolueno e o frasco contendo a mistura foi colocado sob atmosfera de argônio. Em seguida, adicionou-se 0,374 mL (correspondente a 2,0 mmol/g de SBA-15) de MPTMS. O sistema foi mantido sob agitação magnética e refluxo durante 24 horas. Após, o material foi lavado com tolueno, etanol, água e éter etílico. A mistura ficou sob repouso em temperatura ambiente para evaporação do éter. O sólido branco obtido foi seco em estufa a 80°C por 4 horas e esse foi denominado como SBA-15/SH. A metodologia utilizada para organofuncionalização da matriz SBA-15 com o grupo mercapto está representada na Figura 15.

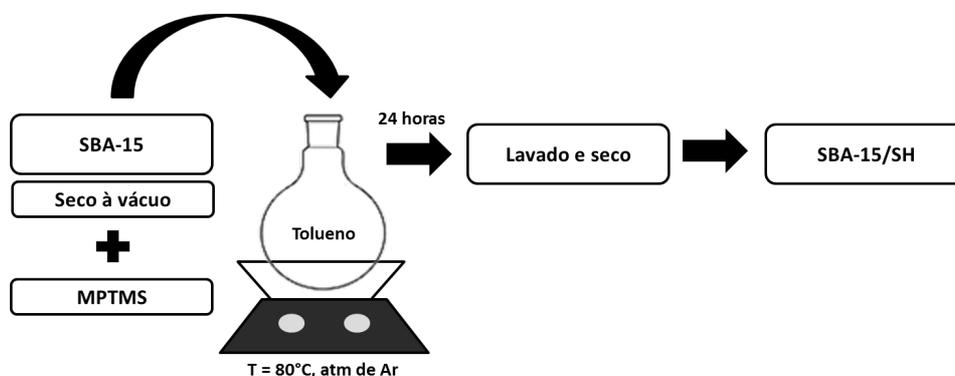


Figura - Representação da metodologia utilizada na organofuncionalização do SBA-15 com mecaptopropil

4.2.1.3 Imobilização de Paládio

A avaliação da concentração máxima de paládio adsorvida pelo material organofuncionalizado foi determinada através da construção de isotermas de adsorção. Primeiramente, foi determinada a cinética da reação. Para tanto, em 7 cápsulas de agitação foram adicionados 60 mg do material SBA-15/SH. De uma solução estoque $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de PdCl_2 , foram retirados 12 mL, e adicionados a um balão de 25 mL, completando o volume com água destilada ($C_f = 2,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$). A seguir, adicionou-se a solução de PdCl_2 nas cápsulas de agitação. As cápsulas ficaram sob agitação durante 5, 15, 30, 60, 120, 180 e 240 minutos. Após os respectivos tempos, o sobrenadante foi retirado, e analisou-se a concentração de Pd na solução via espectroscopia de absorção atômica com atomização em chama, determinando o tempo de adsorção necessário para adsorção máxima de paládio pelo material. A metodologia aplicada na avaliação cinética está representada na Figura 16.

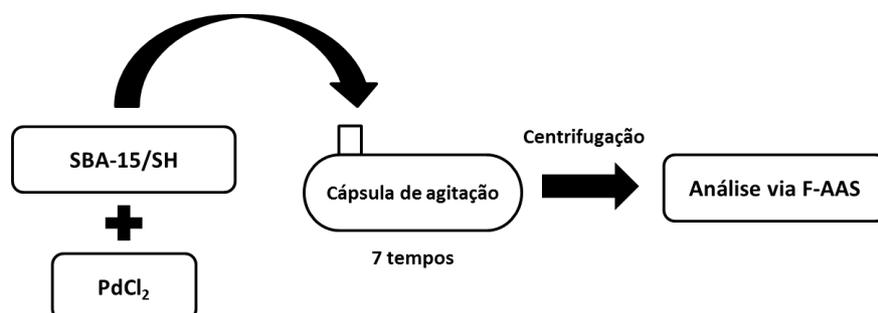


Figura - Representação da metodologia aplicada na avaliação cinética de adsorção de Pd(II) pelo material SBA-15/SH

Após a avaliação cinética da adsorção, oito concentrações diferentes de PdCl_2 foram adicionadas aos frascos, sob agitação durante o tempo determinado cineticamente. Retirou-se o sobrenadante do frasco e analisou-se a concentração de paládio. Com isso, isotermas de adsorção ($C_{eq} \times N$) foram construídas a fim de determinar a máxima adsorção de Pd pelo material, onde C_{eq} é a concentração de equilíbrio encontrada no sobrenadante e N é a quantidade adsorvida em mol por grama de material. O material resultante foi recuperado via centrifugação e seco sob vácuo por 2 horas e denominado SBA-15/SH/Pd. A metodologia utilizada para construção das isotermas de adsorção de Pd(II) pelo material SBA-15/SH está representada na Figura 17.

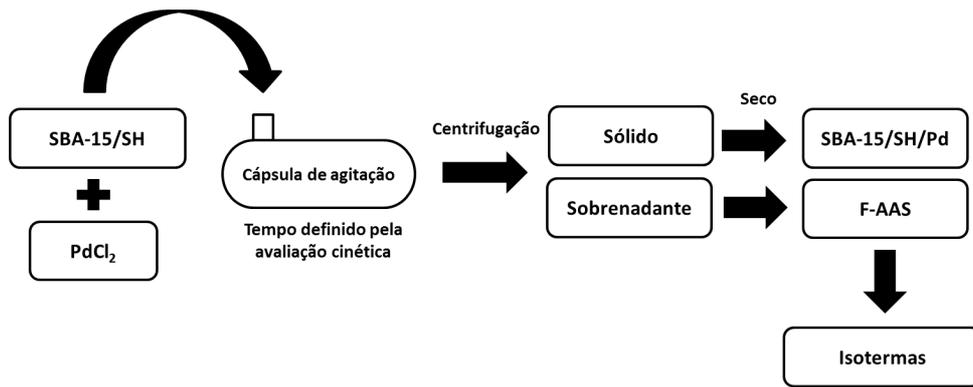


Figura - Representação da metodologia utilizada para construção das isotermas de adsorção de Pd(II) pelo material SBA-15/SH

4.2.2 Parte 02

4.2.2.1 Síntese do precursor orgânico (SiBipyI₂)

O precursor bisililado foi sintetizado de acordo com a literatura^{20,21}. Para tanto, 1,63 g de 4,4-bipiridina foram adicionados a um balão em atmosfera inerte. Após o material foi dissolvido em 50 mL de acetonitrila. Por fim, foram adicionados 4 mL de iodopropil-trimetoxissilano. O material ficou sob refluxo a temperatura ambiente por 48 horas. Após, a temperatura foi lentamente aumentada até 83°C, permanecendo 24 h em refluxo. O material foi lavado com tolueno, centrifugado, e seco sob vácuo a temperatura ambiente por 2 horas. A metodologia utilizada na obtenção do precursor orgânico está representada na Figura 18.

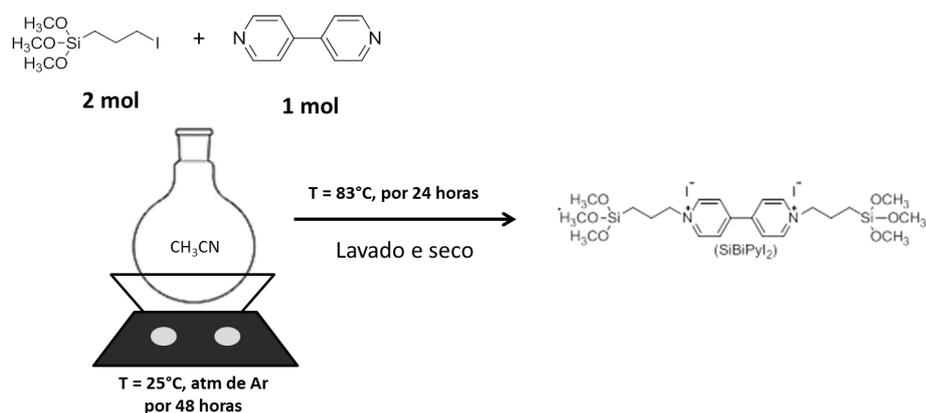


Figura - Representação da metodologia utilizada na obtenção do precursor orgânico SiBipyI₂

4.2.2.2 Síntese do PMO contendo SiBipyI₂(PMO/bipy)

A síntese do PMO/bipy foi baseada em trabalhos já reportados na literatura^{5,20}. Para tanto, 2,0 g de Pluronic[®]-123 foram dissolvidos em 75,0 mL de HCl 1,6 mol L⁻¹. Após a dissolução do P-123, adicionou-se 4,6 mL de TEOS e o precursor orgânico SiBipyI₂. O material ficou 24 horas sob refluxo e agitação magnética a 40°C. Após, a mistura foi transferida para um recipiente de teflon com capacidade máxima de 100 mL. O copo foi fechado, inserido em uma autoclave de aço e submetido a tratamento hidrotérmico em estufa a 100 °C por mais 24 h. O sólido laranja resultante foi lavado com 2 L de água destilada, e

filtrado sob vácuo e seco em estufa a 80°C por 4 horas. O surfactante foi removido em 3 etapas:

Primeira etapa: adicionou-se em um balão de vidro aproximadamente 1,0 g do precipitado laranja, 0,5 mL de ácido clorídrico concentrado (36%) e 30,0 mL de etanol, mantendo o sistema por 3 h, à temperatura de 50 °C e com agitação manual a cada 20 minutos.

Segunda etapa: O sobrenadante da primeira etapa foi separado da mistura por decantação. Ao sólido restante no balão, adicionou-se 30,0 mL de etanol, 30,0 mL de hexano e 2,5 mL de HCl (36%). O sistema foi mantido novamente por mais 21h, à temperatura de 50 °C e sem agitação magnética.

Terceira etapa: Retirou-se o sobrenadante da mistura e 60 mL de acetona P.A. foram adicionados. Aplicou-se ultrassom com temperatura de 45°C por 3 vezes durante 30 minutos, retirando-se o sobrenadante ao final de cada banho. Por fim, o material foi seco a vácuo. O sólido final foi designado como SiBipyI₂

Foram sintetizadas quatro amostras de PMO's variando-se a quantidade de precursor SiBipyI₂ adicionado. As quantidades usadas foram 2,5%, 5%, 7,5% e 10% em mol. Uma amostra sem a presença do precursor orgânico foi sintetizada a fim de ser utilizada como referência. Nessa amostra, a remoção do surfactante se deu via extração. A metodologia utilizada na obtenção dos PMO's contendo o grupo orgânico 4,4-bipiridínio está representada na Figura 19.

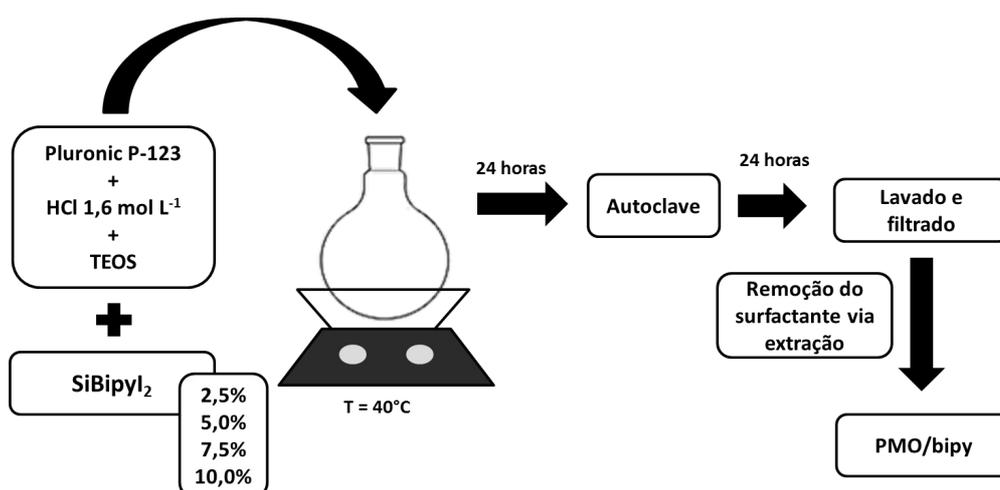


Figura - Representação da metodologia utilizada na obtenção dos PMO's contendo o grupo 4,4-bipiridínio

4.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

4.3.1 Difração de Raios X (XRD)

As análises de difração de raios X das amostras em pó foram realizadas em um difratômetro modelo D500 da Siemens, usando radiação Cu-K α ($\lambda = 0,15418$ nm), proveniente de um tubo de raios X, com ângulo de incidência inicial de 0,2 e final de 10, e incremento de 0,02.

4.3.2 Isotermas de Adsorção e Dessorção de N₂

As isotermas de adsorção e dessorção de N₂ das amostras em pó, previamente aquecidas sob vácuo a 120°C por 10 h, foram obtidas na temperatura de ebulição do N₂ em um equipamento Micromeritics Tristar II Krypton 3020. As áreas específicas foram determinadas pelo método de multipontos BET e a distribuição de tamanho de poros pelo método de BJH⁴⁹.

4.3.3 Espectroscopia na região do infravermelho (FT-IR)

Os materiais foram submetidos à análise de espectroscopia na região do infravermelho utilizando uma cela que permite a obtenção de espectros de amostras após tratamento térmico em vácuo, evitando exposição ao ar. Foram preparados discos auto-suportados dos materiais, com diâmetro de 2,5 cm, com massa de aproximadamente 100 mg. Os discos foram aquecidos a 130 °C, sob vácuo (10⁻² Torr) por 1 h. Os espectros foram obtidos a temperatura ambiente, utilizando o equipamento Shimadzu FTIR, Prestigie 21, com resolução de 4 cm⁻¹ e 100 varreduras cumulativas.

4.3.4 Análise Termogravimétrica (TGA)

As análises termogravimétricas dos materiais foram realizadas sob fluxo de argônio velocidade de 50 ml/min, utilizando um equipamento Shimadzu Instrument modelo TGA-50, com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, partindo da temperatura ambiente até 600 °C.

4.3.5 Análise Elementar (CHN)

As análises das quantidades de carbono, hidrogênio e nitrogênio nas amostras foram realizadas em um equipamento Perkin-Elmer modelo 2400, após tratamento térmico das amostras a 200°C por 1 hora.

4.3.6 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As análises de microscopia eletrônica de transmissão foram realizadas em microscópio JEOL JEM-20120 operando a 200 kV e em um microscópio JEOL JEM-1220, operando a 120 kV. As amostras foram dispersas em isopropanol com o auxílio de ultrassom. Após 20 min, uma gota da suspensão foi depositada em um porta-amostras específico, que consiste de uma grade de cobre revestida com carbono e seca a temperatura ambiente.

4.3.7 Ressonância Magnética Nuclear de Carbono (RMN de ¹³C)

As análises de RMN de ¹³C das amostras em pó foram realizadas em um espectrômetro Agilent 500/54 AR, campo 500 MHz 11,7 T. Os espectros foram obtidos utilizando a técnica de CP-MAS e sequência de pulso de 3ms com um tempo de aquisição de

0,016 s, com intervalos de 2 s entre os pulsos. Foi utilizado tetrametilssilano como padrão de calibração.

4.3.8 Espectroscopia de absorção atômica com atomização em chama

A determinação de Pd foi efetuada num espectrômetro de absorção atômica com chama Perkin Elmer, modelo Analyst 200. Para medida dos sinais de absorbância, foi usada lâmpada de cátodo oco de paládio (Perkin Elmer) utilizando a linha de ressonância de 247,64 nm, 30 mA de corrente e uma fenda espectral de 1,8 nm. Gás acetileno (White Martins, Brasil) foi usado como combustível e ar comprimido, obtido através de um compressor de ar modelo FIAC CDS 8/50 (Araraquara, São Paulo, Brasil), as vazões de respectivamente 10,0 e 2,48 L min⁻¹. A vazão de acetileno e a altura do queimador foram ajustados para se obter a melhor relação sinal/ruído. A taxa de aspiração também foi otimizada. Os frascos, destinados para o armazenamento das soluções, foram previamente descontaminados com uma solução de HNO₃ 3 mol L⁻¹, ficando em contato por pelo menos 24 horas. Após, os frascos foram lavados no mínimo três vezes com água destilada e deionizada.

Para obtenção da curva de calibração, um conjunto de soluções padrão foi preparado diariamente a partir da diluição adequada de uma solução estoque de cloreto de paládio (Merck, Alemanha) na concentração 0,005 mol L⁻¹. As soluções de trabalho tiveram sua concentração na faixa de 0,0 a 2,5 x 10⁻⁴ mol L⁻¹. Em todas as soluções, padrões e brancos, adicionou-se solução tampão de cloreto de cério e lantânio (solução de Schinkel, Merck) na concentração final de 1% (v/v).

4.3.9 Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectroscopia de Energia Dispersiva (MEV-EDS)

Foram obtidas imagens de MEV para o material SBA-15/SH/Pd. O material foi disperso 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. As imagens foram obtidas utilizando o microscópio eletrônico de varredura, modelo JSM 5800 LV, JEOL,

conectado a um detector eletrônico secundário com EDS. As micrografias foram obtidas com uma voltagem de aceleração de 15 kV. A análise de EDS foi realizada a partir de uma área determinada e de diferentes regiões do material.

4.3.10 Determinação potenciométrica de Iodeto.

Para realização do cálculo do percentual de material orgânico inserido, foi levado em consideração o resultado da determinação potenciométrica de iodetos. Para tanto, pesou-se entre 20-30 mg do material. Adicionou-se 30 mL de HNO₃ 0,1 mol L⁻¹ e deixou-se sob agitação durante 30 minutos. Titulou-se a solução com AgNO₃ 0,01 mol L⁻¹. Um gráfico de volume em função do potencial foi construído, e a partir da primeira derivada obteve-se o volume de equilíbrio.

Sendo que $n\text{AgNO}_3 = n\text{I}^-$, tem-se a Equação 01:

$$\frac{MM_{\text{I}^-}}{C_{\text{AgNO}_3} \cdot V_{eq}} = \frac{m_{\text{I}^-}}{i} \quad (\text{Equação 01})$$

Para cada mol de SiBiPy tem-se 2 mols de I⁻, então, $MM_{\text{SiBiPy}} = MM_{\text{I}^-} / 2$.

RESULTADOS E DISCUSSÃO



5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 PARTE 01

5.1.1 Material suporte do tipo SBA-15

Nessa etapa do trabalho, uma sílica do tipo SBA-15 foi sintetizada a fim de ser utilizada como matriz inorgânica na incorporação de grupos mercaptopropil em sua superfície, para posterior ancoragem de íons Pd^{2+} . A obtenção do SBA-15 foi avaliada através de difração de raios X, cujo resultado está apresentado na Figura 20.

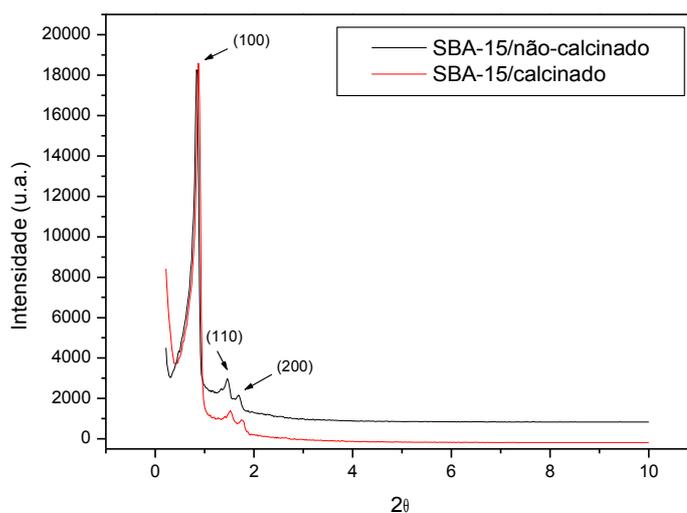


Figura - Difratograma de raios X da sílica SBA-15 não-calcinado (com surfactante) e calcinado (sem surfactante)

No difratograma de raios X apresentado na Figura 20, é possível verificar a presença de três picos em $2\theta = 0,85^\circ$, $1,54^\circ$ e $1,77^\circ$. Esses picos correspondem as reflexões 100, 110 e 200 da organização 2D-hexagonal, característica das sílicas do tipo SBA-15⁵.

Para a incorporação dos grupos mercaptopropil na superfície do SBA-15, foi necessária a remoção do agente direcionador de estrutura via calcinação. A remoção do surfactante foi avaliada através de espectroscopia na região do IV, cujos resultados estão apresentados na Figura 21.

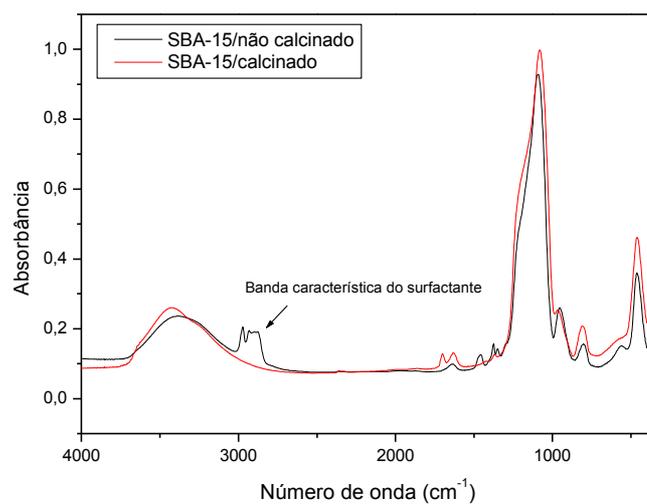


Figura - Espectro na região do IV do SBA-15 não-calcinado e calcinado

É possível observar, a partir dos espectros da Figura 21, o desaparecimento das bandas características de estiramento C-H entre 2900 e 3000 cm^{-150} . Esse resultado confirma que o surfactante usado como direcionador de estrutura, foi removido durante a calcinação. A remoção do surfactante também foi confirmada por análise termogravimétrica, cujo resultado está apresentado na Figura 22.

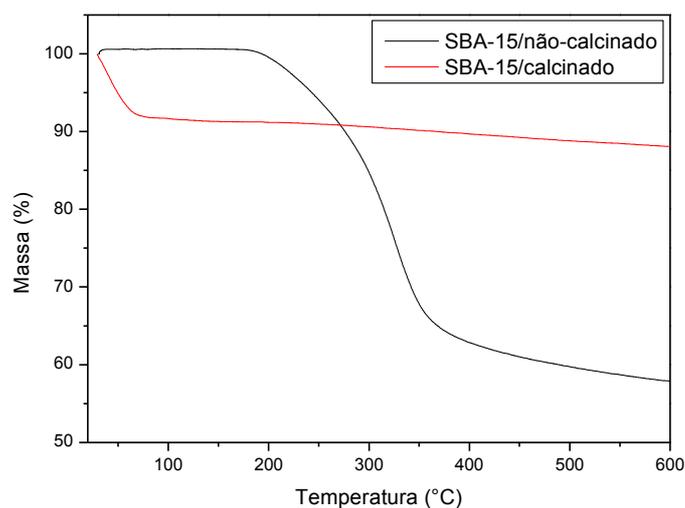


Figura - Termogramas obtidos para a matriz de sílica do tipo SBA-15 não calcinada e calcinada

Pode-se observar na Figura 22, que antes da calcinação o material apresenta uma perda de massa entre 200 e 300 °C de aproximadamente 40 %. Após a calcinação o perfil da curva muda, havendo uma perda inicial de 9 % até 100°C, atribuída a dessorção de água, provavelmente adsorvida nos grupos silanóis, agora disponíveis. Posteriormente, se observa uma queda suave de aproximadamente 4 % até 600°C, compatível com a desidroxilação da superfície da sílica. Esses resultados estão em concordância com a análise no infravermelho, comprovando que a calcinação produziu a remoção do surfactante dos poros do material, tornando disponíveis os grupos silanóis da superfície que são necessários para reações de organofuncionalização.

5.1.2 Organofuncionalização do SBA-15 com mercaptopropil

Para a organofuncionalização do SBA-15 com os grupos mercaptopropil foi utilizado o método *grafting*, que consiste na reação do precursor 3-mercaptopropiltrimetoxisilano com os grupos silanóis da superfície do SBA-15, como representado na Figura 23.

Figura - Esquema representativo da incorporação do grupo mercaptopropil à superfície do SBA-15 através da reação com os grupos silanóis.

A incorporação do grupo mercaptopropil na matriz de sílica SBA-15 foi determinada através da análise elementar de carbono nos materiais antes e após a organofuncionalização. Os valores encontrados foram 0,44 e 3,98 % de carbono no SBA-15 e SBA-15/SH, ou seja, após a organofuncionalização verificou-se um aumento de 3,54 % no teor de carbono. Esse valor corresponde a 0,98 mmol de grupos mercaptopropil por grama de material.

A presença do grupo mercaptopropil no SBA-15/SH foi também avaliada por espectroscopia na região do IV (Figura 24).

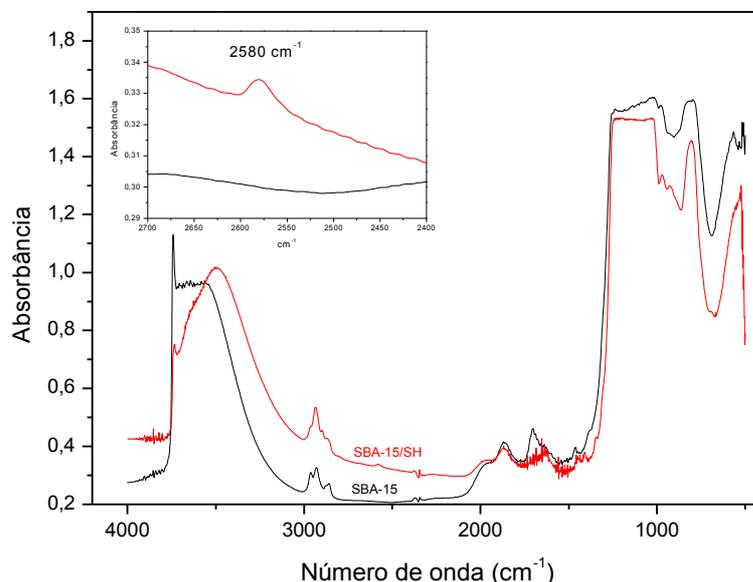


Figura - Espectros na região do IV dos materiais SBA-15 e SBA-15/SH

É possível observar, nos espectros da Figura 24, a diminuição e o deslocamento da banda larga em $\sim 3400\text{ cm}^{-1}$, característico de grupos silanóis (Si-O-H), após a organofuncionalização, mostrando que os grupos silanóis da superfície da sílica reagiram com o MPTMS, incorporando o componente orgânico²⁸. As bandas largas encontradas em $\sim 1000\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$ são atribuídas ao estiramento Si-O-Si da sílica⁶⁷. Além disso, pode-se observar o aparecimento da banda característica de estiramento S-H em $\sim 2580\text{ cm}^{-1}$ após a organofuncionalização³⁵, confirmando a incorporação do grupo mercaptopropil na superfície dos poros. A presença dessa banda não apenas comprova a presença do componente orgânico, mas também a ligação do mesmo de forma covalente na superfície da matriz, pois o espectro foi obtido em amostra previamente aquecida a temperatura de 130°C , sob vácuo.

As amostras SBA-15 e SBA-15/SH foram submetidas a análise termogravimétrica, sendo que os resultados estão apresentados na Figura 25.

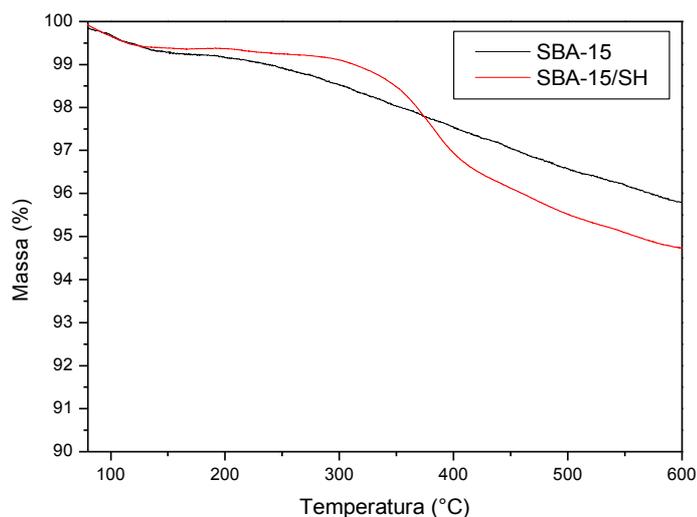


Figura - Termogramas das amostras SBA-15 e SBA-15/SH

De um modo geral, ambas as curvas mostram uma perda inicial de massa até 120 °C que é atribuída a dessorção de água e também uma perda constante de massa durante toda rampa de aquecimento que é atribuída à desidroxilação da superfície da sílica⁴⁶. Entretanto, na amostra SBA-15/SH (curva em vermelho) pode-se observar que há uma perda de massa de aproximadamente 4% em torno de 350 °C, a qual foi atribuída a dessorção do componente orgânico. Essa perda de massa não foi observada na matriz de sílica (curva em preto).

A difração de raios X foi utilizada para avaliar a ordenação hexagonal dos poros dos materiais antes e após a organofuncionalização, e o difratograma obtido está apresentado na Figura 26.

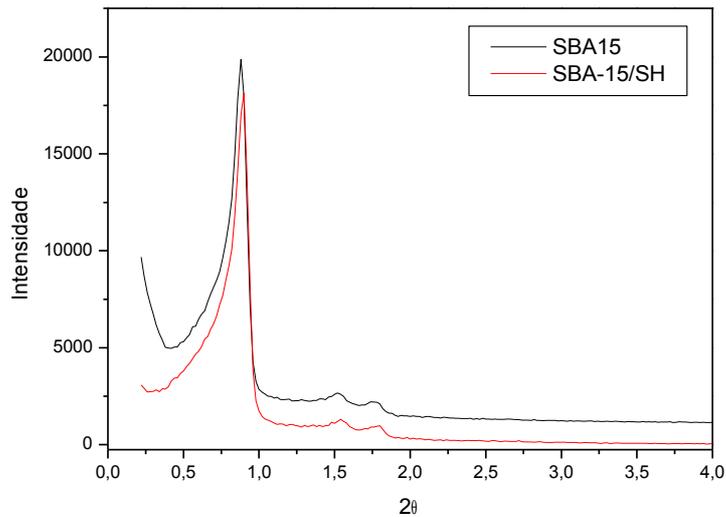


Figura - Difratoogramas de raios X do material SBA-15 e SBA-15/SB

É possível verificar a presença dos três picos característicos da organização 2D-hexagonal: 100, 110 e 200⁵. Também percebe-se que os picos se mantiveram inalterados mesmo após a inserção do mercaptopropil, mostrando que a organização se manteve após a organofuncionalização⁵². A partir dos dados de difração de raios X é possível calcular a distância interplanar d , através da Lei de Bragg (Equação 02) e o parâmetro de rede a_0 (Equação 03)²⁴.

$$n\lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta \quad (\text{Equação 02})$$

Onde n é um número inteiro, λ é o comprimento de onda da radiação incidente e θ é o ângulo entre a radiação incidente e os planos de espalhamento.

$$a_0 = 2 d_{100} / \sqrt{3} \quad (\text{Equação 03})$$

Numa estrutura hexagonal, o parâmetro a_0 corresponde à distância entre os centros de dois cilindros micelares adjacentes. Além disso, sendo d_{100} a posição do principal pico de difração, os dois picos de menor intensidade são dados por $d_{100} / \sqrt{3}$ e $d_{100} / 2$ ⁵³. A Tabela 02 resume os valores obtidos para as distâncias interplanares e a_0 .

Tabela 02: Resultados encontrados para as distâncias interplanares e parâmetro de cela do suporte SBA-15 e do material organofuncionalizado SBA-15/SH.

Amostras	d_{100} (nm)	d_{110} (nm)	d_{200} (nm)	a_0 (nm)
SBA-15	10,0	5,8	5,0	11,6
SBA-15/SH	9,8	5,7	4,9	11,3

Os valores obtidos para os materiais antes e após a organofuncionalização são concordantes com valores encontrados na literatura para materiais similares^{4,5}, podendo-se inferir que a ancoragem dos grupos orgânicos na superfície dos poros, usando o método *grafting*, não produz o colapso da estrutura.

As características texturais dos materiais foram determinadas através das isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio, apresentadas na Figura 27.

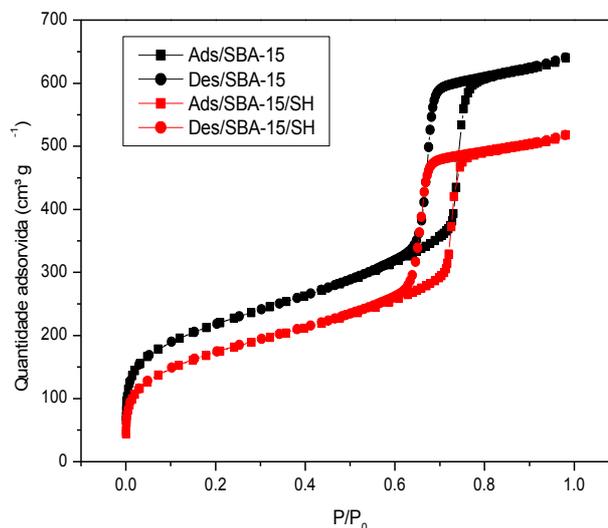


Figura - Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ do material suporte SBA-15 e do material organofuncionalizado SBA-15/SH

Ambos materiais apresentam isotermas com histerese do tipo H1, segundo a IUPAC²², características de materiais mesoporosos, com distribuição estreita de tamanho de poros. A inflexão entre $P/P_0 = 0,6-0,8$ está associada à condensação capilar nos mesoporosos^{4,22}. As curvas de distribuição do tamanho de poros são mostradas na Figura 28.

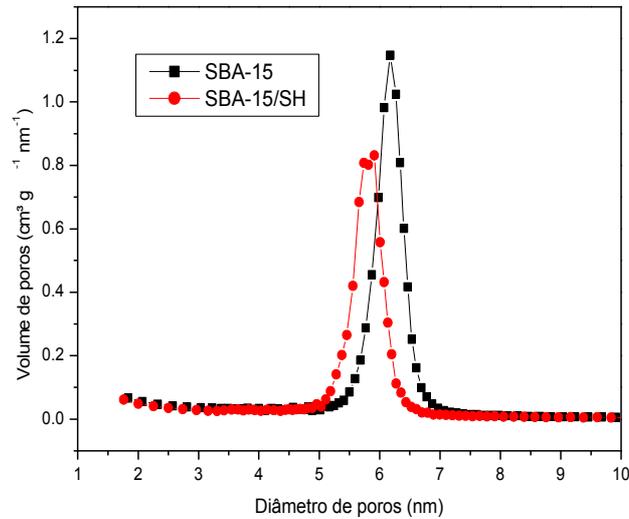


Figura - Distribuição de poros do material suporte SBA-15 e do material organofuncionalizado SBA-15/SH

É possível observar que ambos materiais SBA-15 e SBA-15/SH apresentam distribuição unimodal de tamanho de poros. Entretanto, a organofuncionalização produz um ligeiro decréscimo no tamanho dos poros, em torno de 0,4 nm.

Outro parâmetro importante para as sílicas mesoporosas ordenadas, é a espessura das paredes dos poros (W). E pode ser calculada através da Equação 04²⁴.

$$W = a_0 - D_p \quad (\text{Equação 04})$$

Onde D_p é o diâmetro de poros, obtido pelo método BJH.

Na Tabela 03, podem-se observar os valores estimados para a espessura das paredes dos poros, bem como os valores obtidos para área superficial, volume e diâmetro dos poros.

Tabela 03: Resultados obtidos à partir das propriedades estruturais e texturais do suporte SBA-15 e do material organofuncionalizado SBA-15/SH

Amostras	$A_{\text{BET}} (\pm 5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1})$	$V_p (0.01 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1})$	$D_p (\text{nm})$	$W (\text{nm})$
SBA-15	750	0,88	6,2	5,4
SBA-15/SH	600	0,71	5,8	5,5

Os valores de área superficial e volume de poros encontrados estão de acordo com valores já reportados para sílicas do SBA-15^{4,5}. Para o SBA-15/SH foi observado um decréscimo na área superficial, no volume e no diâmetro de poros, atribuído a presença do grupo mercaptopropil na superfície do material^{14,54}. Em relação ao tamanho das paredes, houve um aumento no valor estimado, o que é compatível com o modelo representado na Figura 29.

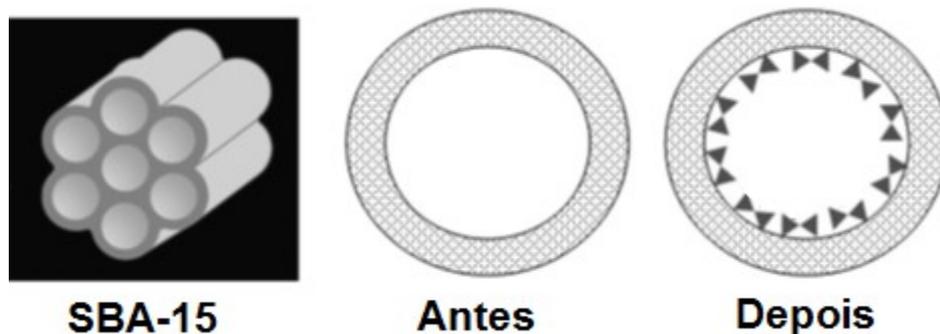


Figura - Representação ilustrativa do preenchimento dos poros com o organosilano, que causa diminuição da área superficial, volume e tamanho de poros e aumento na parede dos poros¹⁴

Na Figura 30, estão apresentadas as imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão para os materiais antes e após a organofuncionalização.

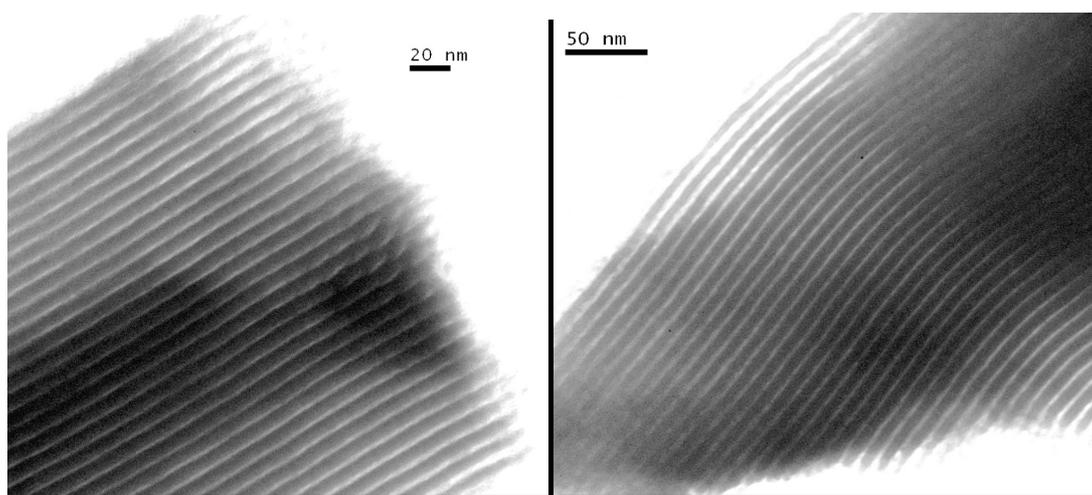


Figura - Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão do suporte SBA-15 e do material organofuncionalizado SBA-15/SH

É possível visualizar os canais cilíndricos paralelos a longo alcance, compatível com a estrutura ordenada de poros de SBA-15. Essa estrutura de poros se mantém mesmo após a organofuncionalização com mercaptopropil.

5.1.3 Isotermas de adsorção de Paládio (II)

O material SBA-15/SH foi testado como adsorvente de íons paládio (II). A Figura 31 mostra a curva de adsorção de Pd(II) pelo material SBA-15/SH, em função do tempo.

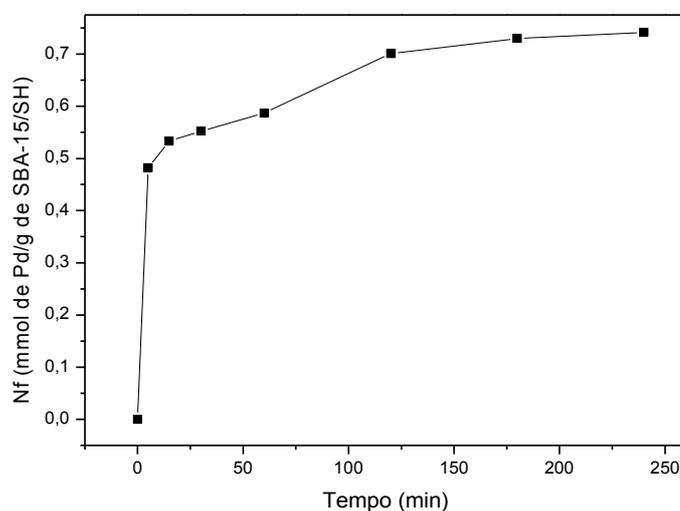


Figura - Avaliação cinética da adsorção de paládio no material SBA-15/SH

Pode-se observar na isoterma de adsorção da Figura 31, uma tendência de saturação após 180 minutos de contato.

Após a determinação do tempo de saturação, foram feitas isotermas de adsorção em função da concentração de Pd(II). A isoterma está apresentada na Figura 32.

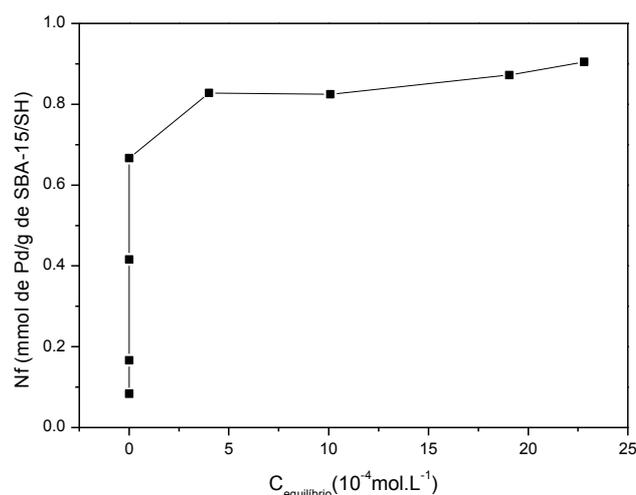


Figura - Isotherma de adsorção de paládio no material SBA-15/SH após 180 minutos

A partir da isoterma de adsorção, foi possível estimar a capacidade adsortiva de Pd(II) pelo material SBA-15/SH, cujo valor encontrado foi de aproximadamente $0,9 \text{ mmol g}^{-1}$. Esse valor é muito próximo do valor determinado para o grau de funcionalização do grupo mercaptopropil de $0,98 \text{ mmol g}^{-1}$. Esse resultado sugere que a adsorção se dá quase que de forma estequiométrica entre os grupos mercaptopropil e o paládio (II).

Para verificar essa hipótese, assumiu-se que os grupos orgânicos estão uniformemente distribuídos na superfície da sílica. Assim, a densidade de grupos mercaptopropil (d) na superfície do material pode ser calculada através da Equação 05⁵⁵:

$$d = \frac{(N_f \times N)}{S_{BET}} \quad (\text{Equação 05})$$

Onde N_f é a cobertura orgânica (mol g^{-1}), obtido via análise elementar, N é o número de Avogadro e S_{BET} é a área específica de superfície. O valor encontrado para densidade foi de $0,79$ grupos mercaptopropil por nanômetro quadrado de superfície.

A distância intermolecular média (l) pode então ser estimada através da Equação 06⁶⁰:

$$l = \sqrt{\frac{1}{d}} \quad (\text{Equação 06})$$

O valor obtido para a distância intermolecular média entre os grupos mercaptopropil ancorados foi de 1,42 nm e considerando que o raio do íon Pd^{2+} é igual a 0,068 nm⁶⁰, pode-se inferir que o íon Pd^{2+} se coordena apenas com um grupo mercaptopropil, como representado na Figura 33, compatível com a hipótese de adsorção estequiométrica discutida acima.

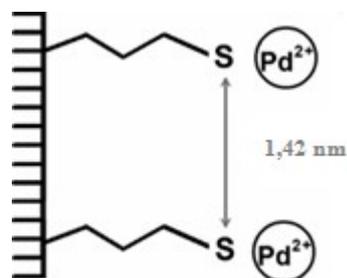


Figura - Representação da coordenação do íon Pd^{2+} ao grupo mercapto ancorado na matriz de sílica.

Espectroscopia na região do IV também foi utilizada para avaliar a coordenação do paládio no material SBA-15/SH, e o espectro obtido está apresentado na Figura 34.

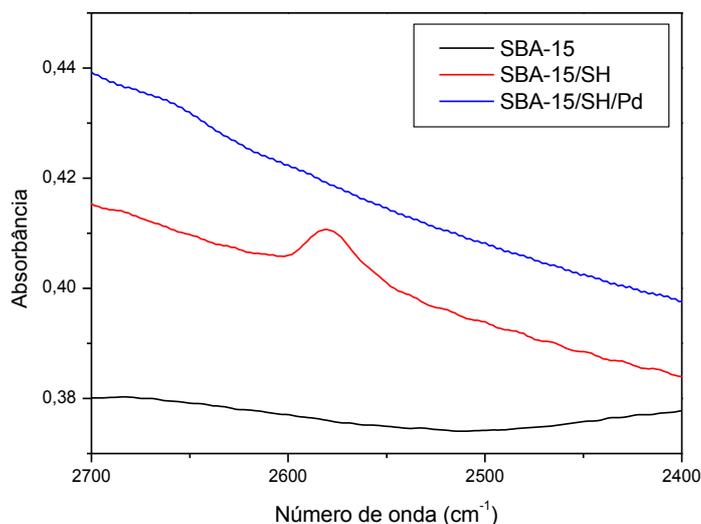


Figura - Espectros na região desejada do IV para o suporte SBA-15, o material organofuncionalizado SBA-15/SH e após a adsorção de Pd (SBA-15/SH/Pd)

O espectro obtido para o material SBA-15/SH/Pd, ou seja, SBA-15 organofuncionalizado com grupo mercapto, após o processo de adsorção de paládio, mostrou a ausência da banda de estiramento S-H, o que indica que os átomos de paládio estão coordenados ao átomo de enxofre.

A adsorção do paládio II no material SBA-15/SH também foi avaliada por MEV-EDS e a Figura 35 mostra as imagens obtidas.

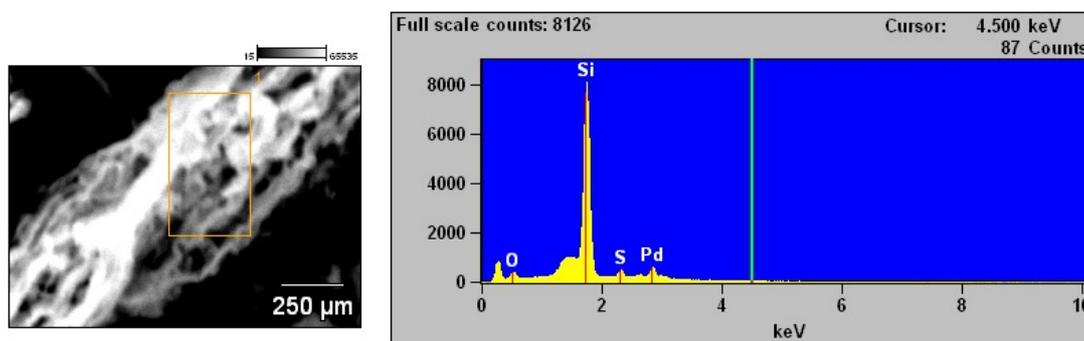


Figura - Imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectroscopia de Energia Dispersiva da amostra SBA-15/SH/Pd

Pela análise de EDS, pode-se observar a presença de paládio no material SBA-15/SH/Pd.

As imagens obtidas por mapeamento elementar estão apresentadas na Figura 36.

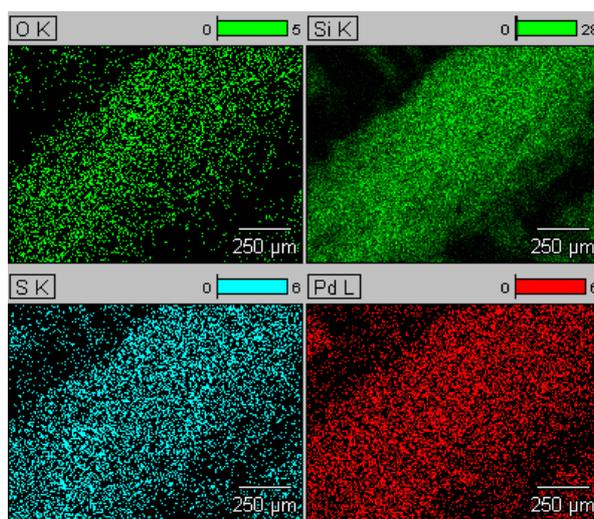


Figura - Imagens obtidas por mapeamento da amostra SBA-15/SH/Pd

Como pode ser observado, todos os elementos analisados, apresentam-se homogeneamente distribuídos na amostra, no nível micrométrico, utilizado na análise.

O material obtido contém paládio adsorvido estequiometricamente nos grupos mercaptopropil, e dispersos homogeneamente na superfície dos poros do SBA-15. Esse material é potencialmente interessante para ser utilizado como suporte de nanopartículas metálicas dispersas⁶¹.

5.2 PARTE 02

Na segunda etapa do presente trabalho, um PMO foi sintetizando usando como precursor bisililado o organosilano SiBipyI₂, a fim de obter-se um material híbrido iônico e organizado. A variação das características texturais desses híbridos em função da quantidade de componente orgânico adicionado foi avaliada. Sendo que foram testadas quatro quantidades de SiBipyI₂ (2,5%, 5%, 7,5% e 10% em mol). A ordem de adição dos precursores também foi avaliada bem como a remoção do surfactante via extração.

5.2.1 Precursor orgânico SiBipyI₂

O precursor SiBipyI₂ utilizado na síntese do PMO foi obtido através da reação de 2 mol do haleto de alquila iodopropiltrimetoxissilano e com 1 mol de 4,4'-bipiridina. O produto da reação foi analisado por Ressonância Magnética Nuclear de Carbono 13, e o espectro está apresentado na Figura 37.

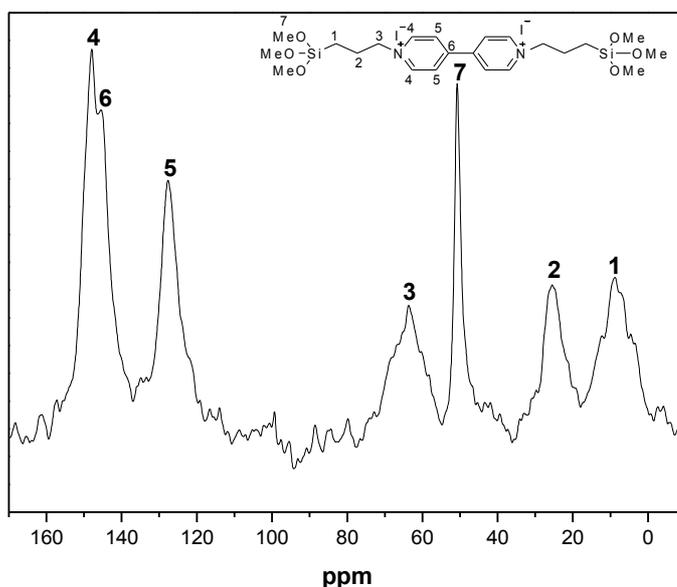


Figura - Espectro de RMN de C¹³ para o precursor orgânico SiBipyI₂

Os sinais em 9, 25 e 63 ppm foram atribuídos aos carbonos dos grupos propil (1, 2 e 3), enquanto que os sinais em 127, 145 e 148 ppm foram atribuídos aos carbonos do anel aromático (4, 5 e 6). O sinal em 50 ppm foi atribuído ao grupo metoxila (7)⁹.

A partir da análise elementar de iodeto, obtida por titulação potenciométrica, foi estimado o valor de 1,3 mmol de grupo biperidínio por grama de material.

5.2.2 Material híbrido PMO/bipy

Primeiramente foi avaliada a ordem de adição do precursor orgânico, **antes** ou **depois** da adição do TEOS, apenas para o material híbrido SBA-15/bipy 2,5% com surfactante. Na Figura 38 são apresentados os difratogramas de raios X obtidos nessa etapa.

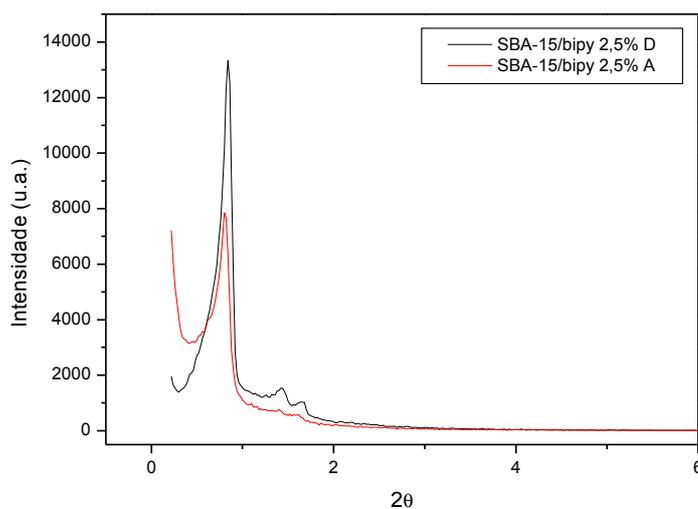


Figura - Difratogramas de raios X para as amostras sintetizadas com 2,5% de componente orgânico

É possível notar que a estrutura hexagonal se formou em ambas as rotas, apresentando os três picos característicos. Porém na síntese onde o SiBipyI₂ foi adicionado depois (D) é possível perceber uma melhor resolução e intensidade dos picos, provavelmente devido à pré-hidrólise do TEOS⁵⁴ que exerce menor influência na auto-organização do agente direcionador no início do processo de estruturação.

A ordem de adição dos precursores também foi avaliada pelas curvas de distribuição de poros, obtidas pelo método BJH, apresentadas na Figura 39.

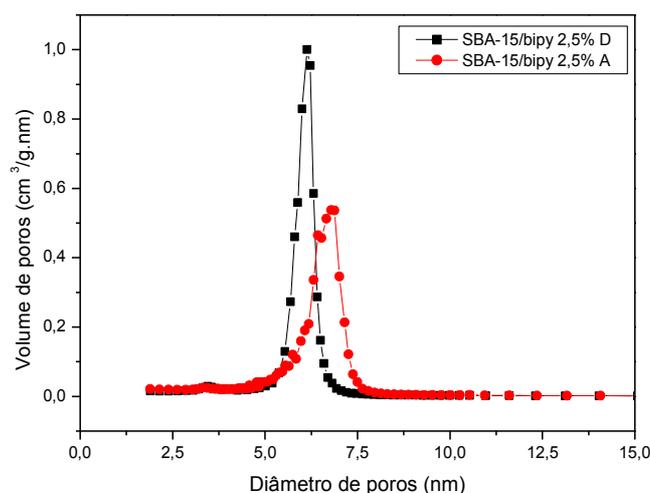


Figura - Distribuição de poros para as amostras sintetizadas com 2,5% de componente orgânico

Pode-se observar que a curva de distribuição de tamanho de poros obtida na amostra D, apresenta-se unimodal, melhor definida que a amostra A. Portanto, a melhor organização na estrutura de poros foi observada quando o precursor orgânico foi adicionado depois do TEOS.

Para remoção do surfactante, foi necessário um método que não destruísse o material orgânico¹³. Nesse contexto, extração com etanol e ultrassom foram aplicados, e a retirada do surfactante foi avaliada por análises no infravermelho e termogravimétrica.

A análise na região do infravermelho, para a amostra contendo 2,5% de componente orgânico é mostrada na Figura 40.

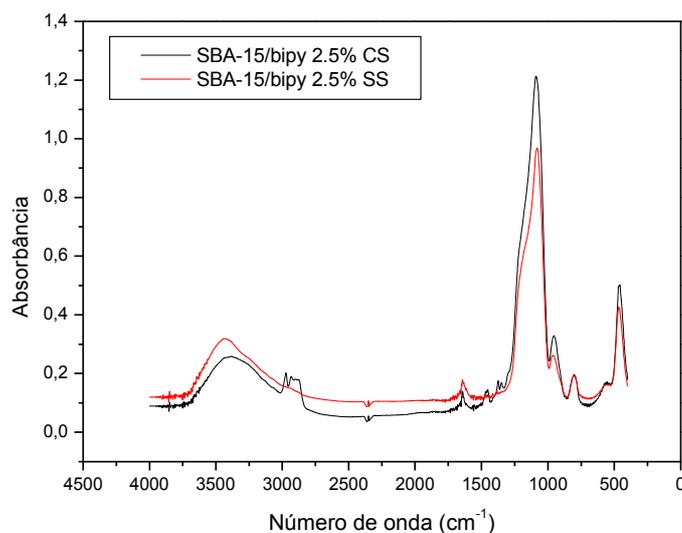


Figura - Espectro na região do IV para a amostra sintetizada com 2,5% de componente orgânico antes (CS) e depois (SS) da extração do surfactante

Pode-se observar que a banda característica de estiramento C–H entre 2900 e 3000 cm^{-1} , atribuída ao direcionador de estrutura, desaparece após a extração com solvente.

Na Figura 41 são mostrados os termogramas obtidos para o material SBA-15/bipy 2,5%, antes e depois da extração do surfactante.

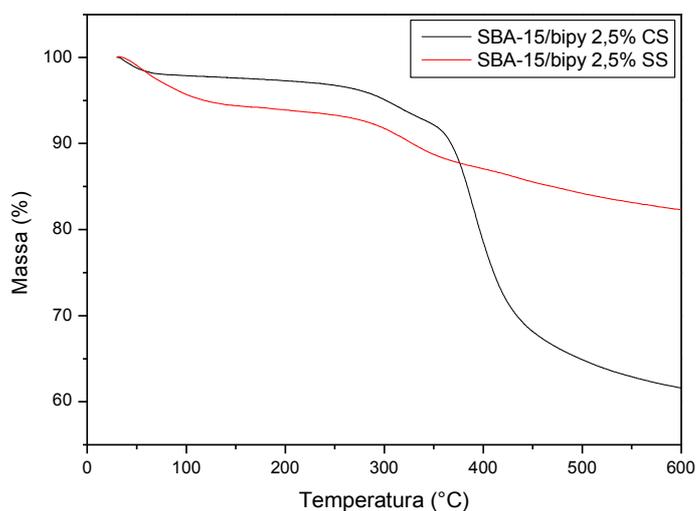


Figura – Termogramas do material SBA-15/bipy 2,5%, antes (CS) e depois (SS) da extração

Em ambas as amostras é possível observar uma perda de massa inicial até 100 °C, atribuída a dessorção de água e uma segunda perda de massa em torno de 325 °C que foi

atribuída à dessorção dos grupos orgânicos bipy. Entretanto, na curva em preto correspondendo a amostra antes da extração do surfactante, pode-se observar em 400 °C uma grande perda de massa em torno 35%, que foi atribuída a dessorção do surfactante. Esse resultado está em concordância com a análise no infravermelho, evidenciando que a extração com solvente foi eficiente na remoção do surfactante.

Definida a ordem de adição do precursores, foi variada a quantidade de precursor orgânico adicionado. Quatro quantidades do precursor orgânico SiBiPyI₂ (5%, 7,5% e 10% em mol) foram utilizadas na obtenção de materiais híbridos PMO's.

Na Figura 42 são apresentados os difratogramas de raios X obtidos para os PMO's contendo variadas proporções de componente orgânico SiBiPyI₂, antes e depois da extração do surfactante.

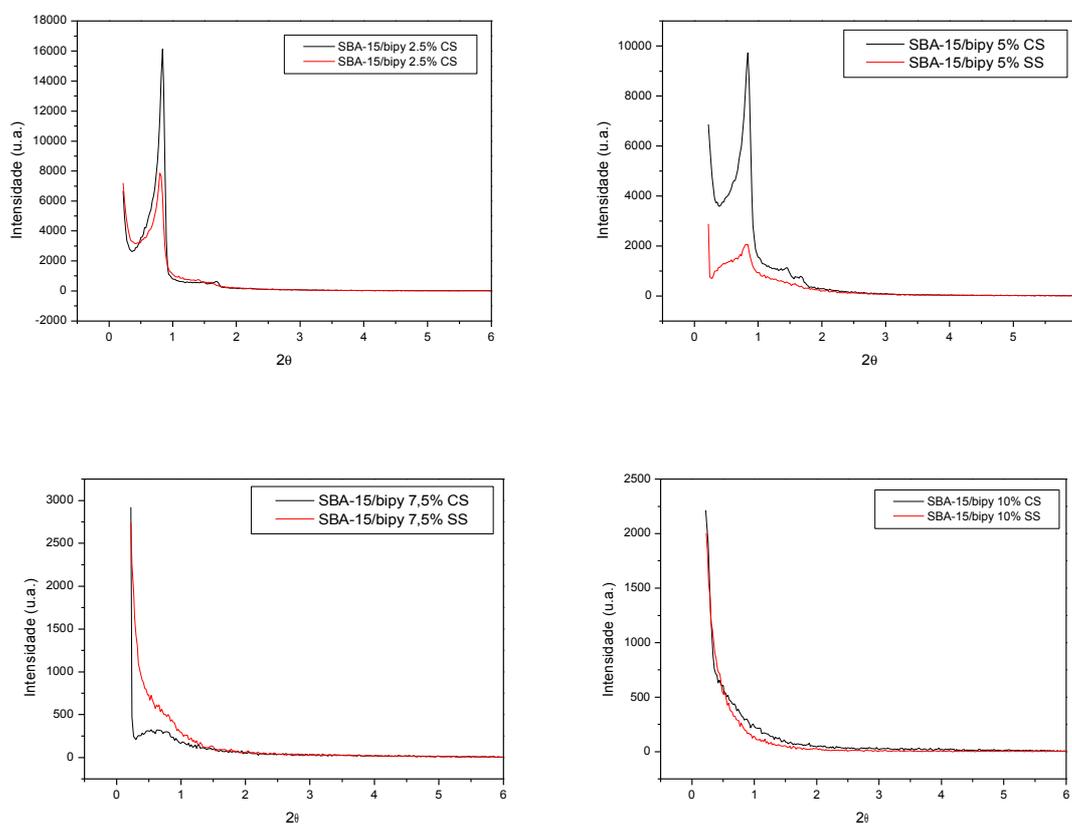


Figura - Difratogramas de raios-X das amostras sintetizadas com 2,5%, 5%, 7,5% e 10% de componente orgânico, antes (CS) e depois (SS) da extração do surfactante

Para as amostras sintetizadas com 2,5 e 5% de SiBiPyI₂, a resolução e a intensidade dos 3 picos característicos de estrutura hexagonal diminuem após a retirada do surfactante,

sendo esse efeito mais acentuado para a amostra com 5% de SiBipyI₂. Isso sugere um colapso parcial da estrutura⁵⁷.

Para a amostra sintetizada com 7,5% de SiBipyI₂, é possível notar um leve pico em 100 antes da remoção do surfactante, o qual desaparece completamente após a extração. Já para a amostra sintetizada com 10% de SiBipyI₂ nem mesmo antes da extração do surfactante obteve-se material contendo estrutura hexagonal. Esse resultado claramente mostra que a estrutura hexagonal ordenada diminui com o aumento da quantidade de conteúdo orgânico⁵⁸.

Na Figura 43, podem ser visualizadas as imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão para as amostras sintetizadas com 2,5 e 5% de componente orgânico.

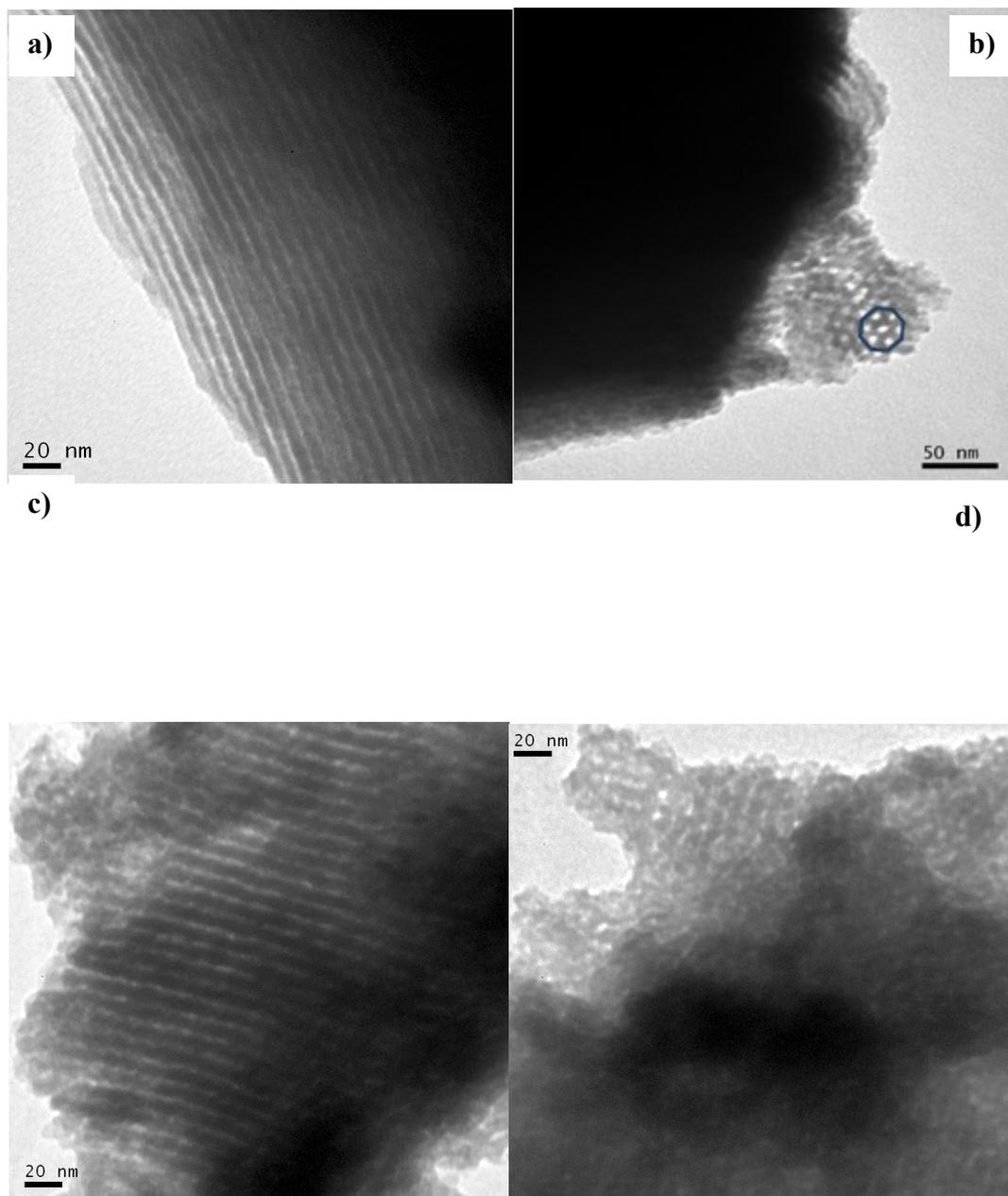


Figura - Imagens de MET das amostras sintetizadas com a-b)2,5% c-d)5% de componente orgânico

Na Figura 43 pode ser visualizado tanto a estrutura de poros como a organização hexagonal de poros, tanto na amostra sintetizada com 2,5% de conteúdo orgânico, como também na amostra com 5%, embora nessa última, com menor resolução.

As imagens de MET dos materiais sintetizados com 7,5% e 10% de SiBipyI₂ são apresentadas na Figura 44.

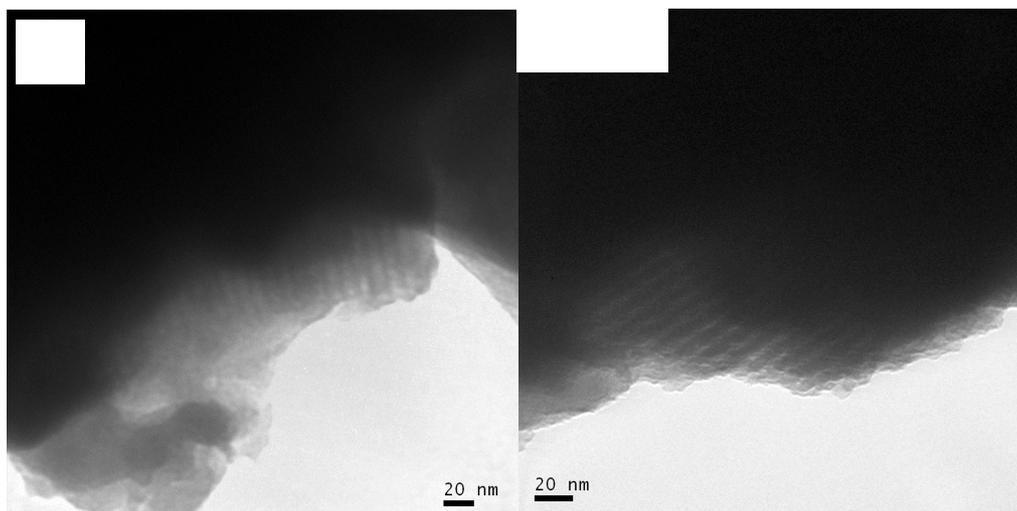


Figura - Imagens de MET das amostras sintetizadas com a)7,5% e b)10% de componente orgânico

Na Figura 44 pode-se ainda é possível visualizar a estrutura de poros, entretanto a ordenação hexagonal não é mais observada, em concordância com os resultados obtidos por difração de raios X.

Os resultados obtidos nas análises texturais e estruturais são apresentados na Tabela 04, onde A_{BET} é a área superficial, V_p é o volume de poros e D_p é o diâmetro de poros.

Tabela 04: Resultados obtidos a partir das propriedades estruturais e texturais dos materiais sintetizados

Amostra	$A_{\text{BET}}(\pm 5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1})$	$V_p(\pm 0.01 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1})$	D_p (nm)
SBA-15	580	0,97	6,3
SBA-15/bipy 2,5%	436	0,76	6,3
SBA-15/bipy 5%	374	0,35	5,2 e 3,6
SBA-15/bipy 7,5%	152	0,09	3,5
SBA-15/bipy 10%	107	0,07	3,5

Como pode ser observado, há um decréscimo na área superficial e volume de poros com o aumento de conteúdo orgânico. Comportamento similar já foi observado para organosilicas contendo outros grupos orgânicos, obtidas via co-condensação¹³. Esse comportamento foi atribuído a presença dos grupos orgânicos nos poros⁵⁸.

As isotermas de adsorção/dessorção de N₂ obtidas estão apresentadas na Figura 45.

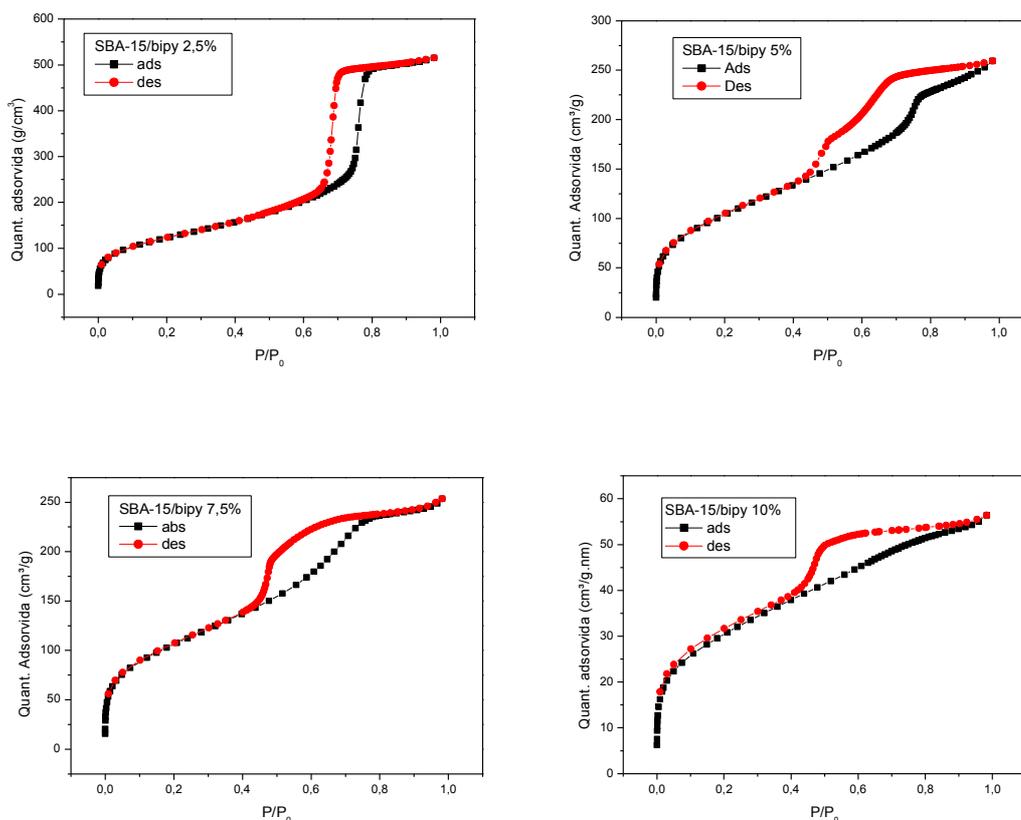


Figura - Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ das amostras sintetizadas com 2,5%, 5%, 7,5% e 10% de componente orgânico

Todas as amostras apresentam isotermas características de materiais mesoporosos, no qual a adsorção ocorre via multicamadas seguida de condensação capilar⁶⁸.

Outro aspecto importante nas isotermas é seu tipo de histerese, o qual está associado à estrutura dos poros²². Diferenças significativas podem ser observadas. Para a amostra SBA-15/bipy 2,5%, uma isoterma de dessorção do tipo H1 com inclinação acentuada em P/P₀ em torno de 0,6 é observada⁵⁹, indicando uma distribuição unimodal. À medida que o conteúdo orgânico aumenta, a isoterma de dessorção apresenta duas inflexões em P/P₀ 0,6 e 0,45, indicando uma distribuição bimodal. Com o consequente aumento no componente orgânico, no caso das amostras contendo 7,5 e 10%, observa-se novamente uma predominância de uma inflexão em torno de P/P₀ 0,45.

As curvas de distribuição de tamanho de poros, obtidas pelo método BJH são apresentadas na Figura 46.

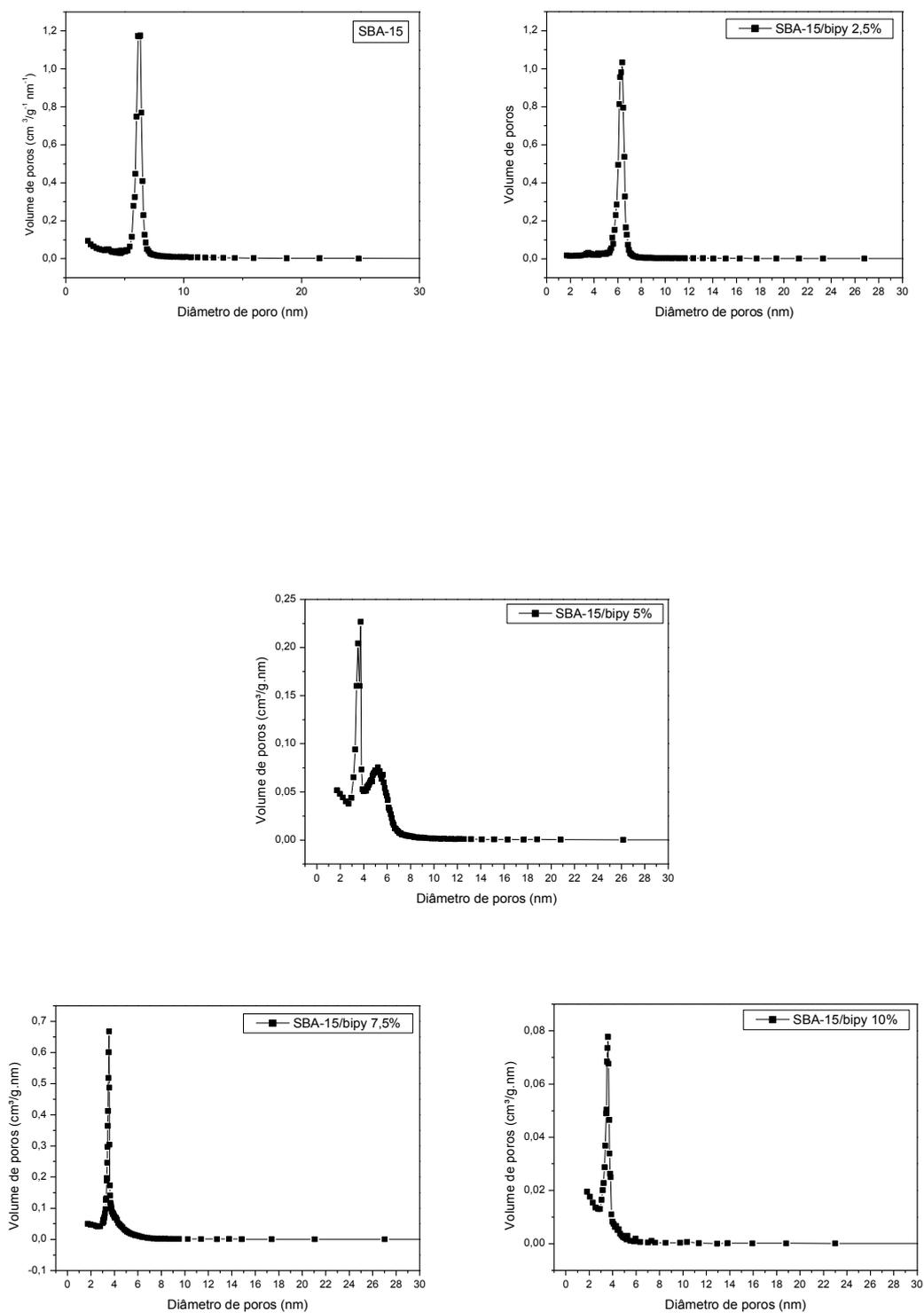


Figura - Distribuição de poros das amostras sintetizadas com 0%, 2,5%, 5%, 7,5% e 10% de componente orgânico

Para a amostra SBA-15/bipy 2,5%, é possível notar uma distribuição de poros unimodal com poros de 6,3 nm, os mesmos observados na SBA-15 pura, que são os

responsáveis pelo ordenamento hexagonal. Entretanto, diferentemente do SBA-15 puro, no híbrido SBA-15/bipy 2,5% é possível observar um pequeno pico em ~3,5 nm. O aumento na quantidade de conteúdo orgânico adicionado parece levar a uma diminuição na quantidade de poros com ordenação hexagonal em 6,3 nm, concomitantemente com o aumento da quantidade de poros com 3,5 nm de diâmetro. A partir de 7,5 % de componente orgânico adicionado, os poros originais da estrutura hexagonal praticamente desaparecem, restando a fração unimodal de poros com 3,5 nm.

A mudança na isoterma de dessorção com o aumento no conteúdo do componente orgânico implica na conversão de poros de 6,3 nm, responsáveis pela ordenação hexagonal, para poros de menor tamanho em 3,5 nm. Esses resultados estão de acordo com o desaparecimento dos picos de estrutura hexagonal com o aumento de conteúdo orgânico, encontrados nos resultados de difração de raios X. É importante ressaltar que a nova estrutura de poros que surge mantém uma distribuição unimodal de tamanho.

A presença do componente orgânico foi avaliada através de análise elementar CHN, espectroscopia na região do infravermelho e análise termogravimétrica. Os resultados da análise CHN são apresentados na Tabela 05.

Tabela 05: Resultados de análise elementar de CHN para as amostras sintetizadas

Amostra	C %	$\Delta C\%$	H %	N %
SBA/15	5,87	-	2,46	-
SBA-15/bipy 2,5%	8,55	2,68	2,13	1,41
SBA-15/bipy 5%	12,09	6,22	3,48	1,47
SBA-15/bipy 7,5%	15,04	9,17	3,01	2,13
SBA-15/bipy 10%	18,39	12,52	3,49	2,53

Percebe-se uma tendência ao aumento na porcentagem de carbono e nitrogênio com o aumento da quantidade de precursor orgânico adicionado, compatível com planejamento da síntese do material híbrido. Pela análise elementar é possível perceber que ainda há um resquício de surfactante após a extração.

Os espectros, na região do infravermelho, das amostras previamente aquecidas a 130 °C, sob vácuo por 1h, estão apresentados na Figura 47.

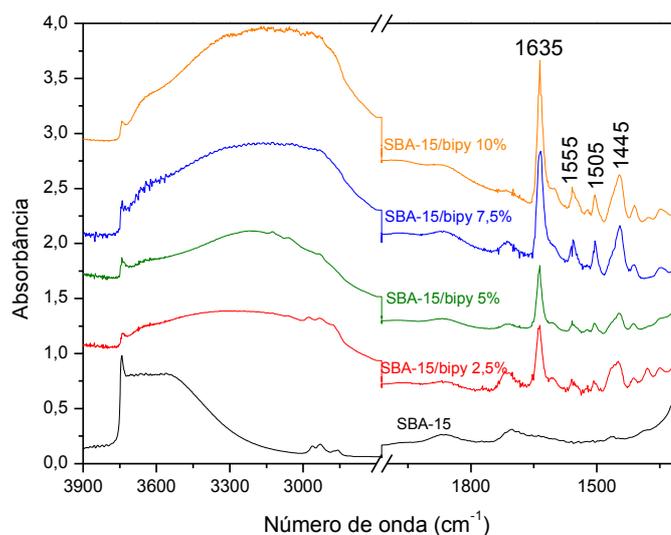


Figura - Espectro na região do IV das amostras sintetizadas com 0%, 2,5%, 5%, 7,5% e 10% de componente orgânico

É possível observar no SBA-15 puro, uma banda entre 3700 e 3300 cm^{-1} , devido a estiramento O-H de grupos silanóis em ponte, como também um pico em 3740 cm^{-1} devido a presença de silanóis livres^{57,60}. Nos materiais híbridos a banda de silanóis em ponte sofre um deslocamento para regiões de mais baixa energia, que foi interpretada como sendo devida a uma interação desses grupos com o componente orgânico. Os picos em 1635, 1555, 1505 e 1445 cm^{-1} foram atribuídos ao componente orgânico, visto que também estão presentes no espectro do precursor orgânico SiBipyI₂, conforme mostrado no seu espectro na Figura 48⁶¹.

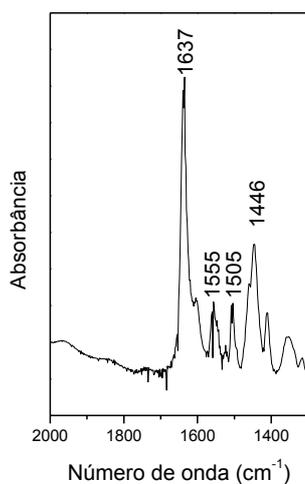


Figura - Espectro na região do infravermelho para o precursor orgânico SiBipyI₂

Análise termogravimétrica foi realizada para os materiais híbridos PMO/bipy. Os termogramas estão apresentados na Figura 49.

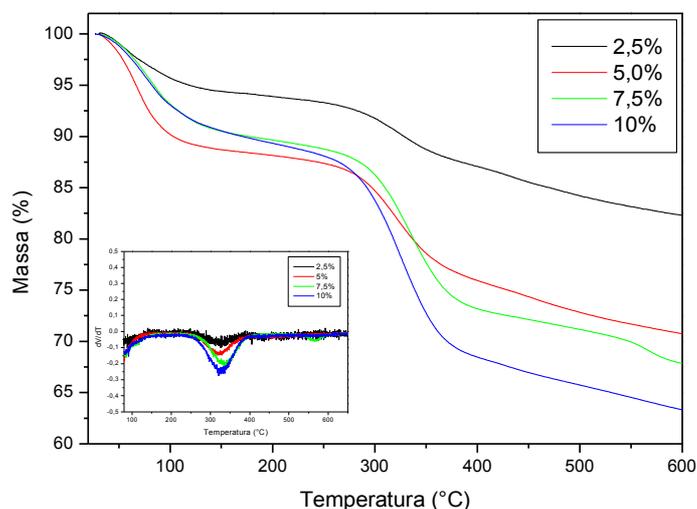


Figura - Termograma dos PMO's contendo SiBipyI₂ em diferentes proporções

Pode-se observar nos termogramas da Figura 43 uma perda de massa até 100 °C para as amostras, que foi atribuída à dessorção de água. Embora, de um modo geral a curva apresente uma perda constante de massa devido a desidroxilação da superfície⁵¹, a partir de 270 °C inicia-se uma pronunciada perda de massa que foi atribuída à dessorção do componente orgânico. O máximo da inflexão dessa perda ocorre em $T = 325$ °C, como mostrado na curva da derivada. Os valores estimados para as perdas de massa para todas as amostras estão apresentados na Tabela 06.

Tabela 06: Perdas de massa relativas às faixas de temperatura entre 25 e 600°C:

Amostra	25 – 150 °C	150 – 600 °C
SBA-15	0,7	11,9
SBA-15/bipy 2,5%	6,3	15,7
SBA-15/bipy 5%	11,3	17,9
SBA-15/bipy 7,5%	9,5	22,6
SBA-15/bipy 10%	9,4	27,2

É possível observar uma tendência de aumento na perda de massa com o aumento do conteúdo orgânico adicionado. Esse resultado é uma evidência que a perda de massa que ocorre com máximo em 325 °C é de fato devida a dessorção do componente orgânico⁵⁴. Para a amostra sem a presença do componente orgânico, ainda é possível perceber perda de massa na

faixa entre 150 e 600 °C, atribuída a dessorção de um resíduo do surfactante, em concordância com os resultados de análise elementar.

A análise termogravimétrica comparativa entre o material híbrido PMO/bipy 2,5% e SBA-15 puro, antes da extração do surfactante, está apresentada na Figura 50.

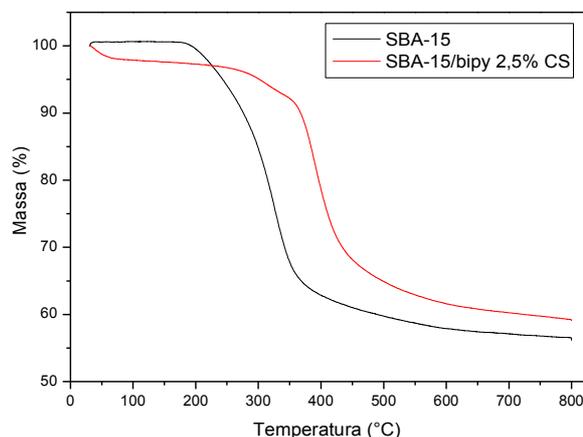


Figura - Termogramas de uma matriz SBA-15 e do PMO/bipy 2,5% antes da extração do surfactante.

Pode-se observar, nos termogramas da Figura 44 que a curva do PMO/bipy 2,5% apresenta claramente dois eventos entre 200 e 600 °C: a) o primeiro até 350 °C atribuído a dessorção do componente orgânico do material híbrido, conforme já discutido; b) e um segundo evento que ocorre até a temperatura de 450°C. O segundo evento foi atribuído a dessorção do surfactante. Nesse segundo evento, é evidente um deslocamento de aproximadamente 100 °C para temperaturas mais altas no PMO/bipy 2,5% em relação ao SBA-15. Esse aumento na temperatura de dessorção do surfactante é uma evidência que o material híbrido interage mais fortemente com o surfactante. É importante destacar que o PMO/bipy 2,5% apresenta características texturais muito parecidas com o SBA-15. Dessa forma, o aumento da temperatura de dessorção do surfactante foi interpretada como sendo devida a interação entre o surfactante e o componente orgânico do material híbrido. Essa interação pode estar relacionada com a mudança nas características texturais, que foi observada com o aumento da carga orgânica, ou seja, o desaparecimento dos poros de 6,3 nm e o aparecimento de poros com 3,5 nm.

Esse foi o primeiro relato do uso de um precursor iônico bisililado, contendo o grupo 4,4-bipiridínio na forma de ponte, na síntese de um PMO usando a rota de síntese do SBA-15.

CONCLUSÃO



6. CONCLUSÃO

Neste trabalho, duas organosílicas foram sintetizadas. A primeira, uma sílica contendo poros hexagonais ordenados funcionalizada com o grupo 3-mercaptopropil. Foram ancorados de forma covalente, 0,98 mmol de grupos mercaptopropil por grama de material. Nesse material, foi observado que a organofuncionalização não alterou as propriedades texturais e estruturais do suporte de sílica. Esse material mostrou capacidade de adsorver 0,9 mmol de Pd(II) por grama de material. A adsorção de Pd(II) se dá através da coordenação do paládio ao grupo mercapto, na proporção estequiométrica 1:1. Esse material é potencialmente interessante para ser utilizado como suporte de nanopartículas metálicas dispersas.

O segundo material, uma organosílica contendo o precursor orgânico iônico 4,4-bipiridínio foi obtida contendo proporções variadas de componente orgânico. Há uma forte interação entre o componente orgânico e o surfactante usado como direcionador de estrutura. O aumento na quantidade de componente orgânico leva a uma diminuição da ordenação dos poros bem como uma alteração nas características texturais tais como: diminuição na área específica e uma conversão gradual dos poros de 6,3 nm, originais do SBA-15 para poros de 3,5 nm, ambos com distribuição unimodal de tamanho.

7. REFERÊNCIAS

- (1) Kresge, C. T.; Leonowicz, M. E.; Roth, W. J.; Vartuli, J. C.; Beck, J. S. *Nature*, **1992**, *359*, 710–712.
- (2) Lebeau, B.; Parmentier, J.; Soulard, M.; Fowler, C.; Zana, R.; Vix-Guterl, C.; Patarin, J. *C. R. Chimie*. **2005**, *8*, 597–607.
- (3) Soler-Illia, G. J. a a; Azzaroni, O. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 1107–1150.
- (4) Zhao, D.; Huo, Q.; Feng, J.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6024–6036.
- (5) Zhao, D.; Feng, J.; Huo, Q.; Melosh, N.; Fredrickson, G.; Chmelka, B.; Stucky, G.; *Science*. **1998**, *279*, 548–552.
- (6) Toufaily, J.; Soulard, M.; Guth, J. L.; Patarin, J.; Delmote, L.; Hamieh, T.; Kodeih, M.; Naoufal, D.; Hamad, H. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2008**, *316*, 285–291.
- (7) Zhang, X.; Huang, N.; Wang, G.; Dong, W.; Yang, M.; Luan, Y.; Shi, Z. *Micropor. Mesopor. Mater.* **2013**, *177*, 47–53.
- (8) Qu, Z.; Shen, S.; Chen, D.; Wang, Y. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2012**, *356*, 171–177.
- (9) Fattori, N.; Maroneze, C. M.; Magosso, H. A.; Kholin, Y. V.; Gushikem, Y. *J. Colloid Interface Sci.* **2012**, *384*, 137–142.
- (10) Liu, Y.; Liu, Z.; Gao, J.; Dai, J.; Han, J.; Wang, Y.; Xie, J.; Yan, Y. *J. Hazard. Mater.* **2011**, *186*, 197–205.
- (11) Goettmann, F.; Moores, A.; Boissière, C.; Le Floch, P.; Sanchez, C. *Thin Solid Films* **2006**, *495*, 280–285.
- (12) Martin, T.; Galarneau, A.; Renzo, F. Di; Brunel, D.; Fajula, F.; *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 1725–1731.
- (13) Hoffmann, F.; Cornelius, M.; Morell, J.; Fröba, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3216–3251.
- (14) Maroneze, C. M.; Magosso, H. A.; Panteleimonov, A. V.; Kholin, Y. V.; Gushikem, Y. *J. Colloid Interface Sci.* **2011**, *356*, 248–256.
- (15) Tapaswi, P. K.; Moorthy, M. S.; Park, S. S.; Ha, C. S. *J. Solid State Chem.* **2014**, *211*, 191–199.
- (16) Abdullah, A. Z.; Sulaiman, N. S.; Kamaruddin, A. H. *Biochem. Eng. J.* **2009**, *44*, 263–270.
- (17) Deng, Q.; Qin, Z.; Yang, Y.; Song, W. *Chinese J. Chem. Eng.* **2015**, *23*, 384–388.
- (18) Ghosh, A.; Patra, C.; Mukherjee, P.; Sastry, M.; Kumar, R. *Micropor. Mesopor. Mater.* **2003**, *58*, 201–211.
- (19) Clennan, E. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 477–492.
- (20) Mercedes, Á.; Ferrer, B.; Fornés, V.; García, H. *Chem. Commun.* **2001**, 2546–2547.
- (21) Ohashi, M.; Aoki, M.; Yamanaka, K.I.; Nakajima, K.; Ohsuna, T.; Tani, T.; Inagaki, S. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 13041–13046.
- (22) International Union of Pure and Apply Chemistry. **1985**, *57*, 603–619.
- (23) Benvenuto, E. V.; Moro, C. C.; Gallas, M. R. *Quim. Nova.* **2009**, *32*, 1926–1933.
- (24) Silvia Grando. Uso da metodologia sol-gel na preparação de materiais amorfos e nanoestruturados à base de sílica contendo grupos orgânicos com propriedades específicas. Tese de doutorado, **2014**, 124f.
- (25) Louro, H.; Borges, T.; Silva, M. J. *Rev. Port. Saúde Pública* **2013**, *31*, 188–200.

- (26) Lebeau, B.; Innocenzi, P. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 886–906.
- (27) Yu, H.; Xia, L.; Zhao, X.; Dong, X. *J. Lumin.* **2015**, *158*, 220–225.
- (28) Costa, T. M. H.; Gallas, M. R.; Benvenuti, E. V.; da Jornada, J. A. H. *J. Non. Cryst. Solids* **1997**, *220*, 195–201.
- (29) Beck, J. S.; Vartulii, J.C.; Roth, W. J.; Leonowicz M.E.; Kresge C. T.; Schmitt, K. D.; Chu, C. T.; Olson, D. H.; Sheppard E.W.; McCullen S.B.; Higgins, J. B.; Schlenkert, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 10834–10843.
- (30) Grün, M.; Unger, K. K.; Matsumoto, A.; Tsutsumi, K. *Micropor. Mesopor. Mater.* **1999**, *27*, 207–216.
- (31) Gao, C.; Qiu, H.; Zeng, W.; Sakamoto, Y.; Terasaki, O.; Sakamoto, K.; Chen, Q.; Che, S.; *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 3904–3914.
- (32) Huo, Q.; Margolese, D. I.; Ciesla, U.; Demuth, D. G.; Feng, P.; Gier, T. E.; Sieger, P.; Firouzi, A.; Chmelka, B. F.; Schüth, F.; Stucky, G. D.; *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 1176–1191.
- (33) Galarneau, A.; Cambon, H.; Di Renzo, F.; Ryoo, R.; Choi, M.; Fajula, F. *New J. Chem.* **2002**, *27*, 73–79.
- (34) Barba-Izquierdo, I.; Sousa, E.; Doadrio, J. C.; Doadrio, A. L.; Pariente, J. P.; Martínez, A.; Babonneau, F.; Vallet-Regí, M.; *J. Sol-gel Sci. Technol.* **2009**, *50*, 421–429.
- (35) Sanchez, C.; Beleville, P.; Popall, M.; Nicole, L.; *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 696–753.
- (36) Khdary, N. H.; Ghanem, M. A.; Merajuddine, M. G.; Bin Manie, F. M. *J. CO₂ Util.* **2014**, *5*, 17–23.
- (37) Kang, T.; Park, Y.; Yi, J. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2004**, *43*, 1478–1484.
- (38) Guari, Y.; Thieuleux, C.; Mehdi, A.; Reyé, C.; Corriu, R. J. P.; Gomez-Gallardo, S.; Philippot, K.; Chaudret, B.; Dutartre, R. *Chem. Commun.* **2001**, 1374–1375.
- (39) Guari, Y.; Thieuleux, C.; Mehdi, A.; Reye, C.; Corriu, R. J. P.; Gomez-gallardo, S.; Philippot, K.; Chaudret, B. *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 2017–2024.
- (40) Xia, L. Y.; Hu, Y. C.; Rong, M. Z.; Liang, Y. J. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 168–174.
- (41) Parambadath, S.; Rana, V. K.; Zhao, D.; Ha, C.-S. *Micropor. Mesopor. Mater.* **2011**, *141*, 94–101.
- (42) Karimi, B.; Elhamifar, D.; Yari, O.; Khorasani, M.; Vali, H.; Clark, J. H.; Hunt, A. J. *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 13520–13530.
- (43) Dutta, S.; Kao, H.-M.; Wu, K. C.-W. *APL Mater.* **2014**, *2*, 113314.
- (44) Asefa, T.; MacLachan, M. J.; Coombs, N.; Ozin, G.A.; *Nature* **1999**, *402*, 867–871.
- (45) Inagaki, S.; Guan, S.; Fukushima, Y.; Ohsuna, T.; Terasaki, O.; *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *41*, 9611–9614.
- (46) Melde, B. J.; Holland, B. T.; Blanford, C. F.; Stein, A. *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 3302–3308.
- (47) Pérez-Quintanilla, D.; Morante-Zarcero, S.; Sierra, I. *J. Colloid Interface Sci.* **2014**, *414*, 14–23.
- (48) Gañán, J.; Morante-Zarcero, S.; Pérez-Quintanilla, D.; Sierra, I. *Microchem. J.* **2014**, *114*, 53–58.
- (49) López, M. I.; Esquivel, D.; Jiménez-Sanchidrián, C.; Romero-Salguero, F. J.; Van Der Voort, P. *J. Catal.* **2015**, *326*, 139–148.
- (50) Pereira, M. B.; Michels, A. F.; Gay, D. S. F.; Benvenuti, E. V.; Costa, T. M. H.; Horowitz, F. *Opt. Mater.* **2010**, *32*, 1170–1176.
- (51) Gay, D. S. F.; Fernandes, T. H. M.; Amavisca, C. V.; Cardoso, N. F.; Benvenuti, E. V.; Costa, T. M. H.; Lima, E. C. *Desalination* **2010**, *258*, 128–135.

- (52) Arenas, L. T.; Gay, D. S. F.; Moro, C. C.; Dias, S. L. P.; Azambuja, D. S.; Costa, T. M. H.; Benvenutti, E. V.; Gushikem, Y. *Micropor. Mesopor. Mater.* **2008**, *112*, 273–283.
- (53) Fattori, N.; Maroneze, C. M.; Costa, L. P. Da; Strauss, M.; Mazali, I. O.; Gushikem, Y. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2013**, *437*, 120–126.
- (54) Barrett, E. P.; Joyner, L. G.; Halenda, P. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 373–380.
- (55) Lin, D.-H.; Jiang, Y.-X.; Wang, Y.; Sun, S.-G. *J. Nanomater.* **2008**, *2008*, 1–10.
- (56) Wan, M. M.; Gao, L.; Chen, Z.; Wang, Y. K.; Wang, Y.; Zhu, J. H. *Micropor. Mesopor. Mater.* **2012**, *155*, 24–33.
- (57) Marler, B.; Oberhagemann, U.; Vortmann, S.; Gies, H. *Micropor. Mater.* **1996**, *6*, 375–383.
- (58) Dabadie, T.; Ayral, A.; Guizard, C.; Cot, L.; Lacan, P. *J. Mater Chem.* **1996**, *6*, 1789–1794.
- (59) Aguado, J.; Arsuaga, J. M.; Arencibia, A. *Micropor. Mesopor. Mater.* **2008**, *109*, 513–524.
- (60) Machado, M. E.; De Menezes, E. W.; Bregles, L. P.; Caramão, E. B.; Benvenutti, E. V.; Zini, C. A. *J. Sep. Sci.* **2013**, *36*, 1636–1643.
- (61) Zhang, J.; Huang, G.; Zhang, C.; He, Q.; Huang, C.; Yang, X.; Song, H.; Liang, Z.; Du, L.; Liao, S. *Chinese J. Catal.* **2013**, *34*, 1519–1526.
- (62) Margolese, D.; Melero, J. A.; Christiansen, S. C.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D. *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 2448–2459.
- (63) Tomer, V. K.; Malik, R.; Jangra, S.; Nehra, S. P.; Duhan, S. *Mater. Lett.* **2014**, *132*, 228–230.
- (64) Wei, Q.; Chen, H.-Q.; Nie, Z.-R.; Hao, Y.-L.; Wang, Y.-L.; Li, Q.-Y.; Zou, J.-X. *Mater. Lett.* **2007**, *61*, 1469–1473.
- (65) Burkett, S. L.; Sims, S. D.; Mann, S. *Chem. Commun.* **1996**, 1367.
- (66) Suriyanon, N.; Punyapalakul, P.; Ngamcharussrivichai, C. *Mater. Chem. Phys.* **2015**, *149-150*, 701–712.
- (67) Colthup, N.B.; Daly, L. H.; Wiberley, S.E.; *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, 3rd ed. Academic Press, **1990**
- (68) Gregg, S. J.; Sing, K. S. W. *Adsorption, Surface Area and Porosity*; 2nd ed.; Academic Press: London, **1982**