

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

Jordana Silva Abreu

**SÍNTESE DE ADSORVENTES DE SÍLICA NANO-ESTRUTURADOS POR  
TECNOLOGIA SOL-GEL E TRATAMENTO HIDROTHERMAL**

Belo Horizonte  
2022

Jordana Silva Abreu

**SÍNTESE DE ADSORVENTES DE SÍLICA NANO-ESTRUTURADOS POR  
TECNOLOGIA SOL-GEL E TRATAMENTO HIDROTHERMAL**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para obtenção do título de Mestra em Engenharia Química.

Orientador: Manuel Houmard, Dr.  
Coorientador: Eduardo Nunes, Dr.

**Belo Horizonte  
2022**

A162s

Abreu, Jordana Silva.

Síntese de adsorventes de sílica nano-estruturados por tecnologia sol-gel e tratamento hidrotérmico [recurso eletrônico] / Jordana Silva Abreu. – 2022.

1 recurso online (121 f. : il., color.) : pdf.

Orientador: Manuel Houmard.

Coorientador: Eduardo Henrique Martins Nunes.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.

Inclui bibliografia.

Exigências do sistema: Adobe Acrobat Reader.

1. Engenharia química - Teses. 2. Ciência dos materiais - Teses. 3. Sílica - Teses. 4. Adsorção - Teses. 5. Solventes - Teses. 6. Grafeno - Teses. I. Houmard, Manuel. II. Nunes, Eduardo Henrique Martins. III. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. IV. Título.

CDU: 66.0(043)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

### FOLHA DE APROVAÇÃO

## "SÍNTESE DE ADSORVENTES DE SÍLICA NANO-ESTRUTURADOS POR TECNOLOGIA SOL-GEL E TRATAMENTO HIDROTHERMAL"

Jordana Silva Abreu

Dissertação submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como parte dos requisitos à obtenção do título de **MESTRE EM ENGENHARIA QUÍMICA**.

#### 297ª DISSERTAÇÃO APROVADA EM 30 DE SETEMBRO DE 2022 POR:



Documento assinado eletronicamente por **Eduardo Henrique Martins Nunes, Professor do Magistério Superior**, em 30/09/2022, às 21:02, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Daniel Dornellas Athayde, Usuário Externo**, em 30/09/2022, às 21:04, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Bárbara Caroline Ricci Nunes, Usuário Externo**, em 30/09/2022, às 21:04, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Fernando Cabral Lage, Usuário Externo**, em 30/09/2022, às 21:06, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Manuel Noel Paul Georges Houmard, Professor do Magistério Superior**, em 30/09/2022, às 21:11, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site [https://sei.ufmg.br/sei/controlador\\_externo.php?acao=documento\\_conferir&id\\_orgao\\_acesso\\_externo=0](https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador **1781359** e o código CRC **8D1C6EF4**.

## AGRADECIMENTOS

Saber agradecer e reconhecer as bênçãos da nossa vida é uma dádiva. Ser grato pelas pessoas e pelas conquistas ilumina o caminho de tudo de bom que ainda vamos receber, além de ser um sentimento que tem muito a nos ensinar. Reconhecer a importância de pessoas e momentos faz bem a quem expressa e a quem se é grato. Isso porque na matemática do amor o compartilhar não é dividir, mas sim multiplicar felicidade.

Então, pela simples vontade de amar e de distribuir amor, registro minha gratidão a absolutamente todos que, até aqui, contribuíram direta ou indiretamente para a materialização do que, para mim, outrora, não era mais do que um sonho.

Em primeiro lugar agradeço aos meus pais, Helena e José. São eles que me deram a base e todo o suporte que precisei para alcançar todos os meus sonhos. Sonhos que não foram, e não são, poucos. O amor que tenho por eles, e que sei que possuem por mim, me motiva a cada dia.

Em segundo, agradeço a toda minha família. Nela está meu querido irmão, João, e tias, Dina e Diva, que são verdadeiras, e sem dever em nada, mães para mim.

Aos profissionais e professores que passaram pela minha formação e doaram seus conhecimentos, conselhos, ensinamentos e experiências sou muito grata. Em especial, agradeço aos meus orientadores Professores Manuel Houmard e Eduardo Nunes, pela grande paciência, oportunidade e por se tornarem mestres e amigos para toda vida. Digo asseguradamente que foi um presente do universo ter Manuel Houmard como orientador do meu mestrado.

Aos meus amigos e colegas, agradeço por terem dividido tantas alegrias e angústias. Ao amigo de laboratório, Leonardo, agradeço por toda a ajuda no desenvolvimento da parte experimental e por ter feito os dias de laboratório mais agradáveis.

Agradeço também ao departamento de Engenharia Química, pela oportunidade de estudar numa Instituição de ensino de excelência, ao CNPq pela bolsa concedida e à FAPEMIG pelo apoio no âmbito do projeto TEC – APQ-01881-18.

Por fim, agradeço ao responsável por tudo isso existir, Deus, pela vida, saúde, família e por me permitir desfrutar de tantas realizações.

## RESUMO

No presente trabalho foi sintetizado adsorventes de sílica por tecnologia sol-gel utilizando o Tetraetilortosilicato (TEOS) como precursor de sílica, água e três diferentes tipos de solventes alcoólicos (etanol, isopropanol e tert-butanol), obedecendo uma razão molar TEOS:H<sub>2</sub>O:álcool de 1:4:4 e sem uso de catalizador. Os processos de gelificação e envelhecimento, realizados em autoclave, foram realizados em diferentes temperaturas, indo da temperatura ambiente (aproximadamente 30°C) até 180°C. Foi investigada também a síntese de um conjunto 2D/3D, onde os géis de sílica 3D foram formados na superfície de folhas de óxido de grafeno 2D (GO). As estruturas dos géis aqui produzidos foram caracterizadas por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), adsorção e dessorção de N<sub>2</sub>, e microscopia eletrônica de varredura (MEV). O efeito das diferentes condições de síntese nas propriedades dos géis e capacidades de adsorção de N<sub>2</sub> e vapor d'água foram comparados com a de uma sílica comercial para fins de estabelecer as melhores condições. Como resultado, notou-se que com o aumento da temperatura da autoclave houve um aumento do diâmetro médio dos poros, volume específico de mesoporos e das capacidades de adsorção, superando a sílica comercial. Essa crescente porosidade parece ser o resultado de um maior aprisionamento de moléculas de álcool e água durante a formação da rede de sílica através das reações sol-gel, apesar de uma densificação dentro da autoclave cada vez mais importante. Esse processo de densificação mostrou também ser mais significativo quando se usou um álcool com ponto de ebulição mais elevado, reduzindo drasticamente a capacidade de adsorção para a amostra sintetizada com tert-butanol e gelificada a 120°C. As capacidades de adsorção de vapor d'água de amostras moídas ou não moídas se mostraram bem próximas, sendo considerada preferível a utilização do material não moído pela facilidade de operação e vantagens em termos de segurança e sustentabilidade ambiental. Já comparando as amostras com e sem (óxido de grafeno) GO, observou-se que houve um forte decréscimo no volume específico de poros para a amostra com inserção de óxido de grafeno associado ao fato da suspensão de óxido de grafeno possuir um pH ácido, fazendo com que houvesse uma expressiva redução na taxa de condensação durante a formação da rede de sílica.

Palavras-chave: sílica mesoporosa; TEOS; sol-gel; tratamento hidrotermal; temperatura de gelificação; solvente alcoólico; adsorção; óxido de grafeno.

## ABSTRACT

In the present work, silica adsorbents were synthesized by sol-gel technology using Tetraethylorthosilicate (TEOS) as silica precursor, water and three different types of alcoholic solvents (ethanol, isopropanol and tert-butanol), respecting a TEOS:H<sub>2</sub>O:alcohol molar ratio of 1:4:4 and without using catalyst. The gelation and aging processes, carried out in autoclave, were carried out at different temperatures, ranging from room temperature (approximately 30°C) to 180°C. The synthesis of a 2D/3D set was also investigated, where 3D silica gels were formed on the surface of 2D graphene oxide (GO) sheets. The structures of the gels produced here were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), N<sub>2</sub> adsorption and desorption, and scanning electron microscopy (SEM). The effect of different synthesis conditions on the properties of the gels and their N<sub>2</sub> and water vapor adsorption capacities were compared with the one of a commercial silica in order to establish the best conditions. As a result, it was noticed that with the increase of the autoclave temperature, there was an increase of the pores average diameter, mesoporous specific volume and adsorption capacities, surpassing the commercial silica. This increasing porosity appears to be the result of a greater entrapment of alcohol and water molecules during the formation of the silica network through sol-gel reactions, despite an increasingly important densification within the autoclave. This densification process was also shown to be more significant when using an alcohol with a higher boiling point, drastically reducing the adsorption capacity for the sample synthesized with tert-butanol and gelled at 120°C. The water vapor adsorption capacities of ground or unground samples were shown to be very close, with the use of unground material being considered preferable due to the ease of operation and advantages in terms of safety and environmental sustainability. Comparing the samples with and without GO, it was observed that there was a strong decrease in the specific volume of pores for the sample with the insertion of graphene oxide associated with the fact that the graphene oxide suspension has an acid pH, causing an expressive reduction in the condensation rate during the formation of the silica network.

Keywords: mesoporous silica; TEOS; sol-gel; hydrothermal treatment; gelation temperature; alcoholic solvent; adsorption; graphene oxide.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Princípio de funcionamento de um desumidificador de adsorção profissional. .....	17
Figura 2 - Isotermas de Adsorção.....	26
Figura 3 - Etapas processo de adsorção.....	27
Figura 4 - Diferentes tipos de poros em um sólido quanto à sua forma.....	31
Figura 5 - Estrutura da sílica gel mostrando um possível poro da partícula de sílica (a), um grupo siloxano (b), um grupo silanol isolado (c), silanóis vicinais (d) e silanóis geminais (e). .....	36
Figura 6 - Modificações na superfície da sílica a partir do aquecimento. Desidratação e desidroxilação.....	38
Figura 7 - Diferentes rotas de matérias inorgânicos obtidos via método sol-gel. ....	41
Figura 8 - Fórmula Estrutural do TMOS e do TEOS. ....	44
Figura 9 - Esquema simplificado da reação de hidrólise no processo sol-gel.....	45
Figura 10 - Mecanismo de hidrólise de um alcóxissilano usando catalisador ácido. ....	46
Figura 11 - Mecanismo de hidrólise de um alcóxissilano usando catalisador básico. ....	47
Figura 12 - Esquema simplificado das reações de condensação aquosa e alcoólica no processo sol-gel. ....	48
Figura 13 - Mecanismo de condensação de um alcóxissilano usando catalisador ácido. ....	49
Figura 14 - Mecanismo de condensação de um alcóxissilano usando catalisador básico. .....	49
Figura 15 - - Efeito do pH na taxa relativa de hidrólise e condensação.....	55
Figura 16 - Dois caminhos mecanísticos possíveis da sílica MCM-41.....	59
Figura 17 - Estruturas dos diferentes tipos de micelas (A = esférica, B = cilíndrica, C = bicamada planar (lamelar), D = micelas reversas, E = Fases bi-contínuas e F = ípossomos. .....	59
Figura 18 - Recipiente de teflon e autoclave utilizados na gelificação das amostras em forno. ....	61
Figura 19 - Espectro FTIR típico das amostras adsorventes sintetizadas por tecnologia sol-gel utilizando solvente etanol. ....	66
Figura 20 - Comparação dos espectros de FTIR das amostras adsorventes sintetizadas por tecnologia sol-gel, utilizando solvente etanol e gelificadas nas temperaturas de 60, 120 e 180°C.....	67

Figura 21 - Isotermas de adsorção-dessorção de N <sub>2</sub> das amostras sintetizadas com solvente etanol modificando a temperatura de gelificação de temperatura ambiente até 180°C. Símbolos cheios representam as adsorções e os vazios as dessorções.....	69
Figura 22 - Volume de poro incremental em função do diâmetro de poro para as amostras sintetizadas com solvente etanol modificando a temperatura de gelificação. Em insert se encontra a distribuição de poro até o diâmetro de 100 nm.....	72
Figura 23 - Imagens MEV das amostras sintetizadas com solvente etanol modificando a temperatura de gelificação a) 180°C b) 120°C c) 60°C. ....	73
Figura 24 - Fotografia digital de duas amostras sintetizadas com solvente etanol com diferentes temperaturas de gelificação a) 60 °C b) 180 °C.....	74
Figura 25 - Ciclos de sorção de vapor de água realizados em câmara úmida a 30°C e 60% UR para as amostras de adsorventes sintetizadas pela tecnologia sol-gel com solvente etanol e gelificadas com diferentes temperaturas: ET180 (■), ET150 (●), ET120 (▲), ET90 (▼), ET60 (◆), ET.AMB (►) e SC (★). Os ciclos de dessorção foram realizados a 100°C em uma estufa.....	75
Figura 26 - Espectro FTIR típico das amostras adsorventes sintetizadas pela tecnologia sol-gel utilizando solvente isopropanol.....	77
Figura 27 - Isotermas de adsorção-dessorção de N <sub>2</sub> das amostras sintetizadas com solvente isopropanol usando temperatura de gelificação de 180, 120 e 60°C. Símbolos cheios representam as adsorções e os vazios as dessorções.....	78
Figura 28 - Imagens MEV das amostras sintetizadas com solvente isopropanol modificando a temperatura de gelificação a) 180°C b) 120°C c) 60°C.....	81
Figura 29 - Ciclos de sorção de vapor de água realizados em câmara úmida a 30°C e 60% UR para as amostras de adsorventes sintetizadas pela tecnologia sol-gel com solvente isopropanol e gelificadas com diferentes temperaturas: ISOPR180 (■), ISOPR150 (●), ISOPR120, ISOPR90 (▼), ISOPR60 (◆), ISOPR.AMB (►) e SC (★). Os ciclos de dessorção foram realizados a 100°C em estufa.....	82
Figura 30 - Espectro FTIR típico das amostras de adsorventes sintetizadas pela tecnologia sol-gel utilizando diferentes álcoois usando uma temperatura de gelificação de 120°C.	84
Figura 31 - Imagens MEV de amostras gelificadas a 120°C usando os diferentes solventes alcoólicos: a) etanol, b) isopropanol e c) tert-butanol.....	85
Figura 32 - Isotermas de adsorção-dessorção de N <sub>2</sub> das amostras sintetizadas com os diferentes solventes, etanol, isopropanol e tert-butanol, e gelificadas a mesma temperatura de 120°C. Símbolos cheios representam as adsorções e os vazios as dessorções.....	87

Figura 33 - Ciclos de sorção de vapor de água realizados em câmara úmida a 30°C e 60% UR para as amostras de adsorventes sintetizadas pela tecnologia sol-gel com solvente etanol (ET120 (■)), isopropanol (ISOPR120 (●)) e tert-butanol (ISOPR90 (▼)), gelificadas a 120°C. Os ciclos de dessorção foram realizados a 100°C em estufa.....	88
Figura 34 - Ciclos de sorção de vapor de água realizados em câmara úmida a 30°C e 60% UR para as amostras de adsorventes de alta granulometria (a, linhas cheias) e baixa granulometria (b, linhas pontilhadas) sintetizadas pela tecnologia sol-gel com solvente etanol e gelificadas com diferentes temperaturas: ET180 (■), ET150 (●), ET120 (▲), ET90 (▼), ET60(◆), ET.AMB (▶) e SC (★). Os ciclos de dessorção foram realizados a 100°C em uma estufa.....	90
Figura 35 - Ciclos de sorção de vapor de água realizados em câmara úmida a 30°C e 60% UR para as amostras de adsorventes de alta granulometria (a, linhas cheias) e baixa granulometria (b, linhas pontilhadas) sintetizadas pela tecnologia sol-gel com solvente isopropanol e gelificadas com diferentes temperaturas: ISOPR150 (●), ISOPR120 (▲), ISOPR90 (▼), ISOPR60 (◆) e ISOPR.AMB (▶). Os ciclos de dessorção foram realizados a 100°C em estufa. A amostra gelificada a 180°C (ISOPR180) não foi representada devido a um problema experimental que ocorreu com referida amostra. .	91
Figura 36 - Amostra com inserção de GO suspenso em água após período de agitação e repouso com notável heterogeneidade.....	94
Figura 37 - Amostra homogênea com inserção de GO suspenso em etanol e gelificada à temperatura ambiente durante 27 dias. ....	95
Figura 38 - Partículas de amostra com inserção de GO suspenso em etanol e gelificada à 180 °C em autoclave. ....	96
Figura 39 - Amostra com inserção de GO suspenso em etanol, gelificada à 120 °C em reator hermético e com notável heterogeneidade. ....	96
Figura 40 - Amostra (GOE60.a) com inserção de GO suspenso em etanol, gelificando a 60°C em manta térmica com agitação magnética. ....	97
Figura 41 - Espectro FTIR da amostra GOE60.a de sílica sol-gel com inserção de GO gelificada a 60°C em manta térmica com agitação magnética. ....	98
Figura 42 - Isotermas de adsorção-dessorção de N <sub>2</sub> das amostras ET.AMB, GOE.AMB e GOE60.a. ....	99
Figura 43 - Imagens MEV da amostra sintetizadas com inserção de óxido de grafeno suspenso em etanol e gelificada a 60°C em manta térmica com agitação magnética (GOE60.a). ....	101

Figura 44 - Ciclos de sorção de vapor de água realizados em câmara úmida a 30°C e 60% UR para as amostras de adsorventes sintetizadas pela tecnologia sol-gel com solvente etanol, com e sem inserção de óxido de grafeno e gelificadas com diferentes temperaturas: ET.AMB (■), GOE60.a (●) e GOE.AMB(▲). Os ciclos de dessorção foram realizados a 100°C em uma estufa..... 102

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Distinções entre adsorção física e adsorção química.....	24
Tabela 2 – Classificação dos diferentes tipos de sílica sintética. ....	35
Tabela 3 – Alcóxidos de silícios mais utilizados na preparação do gel de sílica. ....	44
Tabela 4 – Influência do catalizador no processo sol-gel e nas propriedades estruturais dos géis. ....	55
Tabela 5 - Nomenclatura das amostras.....	62
Tabela 6 - Parâmetros estruturais das amostras sintetizadas com solvente etanol modificando a temperatura de gelificação e da sílica comercial (SC). ....	70
Tabela 7 – Parâmetros estruturais das amostras sintetizadas com solvente isopropanol modificando a temperatura de gelificação.....	79
Tabela 8 – Parâmetros estruturais das amostras sintetizadas com diferentes solventes, etanol, isopropanol e tert-butanol, e gelificadas a mesma temperatura de 120°C.....	88
Tabela 9 – Parâmetros estruturais das amostras ET.AMB, GOE.AMB e GOE60.a. ...	100

## LISTA DE ABREVIATURAS

ISGS	Internacional Sol-Gel Society
TEOS	Tetraetilortosilicato
$\Delta G$	Energia livre de Gibbs
$\Delta H$	Variação da entalpia
$\Delta S$	Variação da entropia
T	Temperatura
q <sub>e</sub>	Capacidade de adsorção no equilíbrio
C <sub>e</sub>	Concentração de adsorvato no equilíbrio
E <sub>ads</sub>	Eficiência de remoção do adsorvente
C <sub>0</sub>	Concentração inicial de adsorvato
V	Volume
m	Massa
BET	Brunauer, Emmet e Teller
pHPZC	pH do ponto de carga zero
PZC	Ponto de carga zero
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
$\alpha_{OH}$	Densidade de grupos silanóis
CP-MAS-NMR	Ressonância magnética nuclear de estado sólido
TMOS	Tetrametoxisilano
HMPA	Hexametilfosforamida
DCCA	Drying control xiipossom aditive
APD	Secagem à pressão ambiente
TMCS	Trimetilclorosilano
HMDS	Hezametilidisilozano
HMDSO	Hexametildisiloxano
R <sub>w</sub>	Razão molar de água para alcóxido
MCM	Mobile Crystalline Material
PEO-PPO-PEO	Poli (óxidos de Etileno e óxido de Propileno)
EtOH	Etanol absoluto
iPrOH	Isopropanol
BtOH	1-Butanol
GO	Óxido de grafeno

CTNano	Centro de Tecnologia em Nanomateriais e Grafeno
$V_{ads}$	Volume de nitrogênio adsorvido
BJH	Barret-Joyner-Halenda
NLDFT	Teoria de densidade funcional não local
DRX	Difração de raio-X
DEMET	Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais
UFMG	Universidade Federal de Minas Gerais
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
SEM	Scanning Electron Microscopy
EDS	Espectrometria de raio X dispersivo em energia
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
FTIR	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier
KBr	Brometo de potássio
RTA	Reflectância total atenuadas
UR	Umidade relativa
$q_t$	Quantidade adsorvida
$m_t$	Massa da amostra com vapor de água no tempo t
$m_s$	Massa da amostra seca
$C_t$	Concentração no tempo t
$C_i$	Concentração inicial de adsorvato

## SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	17
2 OBJETIVOS.....	20
2.1 OBJETIVO GERAL.....	20
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	20
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	21
3.1 ADSORÇÃO .....	21
3.1.1 Adsorção física e adsorção química .....	22
3.1.2 Equilíbrio de adsorção e isothermas de adsorção.....	24
3.1.3 Cinética de adsorção.....	26
3.1.3.1 Fatores que influenciam e controlam a cinética de adsorção .....	28
3.1.4 Porosidade .....	30
3.1.5 Adsorventes .....	32
3.2 SÍLICA .....	34
3.2.1 Apresentação .....	34
3.2.2 Superfície da sílica.....	36
3.3 PROCESSO SOL-GEL .....	38
3.3.1 Apresentação .....	38
3.3.2 Vantagens e desvantagens .....	42
3.3.3 Química e etapas do processo sol-gel.....	43
3.3.3.1 Precursor.....	43
3.3.3.2 Hidrólise .....	45
3.3.3.3 Condensação.....	47
3.3.3.4 Gelificação e envelhecimento.....	50
3.3.3.5 Secagem dos géis.....	51
3.3.3.5.1 Xerogel .....	51
3.3.3.5.2 Aerogel .....	52

3.3.3.5.3 Criogel .....	53
3.3.4 Parâmetros de síntese nas características da sílica sol-gel .....	53
3.3.4.1 pH .....	54
3.3.4.2 Razão molar água/alcoxi .....	56
3.3.4.3 Solvente .....	57
3.3.4.4 Agentes direcionadores.....	58
4 METODOLOGIA.....	60
4.1 REAGENTES.....	60
4.2 PROCEDIMENTOS DE SÍNTESE .....	60
4.3 CARACTERIZAÇÃO DA SÍLICA SOL-GEL .....	62
4.3.1 Análise de Adsorção e Dessorção de Nitrogênio .....	62
4.3.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	63
4.3.3 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....	64
4.4 ENSAIO DE ADSORÇÃO DE VAPOR DE ÁGUA .....	64
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	65
5.1 INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NA GELIFICAÇÃO .....	65
5.1.1 Solvente Etanol.....	65
5.1.1.1 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) 65	
5.1.1.2 Adsorção-dessorção gasosa de nitrogênio.....	67
5.1.1.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	72
5.1.1.4 Adsorção de vapor de água.....	74
5.1.2 Solvente Isopropanol .....	76
5.1.2.1 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) 76	
5.1.2.2 Adsorção-dessorção gasosa de nitrogênio.....	77
5.1.2.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	80
5.1.2.4 Adsorção de vapor de água.....	81
5.2 INFLUÊNCIA DO SOLVENTE.....	83

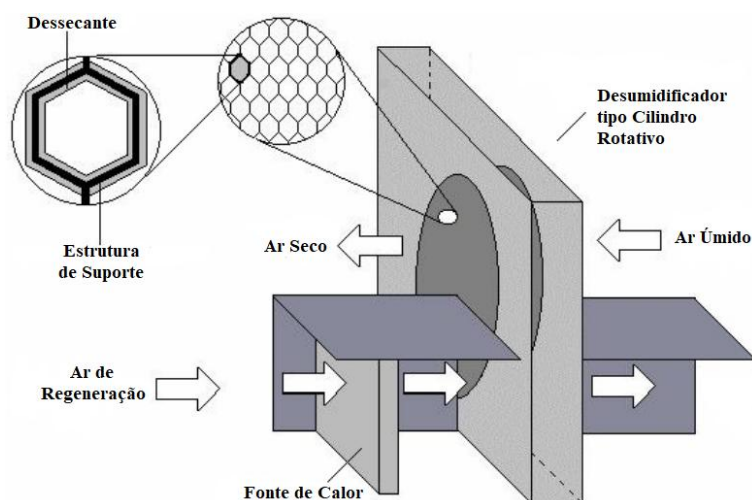
5.2.1 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) .....	83
5.2.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	84
5.2.3 Adsorção-dessorção gasosa de nitrogênio.....	86
5.2.4 Adsorção de vapor de água.....	88
5.3 INFLUÊNCIA DA GRANULOMETRIA .....	89
5.4 GEL DE SÍLICA COM ÓXIDO DE GRAFENO.....	93
5.4.1 Preparação e processo de gelificação .....	93
5.4.2 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) .....	98
5.4.3 Adsorção-dessorção gasosa de nitrogênio.....	99
5.4.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	100
5.4.5 Adsorção de vapor de água.....	101
6 CONCLUSÃO.....	103
7 SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS.....	105
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	106

## 1 INTRODUÇÃO

Em diversos segmentos da indústria e de outras áreas de produção e armazenamento de produtos, é comum a utilização de materiais e equipamentos de desumidificação do ar. Essa medida é realizada para garantir um ambiente propício à conservação adequada do produto ou equipamento, além de evitar o surgimento de fungos e bactérias que se proliferam em ambientes úmidos. A umidade relativa do ar deve ser mantida dentro dos padrões, seguindo exigências e leis vigentes, em ambientes como hospitais, câmaras frias e frigoríficas, indústria alimentícia, de laticínios e farmacêutica, silos de armazenamento de grãos, internos de caldeiras e turbinas e fabricação de vidros blindados (MELO, 2002).

Assim, com o avanço industrial e o aumento da necessidade de novas tecnologias de dessecação, cresce o estudo envolvendo materiais altamente eficientes e alternativos como adsorventes, para utilização em processos adsorptivos em dessecadores (CAMARGO *et al.*, 2005). Alguns desses dessecadores, desumidificadores de adsorção profissionais, como o ilustrado na Figura 1, mantêm níveis de umidade iguais ou inferiores a 30% através de um sistema de adsorção por rotor dessecante (APRILE & MOTTA, 2013), revestido de material higroscópico com alta capacidade adsorvente (tipicamente sílica gel) (NETI & WOLFE, 2000), que consegue remover a umidade do ar em excesso até em baixas temperaturas de  $-20^{\circ}\text{C}$  (MELO, 2002).

Figura 1 - Princípio de funcionamento de um desumidificador de adsorção profissional.



Fonte: Adaptado de CAMARGO *et al.* (2005)

Além dos carvões ativados, argilas ativadas, aluminas ativadas e zeolitas, a sílica gel estão entre os principais adsorventes utilizados pela indústria por sua alta capacidade de adsorção, grande área superficial, estabilidade térmica, mecânica e química, alta pureza e homogeneidade, baixa densidade e alta porosidade (MELO, 2002). Por ser um material com excelentes propriedades, a sílica gel possui outras variadas aplicações, como, por exemplo, catalisadores, sensores, dispositivos ópticos, agentes espessantes, membranas, camadas protetoras, cromatografia e aplicações biológicas (imobilização, reconhecimento, liberação de drogas, encapsulamento de microorganismos, entre outros) (CIRIMINNA *et al.*, 2013).

A partir da tecnologia sol-gel, que promove uma homogeneização em nível molecular dos reagentes em baixas temperaturas, é possível produzir diferentes estruturas de sílicas géis (MACKENZIE, 1988). O processo sol-gel, em suma, envolve reações de hidrólise e policondensação, que são responsáveis pela formação inicialmente de um sol e, posteriormente, a formação de um gel, a partir de precursores como alcoóxidos de silício (no caso do presente estudo, o Tetraetilortosilicato, TEOS), em presença de solventes alcoólicos e água. Com a gelificação e envelhecimento, ocorre a consolidação da estrutura da rede sólida imersa em fase líquida, que é retirada pelo processo de secagem (BRINKER; SCHERER, 1990). As características da rede porosa, tais como o tamanho médio dos poros, volume dos poros, distribuição e forma dos mesmos podem ser alteradas conforme as diferentes condições de síntese. Parâmetros como pH do sol, razão molar entre água e precursor, tipo de solvente utilizado, tempo de reação, adição ou não de agentes direcionadores de poros e catalisadores, temperatura de gelificação, tipo de secagem, dentre outras variações, interferem nas propriedades estruturais e físicas dos materiais resultantes (BRINKER; SCHERER, 1990).

Alguns mecanismos de síntese utilizando o processo sol-gel e o tratamento hidrotermal já foram propostos (PAVLENKO *et al.*, 2018). Dentre eles, a sínteses de materiais mesoporosos empregando tratamento hidrotermal em forno microondas (SILVA, 2003), o tratamento a vapor para avaliação da estabilidade hidrotermal de membrana de SiO<sub>2</sub>-fluor (KANEZASHI *et al.*, 2021), a investigação da estabilidade hidrotermal de membranas microporosas de nióbia-sílica (BOFFA *et al.*, 2008) e a preparação de sílica

mesoporosa de poros ultra grandes por envelhecimento em autoclave e posterior calcinação (600°C) em forno mufla (LEE *et al.*, 2018). Além desses, o estudo realizado por Fonseca *et al.* (2022) investigou a influência de duas temperaturas de gelificação (60 e 90°C), em frasco fechado, nas propriedades de adsorção estrutural da sílica sol-gel e Winkler *et al.* (2019) investigaram os aspectos fundamentais do uso de solventes, etanol e tert-butanol, respectivamente, na elaboração de aerogel de sílica com gelificação a 50°C. Nesses estudos, foi possível perceber, de maneira geral, que o processo hidrotermal, e, em particular, a temperatura de síntese, tem uma influência importante sobre a estrutura final da sílica.

Dessa forma, com o intuito de controlar cada vez melhor a formação das estruturas porosas dos materiais de sílica sintetizados por tecnologia sol-gel, neste estudo foi analisado os efeitos da síntese sol-gel com tratamento hidrotermal usando três diferentes tipos de solventes alcoólicos (etanol, isopropanol e tert-butanol) e diferentes temperaturas de gelificação. A influência das diferentes condições de síntese nas propriedades dos géis e nas capacidades de adsorção de moléculas de água foram avaliadas e comparadas com as de sílica comercial, a fim de estabelecer as melhores condições. Além do efeito das variáveis citadas no processo sol-gel e influência da granulometria na capacidade adsortiva, foi investigada também a síntese de um material de sílica com grafeno, caracterizado como sendo 2D/3D.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 OBJETIVO GERAL**

O presente trabalho teve como objetivo a síntese, caracterização e análise da capacidade adsorptiva de materiais a base de sílica, produzidos pelo processo sol-gel, com a finalidade de melhoria da eficiência desses materiais no que se refere à adsorção de moléculas de água.

### **2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Síntese de adsorventes de sílica nano-estruturados a partir da tecnologia sol-gel em reator hidrotérmico;
- Estudo dos efeitos de diferentes tipos de solventes alcoólicos utilizados nas reações de hidrólise e condensação;
- Estudo dos efeitos do aumento da temperatura durante a gelificação do material em autoclave;
- Investigação da síntese de adsorvente de sílica com inserção de grafeno;
- Caracterização dos materiais sintetizados por diferentes técnicas físico-químicas de análises, avaliando as mudanças das propriedades dos géis produzidos;
- Determinação das melhores condições empregadas nas etapas de síntese dos materiais adsorventes, considerando a capacidade máxima de adsorção e parâmetros estruturais;
- Comparação da capacidade máxima de adsorção dos adsorventes produzidos com a de sílica comercial.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 ADSORÇÃO

A adsorção é um fenômeno de superfície no qual uma ou mais espécies químicas são removidas de uma fase e acumuladas na superfície ou nos poros de um sólido. O material sobre o qual a adsorção ocorre é conhecido como *adsorvente ou adsorbente*, e a espécie química que é adsorvida é denominada *adsorvato ou adsorbato* (RUTHVEN, 1984). A remoção do material adsorvido a partir da superfície é nomeada *dessorção* (MASEL, 1996). O termo *sorção* também é usado para denotar adsorção e absorção, quando ambas ocorrem simultaneamente ou quando não podem ser distinguidas (DĄBROWSKI, 2001). As propriedades dos adsorbatos e adsorventes são bastante específicas e dependem de seus constituintes (GRASSI et al., 2012).

Embora certos fenômenos associados à adsorção fossem conhecidos na antiguidade, as primeiras observações quantitativas foram realizadas por Scheele em 1773 e por Fontana em 1777, que relataram alguns experimentos de adsorção de gases pelo carvão e argilas (DĄBROWSKI, 2001). O termo ‘adsorção’ foi proposto por du Bois-Reymond, mas introduzido na literatura apenas em 1881 por Kayser, que também desenvolveu alguns conceitos teóricos que se tornaram básicos para a teoria da adsorção monomolecular (DĄBROWSKI, 2001; MANTELL, 1951; MASSCHELEIN, 1992).

O fenômeno de adsorção ocorre devido às interações entre o sólido e as moléculas da fase fluida e tem como força motriz a diferença de potencial químico que é gerada em grande parte pela diferença de concentrações entre o seio do fluido e a superfície do adsorvente. Essas interações podem ocorrer por dois tipos de mecanismos: adsorção física (fisissorção) ou adsorção química (quimissorção), dependendo da natureza das forças de superfície envolvidas e que podem ocorrer simultaneamente (RUTHVEN, 1984). Durante o processo de adsorção, as moléculas da fase fluida são atraídas para a zona interfacial devido à existência de forças atrativas não compensadas na superfície do adsorvente e determinadas pela energia de adsorção (CAMARGO; GODOY; EBINUMA, 2005). Essas forças atrativas são derivadas das possíveis Ligações de Hidrogênio, Interações Dipolo-Dipolo e Forças de London ou van der Waals realizadas entre sítios ativos do adsorvente e o adsorvato (DĄBROWSKI, 2001).

O tempo de residência que as moléculas ficam ligadas à superfície do adsorvente depende diretamente da energia com que a molécula é segura, sendo uma relação entre as forças exercidas pela superfície sobre as moléculas e as forças de campo das moléculas vizinhas (HOMEM, 2001). O adsorvato concentra-se na superfície do adsorvente, assim, quanto maior for a superfície do material, maior será a eficiência da adsorção. Por isso, geralmente, os adsorventes são sólidos altamente porosos, que possibilitam a presença de uma grande superfície (BORBA, 2006). Enquanto a área superficial disponível limita a quantidade de material que pode ser adsorvido, a estrutura dos poros limita as dimensões das moléculas que podem ser adsorvidas (ALVES, 2005).

A adsorção monocomponente ocorre quando um único componente é adsorvido na superfície do sólido. Entretanto, na prática, é pouco frequente a ocorrência deste tipo de sistema, sendo mais comuns casos onde diferentes espécies competem pela superfície do sólido, denotando-se adsorção multicomponente. (HOMEM, 2001). Se a adsorção de um fluido sobre uma superfície for um fenômeno espontâneo, significa, termodinamicamente, que há uma redução na energia livre de Gibbs durante o processo, ou seja,  $\Delta G_{ads} < 0$ . A maioria dos processos adsorptivos são exotérmicos, com variação de entalpia negativa ( $\Delta H < 0$ ) (RUTHVEN, 1984). Entretanto, em alguns casos, a adsorção tem sido reportada como endotérmica, apesar do processo ser espontâneo (AKSU; TATLI; TUNÇ, 2008). Pela Equação 1, tem-se que a espontaneidade desses processos de adsorção se dá pelo aumento da entropia ( $\Delta S$ ) do adsorvato devido à dissociação de moléculas durante o processo de adsorção ou ao aumento na entropia do adsorvente (BANSAL & GOYAL, 2005).

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1)$$

### 3.1.1 Adsorção física e adsorção química

A adsorção é física (fisissorção) quando a interação entre a superfície sólida e as moléculas adsorvidas são realizadas por forças de van der Waals (repulsão e dispersão) e/ou eletrostáticas (forças dipolo-dipolo e forças de polarização) (DĄBROWSKI, 2001; RUTHVEN, 1984). Essas interações, apesar de serem de longo alcance, são de natureza

fraca, o que caracteriza uma adsorção não-específica, rápida e reversível, possibilitando a recuperação da substância adsorvida por dessorção e a reutilização do adsorvente (ROMAO *et al.*, 2003). Assim, pode-se definir a adsorção física como aquela que ocorre quando as forças intermoleculares de atração das moléculas da fase fluida e da superfície sólida são maiores que as forças atrativas entre as moléculas do próprio fluido (GOMES, 2011).

Na adsorção física, o calor de adsorção, que representa uma medida direta da força de ligação entre sólido e a molécula adsorvida, é pequeno e sua magnitude é da mesma grandeza dos calores de condensação (ROMANIELO, 1999; GOMES, 2011). A entalpia de fisissorção pode ser medida pelo aumento da temperatura de uma amostra de capacidade calorífica conhecida. Além disso, a quantidade adsorvida diminui notavelmente com o aumento da temperatura na maioria dos processos de fisissorção espontâneos, característica de processos exotérmicos (BRANDÃO, 2006).

Por outro lado, a adsorção química (quimissorção) envolve a interação química entre o componente adsorvido e o sólido adsorvente, havendo a transferência ou emparelhamento de elétrons entre átomos do sólido e da molécula adsorvida, conduzindo a formação de um composto químico de superfície ou complexo de adsorção (BRANDÃO, 2006). A força das ligações químicas varia consideravelmente de acordo com os compostos químicos envolvidos, mas é geralmente muito maior do que a encontrada na adsorção física, acarretando frequentemente em um processo irreversível (HOMEM, 2001).

No caso da quimissorção, o calor de adsorção e a energia de ativação do processo são da mesma grandeza dos calores de reação (entre 8,4 a 83 kJ. mol<sup>-1</sup>), enquanto que na adsorção física é usualmente nula ou muito baixa (não mais do que 4,2 kJ.mol<sup>-1</sup>) (AKSU *et al.*, 2008). De acordo com Lowell e Shields (1998), o limite superior para a adsorção física em adsorventes com poros muito estreitos, como géis, sílica e zeolitas pode ser maior que 20 kJ.mol<sup>-1</sup>. Devido a necessidade de reação química na adsorção química, há a formação de uma única camada molecular adsorvida (monocamada), enquanto na adsorção física podem formar-se camadas moleculares sobrepostas (multicamadas)

(DĄBROWSKI, 2001). A Tabela 1 resume as principais características e diferenças de cada processo (DĄBROWSKI, 2001; RUTHVEN,1984).

Tabela 1 – Distinções entre adsorção física e adsorção química.

<b>Adsorção Física</b>	<b>Adsorção Química</b>
Forças de van der Waals	Ligações covalentes ou iônicas
Energia de Ativação nula ou baixa	Energia de ativação mais elevada
Não específica	Alto grau de Especificidade
Formação de mono ou multicamadas abaixo da temp. crítica	Usualmente monocamadas
Reversível	Irreversível
Acontece somente abaixo da temperatura crítica	Acontece também a altas temperaturas
Lenta ou rápida	Instantânea
Adsorvente não modificado	Adsorvente modificado na superfície

Fonte: (DĄBROWSKI, 2001; RUTHVEN,1984).

### 3.1.2 Equilíbrio de adsorção e isothermas de adsorção

Os projetos e análises dos processos de adsorção requerem o conhecimento dos dados de equilíbrio para o melhor entendimento do processo. Os dados de equilíbrio demonstram os fundamentos físicos-químicos e, desta maneira, pode-se avaliar a aplicabilidade do processo de adsorção como uma operação unitária (KUMAR *et al.*, 2005).

A capacidade adsorviva da superfície do adsorvente é uma das características mais importantes. Assim, uma maneira comum de descrever essa acumulação é expressar a quantidade de substância adsorvida por capacidade de adsorção ( $q_e$ ) em função da concentração de adsorvato ( $C_e$ ) em solução, no equilíbrio. No procedimento experimental coloca-se em contato a solução contendo o componente a ser adsorvido com diferentes concentrações com massa fixa do adsorvente até atingir o equilíbrio. A partir das leituras realizadas por metodologia específica das alíquotas das soluções, tomadas de tempos em tempos, pode-se obter a concentração em solução ( $C$  em mg/L) e a quantidade relativa de material adsorvido ( $q$  em mg/g) (DO, 1998).

A quantidade de adsorvato por unidade de massa de material adsorvente, ou seja, a capacidade de adsorção ( $q_e$ ) e a eficiência de remoção do adsorvente ( $E_{ads}$ ) podem ser

calculadas a partir das Equações 2 e 3, respectivamente, em que  $C_o$  é a concentração inicial do adsorvato ( $\text{mg.L}^{-1}$ );  $C_e$  é a concentração final do adsorvato no equilíbrio ( $\text{mg.L}^{-1}$ );  $V$  é o volume da solução (L);  $m$  é a massa do material adsorvente (g).

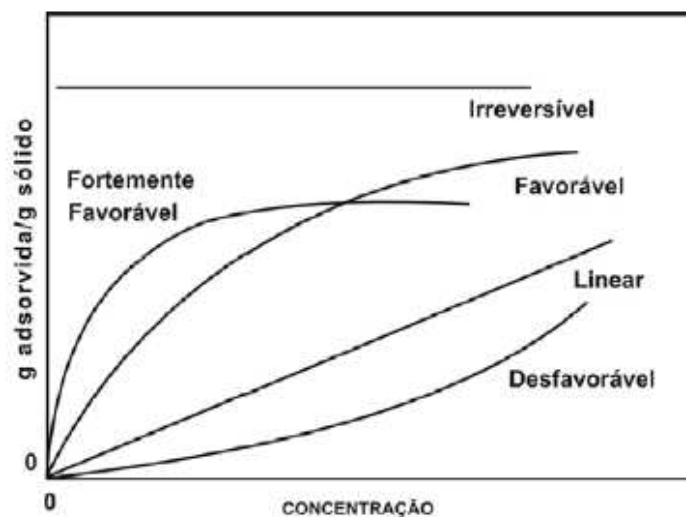
$$q_e = \frac{C_o - C_e}{m} \cdot V \quad (2)$$

$$E_{ads} = \frac{C_o - C_e}{C_o} \cdot 100\% \quad (3)$$

O estudo da capacidade adsorvente do material é feito através das isotermas de adsorção, que representam a relação de equilíbrio entre a concentração na fase do fluido e a concentração nas partículas do adsorvente em uma determinada temperatura, podendo ser usada também para interpretação de parâmetros termodinâmicos, tal como o calor de adsorção (DĄBROWSKI, 2001). As isotermas podem apresentar-se de várias formas, fornecendo informações sobre o mecanismo de adsorção, natureza das forças entre adsorvente e adsorvato e natureza do sólido (homogênea/heterogênea) (BRANDÃO, 2006).

Conforme apresentado na Figura 2, pode-se dizer que, quando a isoterma é linear, passando pela origem, a quantidade adsorvida é proporcional à concentração do fluido. Isotermas com a concavidade para baixo são ditas favoráveis, pois grandes quantidades adsorvidas podem ser obtidas com baixas concentrações de soluto, sendo essa o caso da adsorção de vapor d'água pela sílica. O caso limite de uma isoterma favorável é a isoterma irreversível, onde a quantidade adsorvida é independente da concentração do adsorvato. Uma isoterma com a concavidade para cima é denominada desfavorável e é uma forma rara de ser encontrada. É assim denominada porque a quantidade adsorvida é baixa por concentrações elevadas de adsorvato (DO, 1998; GOMES, 2011).

Figura 2 - Isotermas de Adsorção.



Fonte: (GOMES, 2011)

Para examinar os dados de equilíbrio existem vários modelos de isoterma que são escolhidos a partir da comparação dos valores dos coeficientes de determinação  $R^2$ . Assim, é possível encontrar um modelo apropriado que possa ser utilizado para descrever o processo. Dentre eles estão, os mais conhecidos, modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin, BET (Brunauer, Emmet e Teller), Redlich-Peterson, Koble-Corrigan e Generalizado.

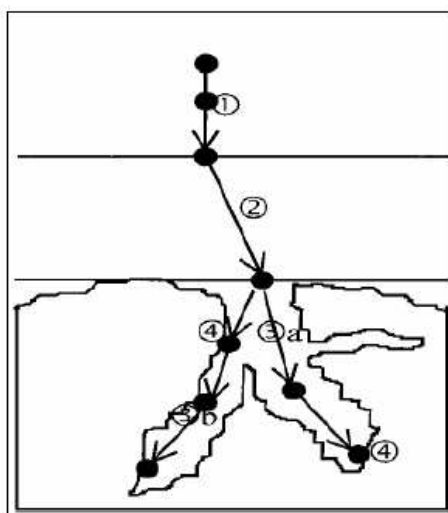
### 3.1.3 Cinética de adsorção

Na adsorção, o estudo da cinética é importante pois revela a influência do tempo de contato sobre a quantidade de material adsorvido pelo adsorvente. Além do tempo, a análise da cinética de adsorção é utilizada para projetar modelos eficazes e rápidos investigando a massa do adsorvente, o pH da solução, afinidade adsorvato-adsorvente, área superficial do adsorvente e a temperatura da taxa de adsorção (KUMAR *et al.*, 2005; MITTAL, 2006). A cinética da adsorção detalha as resistências oferecidas à transferência de massa na partícula do adsorvente desde a fase líquida externa até as regiões microporosas do adsorvente. A série de resistências é característica das quatro etapas

sucessivas no processo de adsorção, sendo estas representadas na Figura 3 (VALÊNCIA, 2007). As quatro etapas são:

1. Transporte no seio da solução: envolve o movimento do material (substância) a ser adsorvido (adsorvato) através do seio da solução líquida para a camada-limite ou filme fixo de líquido existente ao redor da partícula sólida do adsorvente.
2. Transporte por difusão através da camada limite: corresponde ao transporte do adsorvato por difusão através da camada limite até a entrada dos poros do adsorvente (difusão externa).
3. Transporte através dos poros: envolve o transporte do adsorvato através dos poros da partícula por uma combinação de difusão molecular através do líquido contido no interior dos poros e difusão ao longo da superfície do adsorvente (difusão interna).
4. Adsorção: ligação do adsorvato em um sítio disponível do adsorvente, envolvendo vários mecanismos, tais como: adsorção física, adsorção química, troca iônica, precipitação, complexação.

Figura 3 - Etapas processo de adsorção.



Fonte: (VALÊNCIA, 2007).

Diversos modelos difusivos têm sido propostos objetivando determinar qual das etapas controla o mecanismo de adsorção (LAGERGREN *et al.*, 1898; HO & MCKAY, 1998;

HO & MCKAY, 1999; HO & MCKAY, 2000; WEBER & MORRIS, 1962). Contudo, os modelos empregados com maior frequência são os de pseudo primeira-ordem, pseudo segunda-ordem e difusão intrapartícula (ROCHA, 2012).

### 3.1.3.1 Fatores que influenciam e controlam a cinética de adsorção

O processo de adsorção é influenciado por vários fatores, os quais incluem as propriedades e natureza do adsorvente, do adsorvato e das condições de adsorção, descritas abaixo

#### Propriedades e natureza do adsorvente

- *Área superficial*: A intensidade da adsorção é proporcional à área superficial específica, visto que a adsorção é um fenômeno superficial. A capacidade adsotiva é maior quanto mais finamente estiver dividido o adsorvente, e também quanto mais poroso for esse material (DO NASCIMENTO, 2014);
- *Distribuição do tamanho dos poros*: A estrutura dos poros é importante devido ao poder de agente controlador no processo de adsorção, permitindo que moléculas de diâmetros menores possam penetrar no interior do sólido, enquanto moléculas de diâmetros maiores não (DOMINGUES, 2005);
- *Tamanho das partículas do adsorvente*: Quanto menor o tamanho das partículas do adsorvente, maior a superfície de contato (DO NASCIMENTO, 2014);
- *Densidade*: A redução na densidade, para um mesmo volume, indica uma maior porosidade do adsorvente, e, conseqüentemente, uma maior área superficial específica (ALVES, 2012);
- *Tipo de grupos funcionais presentes na superfície*: Os grupos funcionais são, em sua maioria, responsáveis pela reatividade, polaridade e ligação entre adsorvente/adsorvato. Esses grupos funcionam como sítios ativos eficientes na adsorção e como selecionadores (DO NASCIMENTO, 2014);
- *Dosagem de adsorvente*: A dosagem de adsorvente é um parâmetro específico para cada sistema adsorvente/adsorvato, que afeta a cinética, mas que necessita do estudo individual de cada processo (SILVA, 2002).

### Propriedades e natureza do adsorvato

- *Concentração Inicial*: A taxa de adsorção é proporcional à concentração inicial usada, pois modifica o coeficiente de difusão, ou seja, quanto maior a concentração inicial, maior a quantidade de moléculas competindo para se adsorverem. Entretanto, essa concentração inicial afeta até certo limite máximo (ALVES, 2012);
- *Polaridade*: Característica que influencia fortemente, uma vez que, conforme polaridade, o adsorvato poderá ter maior afinidade com o adsorvente ou com o solvente (DOMINGUES, 2005);
- *Hidrofobicidade* (ALVES, 2012);
- *Tamanho da molécula*: Grande influência quando se fala em transporte intraparticular (DO NASCIMENTO, 2014);
- *Solubilidade* (ALVES, 2012);
- *Acidez ou basicidade*: Determinada pela natureza do grupo funcional presente (ALVES, 2012);
- *Viscosidade*: Com diminuição da viscosidade do fluido adsorvato, há aumento na mobilidade das espécies e, conseqüentemente, maior taxa de adsorção (SILVA, 2002).

### Condições de adsorção

- *Temperatura*: Um aumento na temperatura pode ocasionar aumento de energia cinética e na mobilidade das espécies do adsorvato, por diminuir a viscosidade da solução, e, ainda, por provocar um aumento da taxa de difusão intrapartícula do adsorvato em toda camada limite externa e interna nos poros (DO NASCIMENTO, 2014).

Contudo, o processo de adsorção física é normalmente exotérmico. Assim, com o aumento da temperatura ocorrerá diminuição do grau de adsorção, por deslocar o equilíbrio adsorção/dessorção para o sentido de favorecimento da dessorção;

- *Velocidade de agitação*: A velocidade do sistema solução/adsorvente influencia a adsorção devido à redução da resistência da camada periférica e aumento das chances de encontro adsorvato e sítios ativos do adsorvente (ALVES, 2012);
- *pH e o ponto de carga zero (PZC)*: O pH da solução é um dos fatores que exerce forte influência sobre o grau de adsorção, pois afeta a carga superficial dos adsorventes, o grau de ionização e as espécies de adsorvato que serão adsorvidas (BRANDÃO, 2006). O efeito do pH pode ser descrito com base na influência de seu valor no ponto de carga zero ( $pH_{PZC}$ ), ponto no qual o balanço de carga da superfície do adsorvente é igual a zero. Para valores de pH inferiores ao  $pH_{PZC}$ , a carga superficial é positiva e a adsorção de ânions é favorecida; e para valores de pH superiores ao  $pH_{PZC}$ , a carga superficial é negativa e a adsorção de cátions é favorecida (ALVES, 2012);

O ponto de carga zero (PZC) da sílica em gel é aproximadamente 2, assim, a carga superficial das partículas dependerão do pH da solução (BRAMBILLA, R.,2007). A superfície dos sítios ativos tornarão-se positivamente carregada quando associadas com os prótons provenientes da solução, sob condições ácidas ( $pH < 2$ ), ou negativamente carregadas quando, ocorrendo a perda de prótons para a solução, sob condições alcalinas ( $pH > 2$ ) (DO NASCIMENTO, 2014);

- *Natureza do solvente* (DO NASCIMENTO, 2014);
- *Presença de outras espécies competindo pelos sítios de adsorção* (ALVES, 2012).

### 3.1.4 Porosidade

A porosidade no processo de adsorção é um dos aspectos mais importantes na avaliação da eficiência adsorptiva. As propriedades físicas de densidade, condutividade térmica e resistência mecânica do material são diretamente influenciadas pela porosidade. Qualquer sólido apresenta um grau de porosidade, detectável ou não, resultante de cavidades, canais ou interstícios (GOMES, 2011). A partir disso e baseada nas propriedades de adsorção, a IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) estabelece uma classificação porosa:

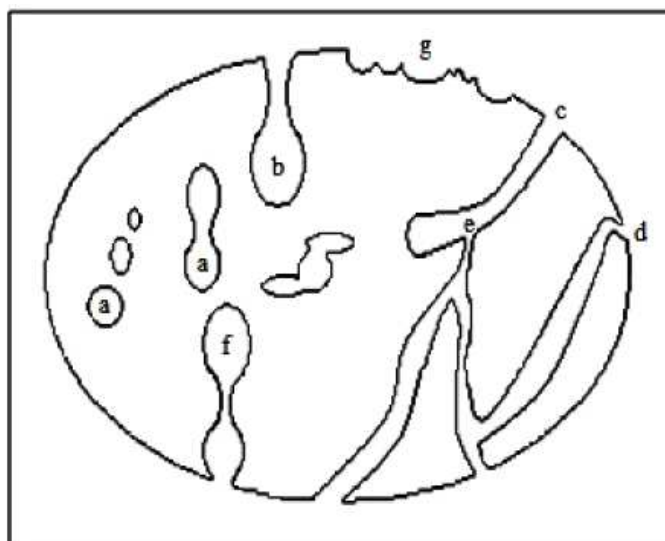
- *Quanto à dimensão dos poros:*

- Microporosos (< 2 nm)
- Mesoporosos (2 – 50 nm)
- Macroporosos (> 50 nm)

- *Quanto à sua forma:*

Os poros podem ser classificados como abertos (b, c, d, e, f, g) ou fechados (a), sendo esses últimos inativos ao fluxo de fluidos, mas determinantes nas propriedades mecânicas, na densidade e na condutividade térmica (Figura 4). Os poros abertos podem ser denominados “cegos”, como em (b) e (f), visto que não possuem abertura em uma das extremidades e podem ser denominados “interconectados”, como em (e). Quanto a sua forma específica podem ser classificados como gargalo de garrafa (b), cilíndricos (c), afunilados (d) e irregulares (f). A rugosidade da superfície (g) também pode ser considerada como porosidade.

Figura 4 - Diferentes tipos de poros em um sólido quanto à sua forma.



Fonte: (GOMES, 2011)

### 3.1.5 Adsorventes

Um adsorvente usado no processo industrial, de origem natural ou sintética, deve possuir preferencialmente elevada capacidade adsorptiva, alta seletividade, alta taxa de adsorção e de dessorção (se houver interesse em reutilização), vida longa, estabilidade sob condições operacionais, insolubilidade, inércia química e custo acessível (GOMIDE,1983; FOUST et al., 1982; SUZUKI, 1990; DO, 1998; GUO *et al.*, 2000). Segundo Schneide (2003), para aplicações tecnológicas é desejável também que os materiais adsorventes tenham área superficial maior ou igual a  $1000 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ .

Os principais sólidos adsorventes utilizados nas indústrias são apresentados a seguir.

1. *Carvão ativado*: O carvão ativado é um material carbonáceo altamente poroso que apresenta uma forma microcristalina, não grafitica, obtido através do processo de queima/carbonização/pirólise e ativação, física ou química. Quando física, a ativação é feita com vapor d'água ou dióxido de carbono em elevada temperatura ( $700\text{-}1100^\circ\text{C}$ ), quando química, a ativação é feita com cloreto de zinco, ácido sulfúrico, ácido fosfórico ou hidróxido de sódio. Com alta capacidade de adsorção, amplo espectro de adsorvatos e superfície essencialmente apolar, os carvões ativos são versáteis e os mais comuns na indústria (RUTHVEN, 1984).
2. *Argila ativada*: A maior parte das argilas comerciais adsorventes é obtida a partir de esmectitas tratadas e ativadas com ácidos inorgânicos fortes (ácido sulfúrico ou ácido clorídrico). O tratamento com ácido promove a criação de sítios ácidos, o aumento de área de superfície específica, volume e tamanho de poro, a dissolução de impurezas e modificações para melhorar as propriedades de adsorção (COSTA, 2017). Quimicamente, as argilas são formadas por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio, constituindo por compostos de granulometria inferior a  $2 \mu\text{m}$ , que apresentam característica plástica quando em contato com a água (SANTOS, 1975/). “Terras Fuller” ou “terras clarificantes” são termos utilizados para argilas, em estado natural, que tem capacidade de adsorver pigmentos presentes em óleos, utilizada há muitos anos (PATRICIO; HOTZA; NONI JÚNIOR, 2014).

3. *Alumina ativada*: A alumina ativada é um adsorvente obtido da desidroxilação controlada termicamente de hidróxidos de alumínio, que apresenta grandes áreas superficiais específicas, sítios ativos ácidos e básicos, e superfície polar. É comumente utilizada como dessecante para correntes gasosas, remoção de fluoretos e aplicações em catálise (GOMIDE, 1983; ALVARINHO; MARTINELLI, 2000).
4. *Zeolitas*: Existindo mais de 150 tipos, as zeólitas são sólido cristalinos, compostos de aluminosilicatos hidratados de metais alcalinos e alcalinos terrosos (principalmente Na, K, Mg e Ca), estruturados em redes tridimensionais, compostas de tetraedros do tipo  $TO_4$  (T= Si, Al, Ga, Ge, Fe, B, P, Ti, etc), unidos nos vértices através de átomos de oxigênio. Com grande presença de microporos, as zeolitas são sintetizadas com base na dissolução das fases sustentadas com soluções alcalinas (principalmente NaOH e KOH), em diferentes condições de temperatura, pressão e tempo de reação (BERTOLINI, 2019).
5. *Sílica-gel*: Sólido do presente estudo e especificado em tópicos subsequentes.

Além desses, há estudos de adsorventes alternativos, obtidos de biomassas e lignocelulósicos (fibras), que possuem baixo custo e alta disponibilidade, mas baixa resistência mecânica e estabilidade. Dentre eles estão, sabugo de milho, palha de trigo, casca de arroz, serragem (NIGAM *et al.*, 2000), mesocarpo de coco, casca da soja (SANTOS *et al.*, 2007), casca de cevada (ROBINSON *et al.*, 2002), bagaço de cana (MCKAY, 1996), casca de banana (NAMASIVAYAM, 1998), bagaço de laranja (SILVARAJ *et al.*, 2001), polpa de beterraba sacarina, resíduos da indústria de chá (AHMARUZZAMAN, 2011), algas marinhas (HINES e MADDOX, 1985), entre outros resíduos orgânicos e resíduos industriais.

## 3.2 SÍLICA

### 3.2.1 Apresentação

O termo sílica refere-se aos compostos de dióxido de silício com fórmula geral  $\text{SiO}_2$ , podendo ser de origem mineral, biogênica ou sintética. No estado mineral puro são observadas em rochas de quartzo, areia, arenitos e quartzitos. Já o mineral em associações dá origem a feldspatos, silicatos de magnésio, zircônia e outros (DELLA *et al.*, 2006). A sílica biogênica, ou biossílica, é toda a sílica que é encontrada em quantidades traço em plantas como o arroz, o bambu e a cevada (GOMES; FURTADO; SOUZA, 2018; ADATHIA e BESFORD, 1986; CORREIA, 2015). Já as sílicas sintéticas compreendem as sílicas coloidais, géis (hidrogel, xerogel, aerogel e criogel), pirogênicas (aerosil, arco e plasma) e precipitadas (BRAMBILLA, 2007).

As sílicas sintéticas foram desenvolvidas no século XX e, devido sua elevada área específica e controle das propriedades durante sua produção, possuem hoje mais aplicações que as sílicas naturais. Dentre as aplicações, podem ser citadas: recheios para coluna cromatográficas, fases pré-concentração de metais e poluentes orgânicos, agentes dessecantes, adsorventes seletivos e suporte para catalisadores (FARIAS, 1998). A sílica sintética pode ser obtida por diversos métodos e, de acordo com a preparação, possuir características distintas. Um resumo dos tipos de sílica sintética e sua respectiva forma de produção são mostrados na Tabela 2.

Tabela 2 – Classificação dos diferentes tipos de sílica sintética.

Sílicas coloidais (sílicas sóis)	Dispersões estáveis de discretas partículas de sílica amorfa.
Sílicas géis	Rede tridimensional de contínuas partículas de sílica coloidal.
<i>Hidrogéis</i>	Sílica gel em que os poros são preenchidos com o correspondente líquido (água).
<i>Xerogéis</i>	Gel obtido pela remoção do meio solvente e que resulta em uma compressão na estrutura e redução na porosidade.
<i>Aerogéis</i>	Uma forma especial de xerogel, na qual o líquido foi removido de uma forma em que não ocorra nenhum colapso ou mudança na estrutura.
Sílicas precipitadas	Feitas pela precipitação da solução de ácido silícico.
Sílicas pirogênicas	Sílicas obtidas em elevadas temperaturas.
<i>Aerosil</i>	Produtos da hidrólise em chama do SiCl <sub>4</sub> . São materiais com elevada pureza.
<i>Sílicas arco</i>	Sílicas obtidas pela redução de areias de alta pureza.
<i>Sílicas plasma</i>	Pós extremamente finos obtidos pela volatilização direta de areia em jato de plasma.

Fonte: (BRAMBILLA,2007)

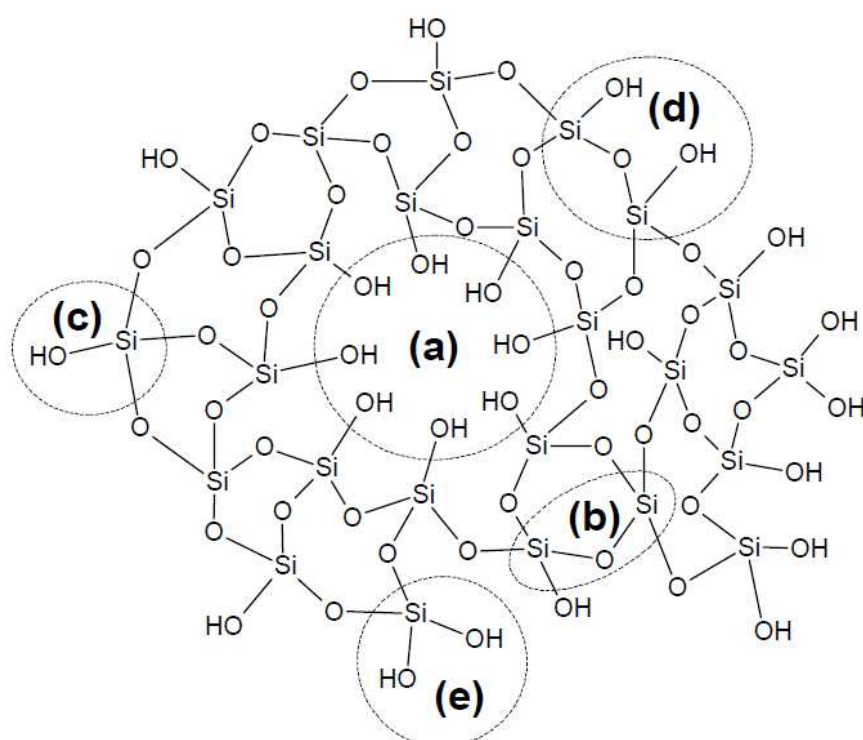
A sílica existe sob a forma cristalina ou amorfa. Em todas as suas formas, a unidade básica estrutural é o tetraedro  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ , na qual o átomo de Si se encontra no centro ligado covalentemente aos quatro átomos de oxigênio. Esse arranjo possibilita a formação de uma rede cristalina tridimensional, através do compartilhamento dos oxigênios tetraédricos com grupos vizinhos. As diferenças nos arranjos resultam em diferentes estruturas e propriedades físico-químicas (EL SHAFEI,2000).

Na sílica cristalina, os átomos de oxigênio e silício são agrupados dentro de um padrão regular e ordenado dos tetraedros que abrange todo o cristal. Já para a sílica amorfa, os átomos não possuem ordenação espacial (GOMES; FURTADO; SOUZA, 2018). A sílica gel, sendo uma das principais formas da sílica sintética amorfa com alta porosidade, é produzida a partir de silicato de sódio, tetracloreto de silício ou soluções de clorossilanos e ortossilicatos substituídos (BRINKER, C.J.; SCHERER, G.W, 1990).

### 3.2.2 Superfície da sílica

A sílica apresenta sua superfície recoberta por grupos hidroxila, os quais são denominados grupos silanóis (Si-OH), e estruturas Si-O-Si denominadas siloxano. Os grupos silanóis comportam-se como ácido fraco de Brønsted, sendo responsáveis pela reatividade da sílica e desempenhando um papel importante nos processos relacionados à sua superfície (UNGER, 1979; ILER, 1979; COSTA, 2007). Esses grupos conferem a sílica suas propriedades polares, conferindo a ela sítios de adsorção eficientes (FARIAS, 1998), podendo ser classificados em três tipos: isolados (livres), vicinais ou geminais, como ilustrado na Figura 5 (ZHURAVLEV, 2000).

Figura 5 - Estrutura da sílica gel mostrando um possível poro da partícula de sílica (a), um grupo siloxano (b), um grupo silanol isolado (c), silanóis vicinais (d) e silanóis geminais (e).



Fonte: (COSTA, 2007)

A superfície da sílica amorfa é desordenada, não apresentando uma distribuição regular dos grupos silanóis e causando uma irregularidade na densidade eletrônica. Essa

irregularidade na densidade eletrônica confere o comportamento ácido de Brønsted da sílica, cuja acidez exibe  $pK_a \sim 7$  (ILER, 1979; COSTA, 2007). Já a densidade de grupos silanóis na superfície da sílica, ou seja, o número de grupos OH por unidade de área de superfície ( $\alpha_{OH}$ ), pode ser determinada por técnicas espectroscópicas ou técnicas de análise térmica, como termogravimétrica ou diferencial. Contudo, estas técnicas não permitem a distinção entre os diversos tipos de grupos OH, podendo então ser realizadas técnicas mais recentes como a ressonância magnética nuclear de estado sólido (CP-MAS-NMR) (LÉONARDELLI et al., 1992; FARIAS, 1998, GELLER, 2003).

Um estudo realizado por Zhuravlev, com centenas de amostras diferentes de sílica amorfas e utilizando o método de troca isotópica de deutério( $D_2$ ) acoplado à espectrometria de massa, chegou a um valor médio de  $\alpha_{OH} \sim 4,9 \text{ OH.nm}^{-2}$  em temperatura ambiente. Este valor é considerado como uma constante físico-química da sílica, uma vez que este resultado independe da origem do material ou das suas características estruturais, como área superficial, tipos de poros, empacotamento das partículas e tamanho dos poros (ZHURAVLEV, 2000). Outros métodos confirmaram esse valor de  $\alpha_{OH}$  como, por exemplo, a termogravimetria (FARIAS, 1998).

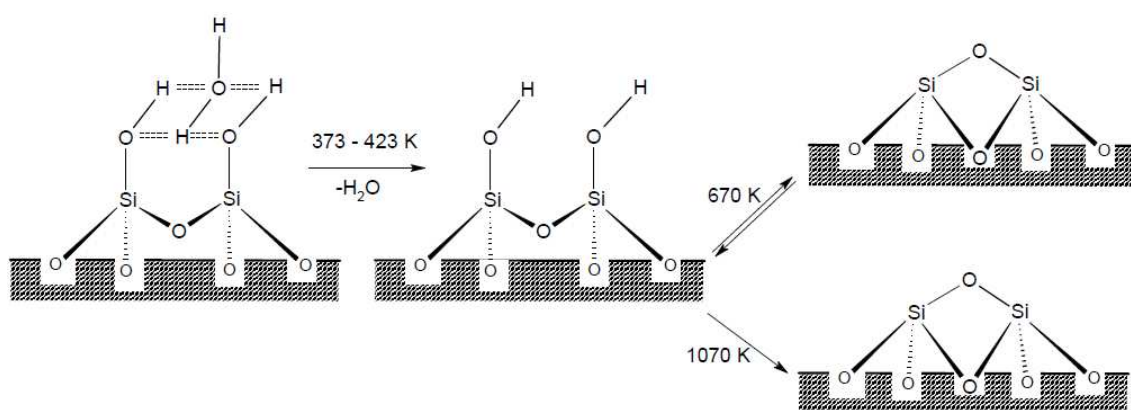
A concentração relativa dos diferentes grupos silanóis depende da temperatura de aquecimento, bem como, da umidade do ambiente e tempo de armazenamento. Esses grupos podem ser removidos da superfície da sílica quando o sólido é submetido a aquecimento (ZHURAVLEV, 2000).

À temperatura ambiente, a sílica encontra-se totalmente hidroxilada, sendo capaz de adsorver fisicamente água, ou outras moléculas, através de ligações de hidrogênio. As moléculas de água fisissorvidas podem ser removidas na faixa de temperatura de 373-423 K (desidratação), ocorrendo, portanto, a ativação sem afetar a quantidade de grupos silanóis. Acima dessa temperatura, inicia-se a condensação dos grupos silanóis, formando grupos siloxano e liberando água (desidroxilação) (SALES, 2003; COSTA, 2007).

Se a temperatura não exceder 670 K, o grupo siloxano formado reidroxila novamente, quando exposto a vapores de água, porém, em temperaturas acima de 1070 K, o processo torna-se irreversível, devido a rearranjos estruturais acarretados a rede cristalina, o caráter

amorfo do material vai lentamente sendo perdido e a superfície adquire cada vez mais propriedades hidrofóbicas (SALES, 2003; COSTA 2007; ZHURAVLEV, 2000). Um esquema simplificado desta descrição encontra-se na Figura 6.

Figura 6 - Modificações na superfície da sílica a partir do aquecimento. Desidratação e desidroxilação.



Fonte: (COSTA, 2007)

### 3.3 PROCESSO SOL-GEL

#### 3.3.1 Apresentação

O processo sol-gel, conhecido pelos químicos a mais de 170 anos, teve seu início com os trabalhos pioneiros de M. Ebelman e Graham. Em 1846, M. Ebelman determinou o então novo processo de preparação de materiais vitro-cerâmicos quando realizou a síntese do primeiro alcoxido metálico a partir do Tetracloro de silício (SiCl<sub>4</sub>) e etanol. Ele observou que em condições normais do ambiente o composto denominado Tetraetilortosilicato (TEOS), representado quimicamente por Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>, se convertia em um gel vítreo imerso num meio aquoso. Verificou também que a conversão ocorria devido à reação de hidrólise provocada pela água presente na atmosfera (EBELMEN, M, 1846 ;CIRIMINNA et al., 2013).

Em 1864, T. Graham mostrou trabalhos em que a água presente nos géis de sílica poderia ser substituída por solventes orgânicos, argumentando a favor da teoria de que o gel era constituído de uma rede sólida com poros comunicantes (GRAHAM, T., 1864).

Já os anos de 1912-1915 foram dedicados ao desenvolvimento da síntese de sílica gel de forma economicamente viável e rápida a partir do silicato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) em grande escala (CIRIMINNA et al., 2013). A descoberta de seu excelente poder desumidificador e adsorvedor foi de uso imediato na adsorção do “gás mostarda” [ $\text{S} - (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl})_2$ ], patenteado em 1919, usado na primeira guerra mundial nas máscaras dos soldados (PATRICK, 1919).

Na década de 30, as pesquisas sobre o processo sol-gel ganharam maior interesse científico e industrial com as descobertas de Kistler, Hurd, Greffcken e da companhia alemã Schott Glass. Em 1932, Kistler preparou aerogéis pelo processo de secagem supercrítica e demonstrou que o gel era formado por um esqueleto estrutural sólido (KISTLER, S.S., 1932), enquanto Hurd, em 1938, mostrou que géis de sílica consistiam de um esqueleto polimérico embebido por uma fase líquida independente (HURD, C. B., 1938).

Em 1939, Greffcken utilizou alcoxido para a preparação de filmes finos (GREFFCKEN, W; BERGER, E., 1939) e posteriormente, em 1943, o processo foi desenvolvido e patenteado (patente DE 736.411) pela companhia alemã Jenaer Glaswer Schott & Gen. Para filmes de silicato formado por imersão (SCHROEDER, H.G.; HASS, THUN, R.E, 1968).

Em 1956, R. Roy reportou a hidrólise de soluções contendo alcóxidos e sais como método para a produção de vidros homogêneos (ROY, D. M., ROY, R., 1954). Mas foi a partir da década de 60, com o trabalho de Dislich, que demonstrou a viabilidade da preparação de vidros multicomponentes controlando-se as taxas de hidrólise e condensação dos precursores, que o processo sol gel mostrou-se uma técnica versátil com potencialidade de aplicação em diversas áreas tecnológicas, entre elas a de compósitos (DISLICH, H., 1971).

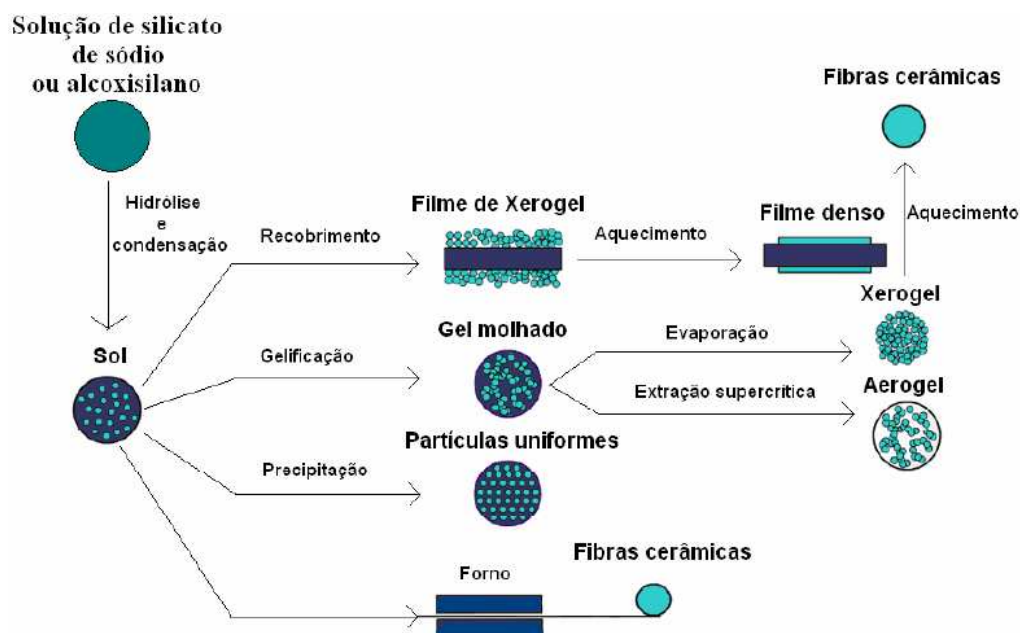
O processo sol-gel, como o próprio nome implica, envolve a transição de um líquido no estado sol (dispersão coloidal) para o estado gel, como resultado da síntese de uma rede polimérica inorgânica por reações químicas em solução a baixas temperaturas (ILER, 1979).

O termo sol (“solids on liquids”) é empregado para definir uma dispersão de partículas coloidais estável embebidas em uma fase líquida com dimensão média que varia de 1 a 100 nm, e cada uma contém, em média,  $10^3$  a  $10^9$  átomos. Essas partículas são tão pequenas (na escala de  $10^{-9}$ ) que a força gravitacional pode ser desprezada e as interações dominantes são forças de curto alcance, como as atrativas de van der Waals e as forças elétricas devido às cargas de superfície. Este estado da matéria dispersa dá as soluções coloidais um conjunto característico que justifica o agrupamento (movimento browniano, pressão osmótica, difusão da luz). A fase sol é produzida a partir de precursores constituídos de um elemento metálico rodeado por vários elementos ligantes, os quais podem ser orgânicos ou inorgânicos (BRINKER, C.J.; SCHERER, G.W, 1990).

O termo gel é utilizado para definir um sistema formado por uma rede rígida de partículas coloidais (gel coloidal), ou de cadeias poliméricas (gel polimérico), que se encontra imersa em uma fase líquida. Os géis coloidais são resultado da agregação linear de partículas primárias devido às alterações nas condições físico-químicas da suspensão, enquanto os géis poliméricos são resultado da preparação de soluções onde se promove reações de polimerização (HIRATSUKA *et. Al.*, 1995).

A síntese de géis de sílica pode ser feita de duas maneiras: a) desestabilização de soluções coloidais ou b) reações de hidrólise e policondensação de precursores metálicos, geralmente alcóxidos metálicos, que permitem a formação de partículas de tamanho coloidal (sol) e posterior formação da rede tridimensional (gel) (SILVA, 1992). A Figura 8 ilustra a versatilidade e alguns dos diferentes materiais possíveis de se obter a partir do processo sol-gel. Além dos materiais evidenciados na Figura 7, o processo possibilita a fabricação de monólitos, revestimentos, pós e membranas porosas.

Figura 7 - Diferentes rotas de matérias inorgânicos obtidos via método sol-gel.



Fonte: (BRAMBILLA,2007).

De acordo com a Figura 7, a formação de filmes (processo de recobrimento), fibras (processo de recobrimento, seguido de aquecimento) e partículas uniformes (processo de precipitação) também são considerados métodos sol-géis, apesar da não gelificação do sol (BRAMBILLA,2007).

A formação do sol ocorre através de sucessivas reações de hidrólise e condensação de silicatos de sódio ou alcoxisilanos em solução (BRINKER, C.J.; SCHERER, G.W, 1990). Através do processamento do sol, pode-se obter cerâmicos de diferentes formas (ROY, 1987). Quase simultaneamente ao processo de formação do sol, ocorre a gelificação para a obtenção do gel molhado. Ao eliminar a fase líquida, por evaporação lenta, o material resultante é denominado xerogel, cuja estrutura é comprimida e a porosidade reduzida. Um aerogel é um tipo de xerogel do qual o meio líquido é removido por secagem hipercrítica, de tal forma a evitar qualquer colapso na estrutura e obter um material altamente poroso e de baixa densidade (PAJONK *et al.*, 1990). Através do tratamento do xerogel ou do aerogel em altas temperaturas é também possível obter fibras cerâmicas.

As condições químicas durante a formação do sol, da gelificação, do envelhecimento e da secagem no xerogel e aerogel influenciam fortemente na composição química e estrutural e as propriedades do produto final. Assim, essas etapas serão subsequentemente discutidas profundamente.

### 3.3.2 Vantagens e desvantagens

O processo sol-gel é um dos métodos de preparação de materiais de grande interesse atual e o mais utilizado para preparação de materiais a base de sílica. Isso ocorre devido a algumas vantagens, dentre elas:

- Produção de materiais extremamente puros e homogêneos, uma vez que a fase inicial é constituída de compostos na forma líquida;
- Composição química superficial e porosidade controlada do material, com tamanho e forma de poros específicos em função dos percussores escolhidos e do procedimento adotado;
- Preparação do material feita em baixa temperatura, caracterizando o processo econômico do ponto de vista energético e com possibilidade de incorporação à rede inorgânica biomoléculas (enzimas, proteínas, anticorpos, etc) de difícil incorporação por métodos tradicionais;
- Reações de condensação em soluções alcoólicas simples;
- Perdas mínimas por evaporação;
- Equipamentos necessários acessíveis;
- Permite produzir filmes finos, pós, fibras, corpos cerâmicos, membranas, vidros monolíticos e compósitos com diversas novas composições.

Entretanto, há algumas desvantagens no processo, dentre elas:

- Elevado custo de alguns precursores;
- Tempo prolongado no preparo dos matérias;

- Dificuldade na secagem do gel, podendo haver encolhimento desuniforme, e, conseqüente, trincas e deformações nas peças produzidas;
- Dificuldade de produção em escala industrial e de reprodutibilidade.

### 3.3.3 Química e etapas do processo sol-gel

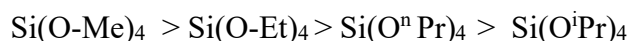
#### 3.3.3.1 Precursor

Para que um composto possa ser usado como precursor no processo sol-gel é necessário que o mesmo seja solúvel no meio reacional e que apresente reatividade capaz de participar das reações (BRINKER; SCHERER,1990). Assim, compostos como sais inorgânicos (cloretos, nitratos, sulfetos, etc.) ou orgânicos; óxidos e alcóxidos podem ser usados (ALFAYA; KUBOTA, 2002). Os precursores, em sua maioria, consistem de um elemento metálico ou metalóide rodeado por vários elementos ligantes reativos (ALOTHMAN, 2012).

As rotas de síntese que envolvem o uso de precursores do tipo alcóxidos aparecem como as mais versáteis atualmente, pois esses são facilmente hidrolisáveis, solúveis na maioria dos solventes orgânicos e facilmente purificados. A variedade de grupos alcóxi é grande, destacando-se, porém, para esta aplicação, os metálicos ( $M(OR)_n$ ), onde M pode ser Si, Al, Sn, Mo, Ce, Ti, ou Zr, entre outros (ALOTHMAN, 2012; BRINKER; SCHERER,1990; WEN; WILKES, 1996).

Os alcóxidos de silício (alcoxisilano,  $Si(OR)_n$ ) e os alcoxisilanos organofuncionalizados ( $R'-Si(OR)_3$  e  $(OR)_3-Si-R'-(OR)_3$ ), onde R é um grupo alquila e R' é  $C_6H_5$ , são os mais empregados devido à alta eletronegatividade do átomo de silício, que o torna menos susceptíveis ao ataque nucleofílico e possibilita um maior controle da velocidade das etapas do processo sol-gel (CIRIMINNA et al., 2013).

A estabilidade hidrolítica de alcoxisilanos é influenciada pelos fatores estéricos. Qualquer ramificação do grupo alcóxido ou aumento da cadeia abaixa a taxa de hidrólise dos alcoxisilanos. Assim, a taxa de reação diminui na seguinte ordem, onde Me, Et e Pr são respectivamente grupos metil, etil e propil. (BRAMBILLA, R.,2007):



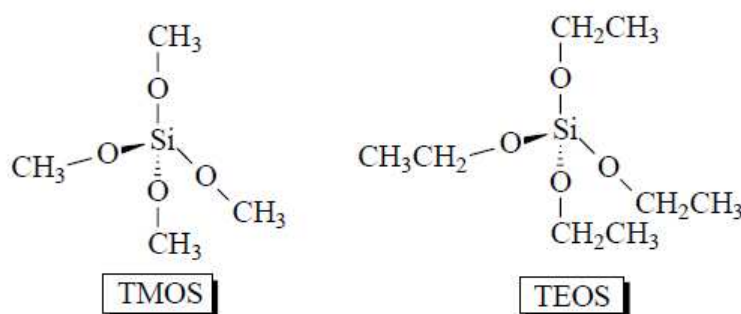
A Tabela 3 mostra os alcóxidos de silício mais utilizados no processo sol-gel, destacando-se o tetrametoxisilano (ortossilicato de tetrametila) ou TMOS e o tetraetoxisilano (ortossilicato de tetraetila) ou TEOS, que são considerados os mais utilizados na tecnologia sol-gel e que cujas fórmulas estruturais podem ser vistas na Figura 8.

Tabela 3 – Alcóxidos de silícios mais utilizados na preparação do gel de sílica.

NOME DO COMPOSTO	FÓRMULA MOLECULAR
Tetrametoxisilano (TMOS)	$\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$
Tetraetoxisilano (TEOS)	$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$
Tetra-n-propoxisilano	$\text{Si}(\text{n-C}_3\text{H}_7\text{O})_4$
Tetra-n-butoxisilano	$\text{Si}(\text{n-C}_4\text{H}_9\text{O})_4$
Tetrakis (2-metoxietóxi) silano	$(\text{MeOCH}_2\text{CH}_2\text{O})_4\text{Si}$
Metiltrietoxisilano	$\text{MeSi}(\text{OEt})_3$
Metiltrimetoxisilano	$\text{MeSi}(\text{OMe})_3$
Metil tri-n-propoxisilano	$\text{MeSi}(\text{n-OPr})_3$

Fonte: (BRINKER; SCHERER,1990)

Figura 8 - Fórmula Estrutural do TMOS e do TEOS.



Fonte: (BRAMBILLA, R.,2007; BRINKER; SCHERER,1990)

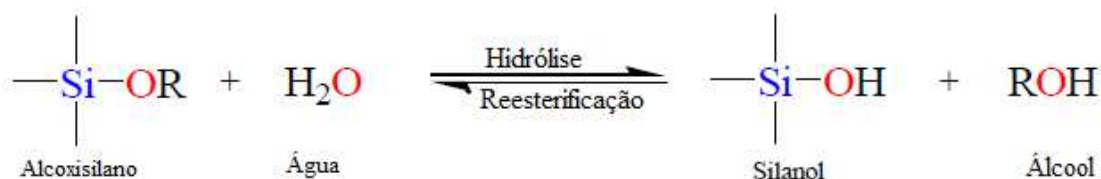
Assim, os alcoóxidos de silício são muito utilizados para obtenção de materiais a base de sílica pelo método sol gel, sendo necessárias somente três reações para descrever o processo. A primeira reação é a hidrólise, onde o radical hidroxila da água liga-se diretamente com o metal, seguida de reações de policondensação (aquosa e alcoólica)

(HIRATSUKA, et. Al., 1995). Essas reações são descritas nos itens a seguir, assim como as etapas de gelificação e secagem ocorrendo durante a formação da sílica.

### 3.3.3.2 Hidrólise

Os precursores alcóxidos de silício,  $\text{Si}(\text{OR})_4$  sofrem hidrólise por meio da reação direta entre o grupo alcóxido e a molécula de água para formar os grupos reativos do tipo silanol ( $\text{Si}-\text{OH}$ ) com a liberação de álcool. O mecanismo da reação representada pela Figura 10 envolve: a) adição nucleofílica de  $\text{H}_2\text{O}$  ao silício; b) transferência de próton (estado de transição) da molécula de água para o oxigênio do grupo OR, e; c) saída do álcool (ALOTHMAN, 2012). A reação da Figura 9 descreve o equilíbrio entre a hidrólise do alcóxido de silício e a reação inversa (reesterificação).

Figura 9 - Esquema simplificado da reação de hidrólise no processo sol-gel.



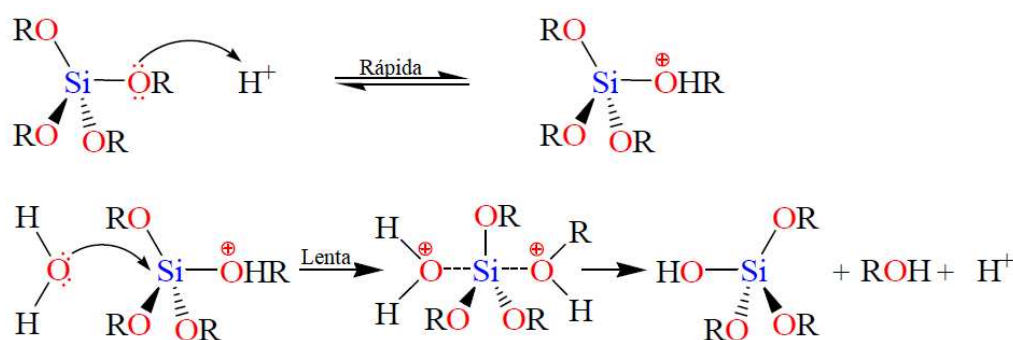
Fonte: Adaptado de ALOTHMAN (2012).

As reações de hidrólise e condensação ocorrem via substituição nucleofílica bimolecular no átomo de silício, assim a presença de catalisadores é particularmente importante no caso dos alcóxidos de silício, pois estes apresentam uma reatividade baixa em relação aos alcóxidos metálicos. Os catalisadores comumente utilizados para esse aumento da velocidade das reações são os ácidos ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ), básicos ( $\text{OH}^-$ ) e/ou nucleofílicos ( $\text{F}^-$ , N-metilimidazol, hexametilfosforamida-HMPA), sendo os mais comuns o HCl,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ , HF,  $\text{NH}_3^+$ , dimetilformamida, ácido acético e o ácido oxálico (ALFAYA; KUBOTA, 2002; ALOTHMAN, 2012; PAVAN, 2003).

Sob condições ácidas, a hidrólise se processa mais rapidamente que a condensação, na primeira etapa da hidrólise, representada na Figura 10, ocorre o ataque eletrofílico do

próton em um átomo de oxigênio do alcóxido, levando ao desenvolvimento de uma carga positiva sobre ele. Este ataque eletrofílico torna a ligação entre o centro de silício e o oxigênio atacado mais polarizada e facilita sua quebra na saída do grupo de saída do álcool. Um segundo ataque nucleofílico do oxigênio da água no silício pela parte traseira resulta na formação de um estado de transição penta-coordenado no qual o centro de silício fica parcialmente ligado a  $-OH_2$  e  $-OHR$ . O grupo de entrada (a molécula de água de ataque), o centro de silício e o grupo de saída (a molécula de álcool de partida) ficam em um eixo perpendicular ao plano do centro de silício e aos outros três grupos alcóxidos (ALOTHMAN, 2012).

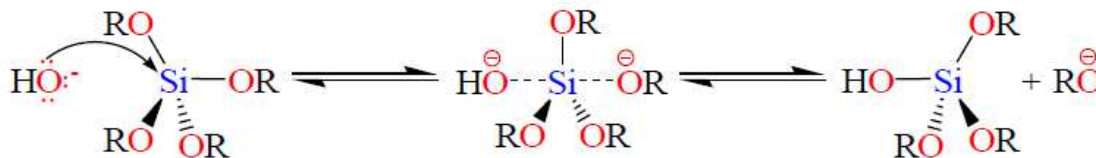
Figura 10 - Mecanismo de hidrólise de um alcóxido de silício usando catalisador ácido.



Fonte: Adaptado de ALOTHMAN (2012).

Sob condições básicas, o mecanismo, mostrado na Figura 11, envolve o ataque nucleofílico sobre o átomo de silício pelo ânion hidróxido para formação de um intermediário penta-coordenado carregado negativamente, seguido pela saída de um ânion alcóxido e formação de um grupo silanol (ALFAYA; KUBOTA, 2002).

Figura 11 - Mecanismo de hidrólise de um alcoxissilano usando catalisador básico.



Fonte: (ALOTHMAN, 2012)

Segundo Brinker e Scherer (1990), a catálise nucleofílica que usa preferencialmente fluoreto ( $F^-$ ) consiste no ataque deste ao alcoxissilano, com formação de intermediário de silício penta-coordenado ou hexacoordenado e formação do álcool e silanol. Seu mecanismo assemelha ao ataque nucleofílico ao silício da catálise básica. Assim, os catalisadores a base de flúor ( $NaF$ ,  $NH_4F$  e  $HF$ ) são conhecidos por sua capacidade de aumentar a gelificação e reduzir seu tempo para minutos. Portanto, os catalisadores de ânions fluorados são de grande interesse, apesar de sua forte toxicidade, que obviamente deve ser levada em consideração em situações práticas (DOURBASH; MOTAHARI; OMRANPOUR, 2014; PAVAN et al., 2002).

Como visto, o mecanismo de hidrólise é dependente do catalisador, enquanto sua taxa de velocidade depende do parâmetro de pH, da relação água/alcóxido e do solvente empregado, uma vez que os alcoxissilanos não são solúveis em água.

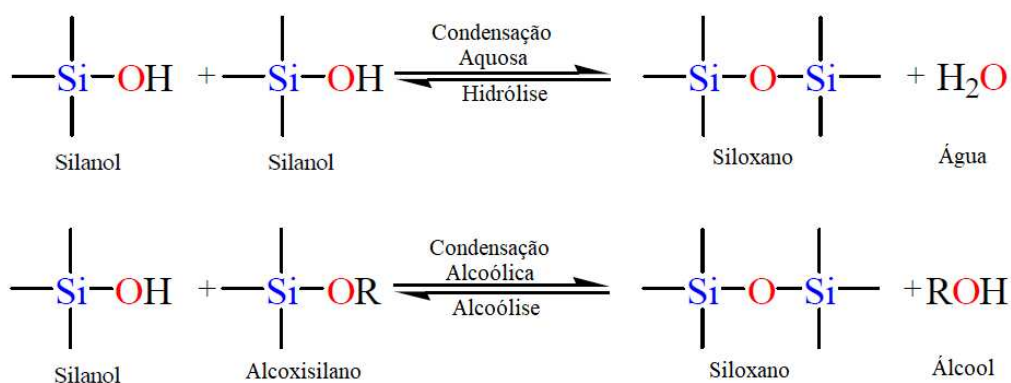
### 3.3.3.3 Condensação

A reação de hidrólise se completa quando todos os grupos OR são substituídos por OH, assim, no mecanismo de sol-gel apenas a primeira etapa, a hidrólise, é bem conhecida, pois as reações de condensação começam antes das reações de hidrólise terminarem, tornando o mecanismo complexo por envolver reações de hidrólise e condensação concomitantemente (WEN; WILKES, 1996).

O suposto mecanismo envolvido na condensação, demonstrado na Figura 12, consiste em um ataque nucleofílico de silanos desprotonados ( $SiO^-$ ) a espécies neutras  $SiOH$  ou

SiOR, originando fortes ligações de siloxano (Si-O-Si). Quando um dos sub-produtos da condensação é água, a condensação é caracterizada como aquosa ou homogênea, quando o sub-produto é álcool, a condensação é caracterizada como alcoólica ou heterogênea.

Figura 12 - Esquema simplificado das reações de condensação aquosa e alcoólica no processo sol-gel.

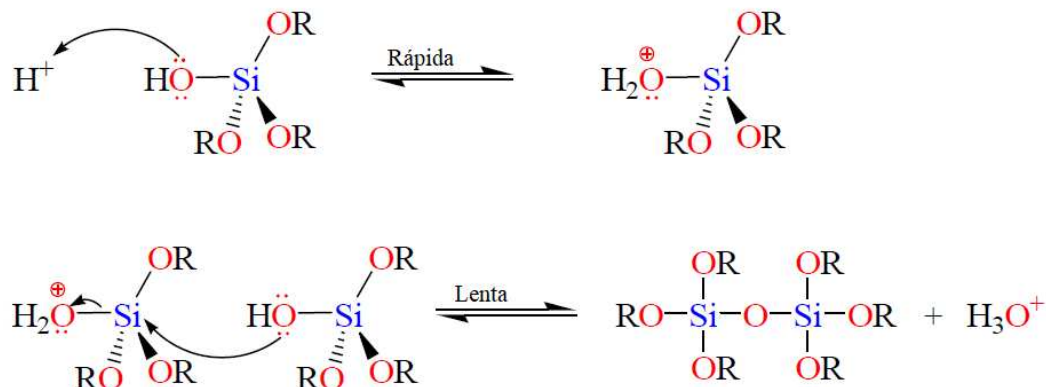


Fonte: Adaptado de ALOTHMAN (2012).

Na condensação sob condições ácidas, demonstrada na Figura 13, ocorre primeiramente um ataque eletrofílico do próton no oxigênio do grupo silanol, fazendo com que este se torne positivamente carregado. Em uma segunda etapa, há a formação da ponte de siloxano por meio da perda de um cátion hidrônio (o catalisador), como resultado da condensação entre um grupo protonado e um não protonado (ALOTHMAN, 2012).

Brinker e Scherer (1990) citam que sob condições ácidas os polímeros resultantes são mais lineares, compactos e, geralmente, com predomínio de microporos e estreita distribuição de diâmetro de poros.

Figura 13 - Mecanismo de condensação de um alcoxilano usando catalisador ácido.

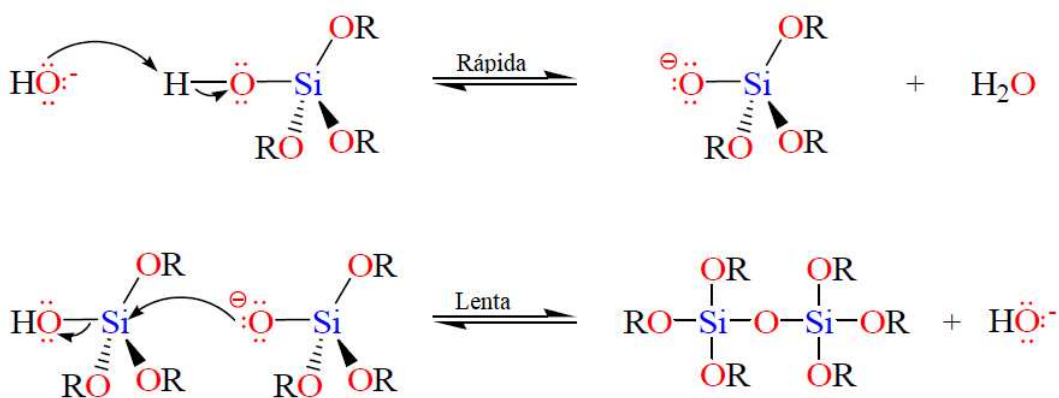


Fonte: Adaptado de ALOTHMAN (2012).

Sob condições básica, demonstrada na Figura 14, ocorre primeiramente abstração do próton silanol pelo íon hidróxido, levando a formação do íon silóxido e da água. Uma ligação de siloxano é então formada através do ataque do último íon silóxido no centro de silício do silanol. Esta etapa regenera o catalisador de íon hidróxido e forma a ponte de siloxano, sendo a etapa lenta e determinante da taxa das reações de condensação (ALOTHMAN, 2012).

Brinker e Scherer (1990) citam que sob condições básicas, os polímeros resultantes são menos densos, particulados e com partículas geralmente esféricas.

Figura 14 - Mecanismo de condensação de um alcoxilano usando catalisador básico.



Fonte: Adaptado de ALOTHMAN (2012).

A catálise nucleofílica que usa preferencialmente fluoreto ( $F^-$ ), da mesma forma que na reação de hidrólise, possui mecanismo de condensação similar ao da catálise básica (BRINKER; SCHERER,1990; DOORBASH; MOTAHARI; OMRANPOUR, 2014; PAVAN et al., 2002).

### 3.3.3.4 Gelificação e envelhecimento

A etapa de gelificação envolve as reações de hidrólise e condensação, que promovem a transformação de uma suspensão coloidal (sol) em um gel. Durante a transição, há o estabelecimento de ligações entre as partículas ou entre as espécies moleculares que leva a formação de uma rede tridimensional e ramificada. Como consequência, o sistema inicialmente viscoso adquire um caráter elástico, que se difere da solidificação clássica de líquidos. Esta estrutura rígida formada imobiliza a fase líquida nos seus poros e tem sua viscosidade tendente ao infinito (BRAMBILLA,2007; HIRATSUKA *et. Al.*, 1995).

O ponto de gelificação é definido no instante em que a solução coloidal (sol) não escorre quando o recipiente é inclinado (SILVA, 1992). O aumento súbito da viscosidade do sistema é geralmente utilizado para identificar o ponto do gel. O tempo de gelificação pode ser definido como o tempo necessário para atingir uma viscosidade pré-determinada, que dependendo das condições de síntese, pode variar de segundos a meses (BRAMBILLA,2007; BRINKER, C.J.; SCHERER, G.W, 1990).

O tempo de envelhecimento se refere ao tempo estabelecido entre o momento onde as reações sol-gel se iniciam e a remoção do solvente (secagem). É neste tempo que possíveis mudanças no gel podem ser realizadas, dentre elas variação da conectividade da rede tridimensional (polimerização), encolhimento ou contração do gel (sinérese), variação do tamanho de poros (coalescência) e separação das fases (segregação) (BRAMBILLA,2007; HENCH, 1998).

### 3.3.3.5 Secagem dos géis

Após a gelificação e envelhecimento, os géis são caracterizados como géis úmidos ou molhados, alcogéis ou hidrogéis, são monolíticos e consistem de um sistema de duas fases: uma sólida, formada pela rede tridimensional, e uma líquida, formada pelo solvente, catalisadores e produtos das reações (álcool e água), que podem abranger até 98% da fração volumétrica do gel. Assim, a etapa de secagem, de extrema importância, consiste na remoção do líquido intersticial dos géis, sendo a mais crítica do processo, devido à possibilidade de aparecerem trincas e fissuras no material. Essas rachaduras aparecem devido a tensões causadas principalmente pela ação de forças capilares associadas com a interface líquido-vapor presentes nos poros dos géis (SILVA, 1992).

Quando a secagem é realizada por evaporação lenta, a temperatura e a pressão ambientes, o material é denominado “xerogel”. Quando a secagem é realizada em condições hipercrítica ou por secagem convencional com pré-tratamento de agente modificador de superfície, o material é denominado “aerogel”. E quando a secagem é realizada por extração da fase líquida por congelamento e sublimação, o material é denominado “criogel”. Os parâmetros de produção e características desses diferentes tipos de géis secos são abordados a seguir (PAJONK *et al.*, 1990).

#### 3.3.3.5.1 Xerogel

O xerogel é obtido quando a secagem do líquido remanescente das reações é realizada por evaporação em estufas com temperaturas inferiores a 300°C. Feito em condições normais de temperatura e pressão, o processo é lento (alguns dias ou semanas) e geralmente observa-se a contração, fragmentação e endurecimento progressivo das estruturas (ESTELLA *et al.*, 2007; SILVA, 1992).

As tensões mecânicas internas provocadas pelo esvaziamento dos poros frequentemente causam as trincas no material, que são acentuadas com o aumento da velocidade da secagem. Assim, alguns procedimentos são adotados para diminuir os riscos de fragmentação desses géis, dentre eles estão: 1) envelhecimento do géis molhado para reforço da rede tridimensional; 2) uso de aditivos químicos controladores de

secagem, DCCAs (drying control 52ipossom aditive), como dimetilformamida ou glicerol, que reduzem as variações dos tamanhos dos poros; 3) tornar a superfície dos géis hidrofóbicas; 4) usar solvente com tensão superficial baixa; e 5) diminuir a velocidade de evaporação do solvente (SILVEIRA, 1995; SILVA, 1992).

Esses materiais geralmente caracterizam-se por serem menos porosos, com áreas de superfície específicas menores, e de maior densidade (ESTELLA *et al.*, 2007).

### 3.3.3.5.2 Aerogel

O processo de produção de aerogel foi desenvolvido por Kistler em 1932 a fim de eliminar as dificuldades encontradas na formação dos xerogéis secos (KISTLER, S.S., 1932). O processo consiste na eliminação do solvente a temperatura e pressão acima dos valores críticos permite uma maior reprodutibilidade, eliminação das forças capilares no interior das estruturas e a obtenção de géis monolíticos secos com uma porosidade muito aproximada das dos géis molhados, com densidade aparente menor e área superficial extremamente alta (de até  $900 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) (FRICKE, J.; REICHENAUER, G., 1987; SILVA, A. A., 1992; ESTELLA *et al.*, 2007; PAJONK *et al.*, 1990).

A primeira etapa do processo consiste na troca da fase líquida remanescente por um único solvente (álcool ou acetona). Em seguida, numa autoclave, o solvente é retirado por extração hiper-crítica, isto é, em condições de temperatura e pressão acima das do ponto crítico do solvente em questão (PAJONK *et al.*, 1990). A segunda etapa do processo consiste em promover uma segunda troca da parte líquida com solvente por  $\text{CO}_2$  líquido, seguido de sua também extração hiper-crítica. A inserção do gás deve ser realizada em uma temperatura menor que a do cilindro do  $\text{CO}_2$  líquido acoplado à autoclave, enquanto a posterior extração deve ser hiper-crítica ( $T= 31^\circ\text{C}$  e  $P= 76^\circ\text{C}$ ) (ASSIM *et al.*, 2019; FRICKE, J.; REICHENAUER, G., 1987; SILVA, A. A., 1992).

Um método alternativo para a produção de aerogéis sem a necessidade de condições hiper-críticas é a secagem convencional com pré-tratamento de agente modificador de superfície ou rota de secagem à pressão ambiente (APD). Denominados também como

agentes sililantes, os agentes modificadores de superfície podem ser Trimetilclorosilano (TMCS), Hezametilidisilozano (HMDS) e o Hexametildisiloxano (HMDSO). Esses agentes modificadores de superfície reagem com grupos hidroxila presentes na sílica deixando-a hidrofóbica. A hidrofobicidade introduzida na superfície da sílica permite que a fase líquida do gel seja removida por evaporação a pressão ambiente sem que haja contração da rede sólida. Isso ocorre porque as hidroxilas na superfície da sílica desempenham papel fundamental para os mecanismos de fluxo viscoso, proporcionando por forças capilares que levam à contração do gel a secagem (BANGI; RAO; RAO, 2008; HENCH, L.L., 1998; ARAVIND *et al.*, 2010).

#### **3.3.3.5.3 Criogel**

Obtido pelo processo menos usual de secagem, o criogel é produzido a partir da retirada do líquido remanescente por congelamento (-40°C) e posterior extração por sublimação a vácuo (G.W., 1993). A principal vantagem deste processo é que evita o aparecimento das forças capilares associadas à tensão superficial do líquido, estruturalmente se parecendo o aerogel (PAJONK *et al.*, 1990). A principal desvantagem deste método é o longo período de preparação, devido ao tempo necessário para sublimar o solvente frio, sendo este tempo diminuído pela possível utilização de lâmpada de infravermelho (KELLY, J., *et al.*, 1978).

#### **3.3.4 Parâmetros de síntese nas características da sílica sol-gel**

Durante as reações de hidrólise e condensação, importantes parâmetros de síntese, como velocidade de agitação, o pH, razão molar de água, natureza dos precursores, temperatura, adição de direcionadores e solvente, podem influenciar significativamente na velocidade relativa do processo e, portanto, influenciar nas propriedades estruturais e físicas dos materiais resultantes (isto é, área superficial específica, tamanho médio dos poros e sua distribuição). Assim, alguns dos parâmetros e sua influência serão discutidos a seguir.

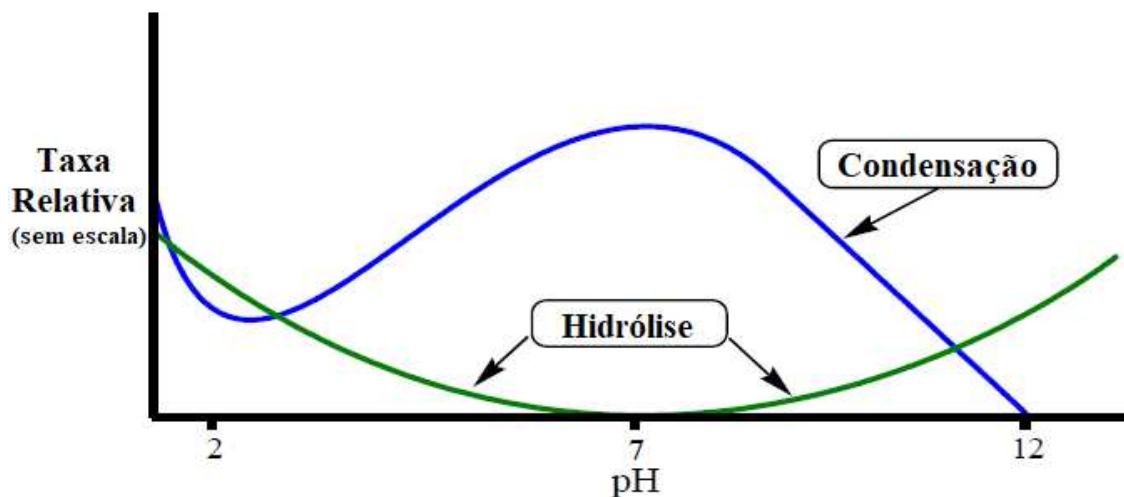
### 3.3.4.1 pH

Pope e Mackenzie (1986) propuseram um modelo qualitativo para explicar as taxas de reações e polimerização em função do pH dos sóis. Brinker e Scherer (1990) posteriormente demonstraram, através da Figura 15, o efeito do pH nas taxa relativas das reações. Assim, ficou claro que em pH aproximadamente igual 7 a hidrólise molecular ocorre a uma taxa lenta, enquanto a condensação molecular ocorre rapidamente. Em meio fortemente básico,  $\text{pH} > 10$ , a taxa de hidrólise é elevada, o que evita a rápida agregação das partículas de sol, resultando em materiais altamente densos com menos grupos silanol na rede geral (BRINKER, C.J.; SCHERER, G.W, 1990; ALOTHMAN, 2012).

Para uma melhor análise do efeito do pH no meio, este deve ser ajustado segundo o ponto de carga zero (PZC) da sílica em gel ( $\text{pH} \approx 2$ ). Valores acima do PZC, básicos, promovem a desprotonação dos grupos silanóis presentes na superfície, enquanto valores abaixo, ácidos, promovem sua protonação (BRAMBILLA, R., 2007). Em meio ácido com  $\text{pH} < 2$ , a etapa de controle da taxa é a nucleação das partículas e a etapa rápida é a hidrólise. Este fato leva à produção de redes mais lineares com menos ligações de siloxano (Si-O-Si), produzidas na condensação, e uma alta concentração de grupos silanol e, portanto, espécies poliméricas minimamente ramificadas e mais densas (BRINKER, C.J.; SCHERER, G.W, 1990).

Em meio ácido, porém acima de  $\text{pH} 2$ , as reações de condensação são preferencialmente favorecidas, a formação de ponte de Si-O-Si cresce e cadeias poliméricas adjacentes ramificadas e mais porosas são formadas ( BRINKER, C.J.; SCHERER, G.W, 1990; ALFAYA; KUBOTA, 2002; ALOTHMAN, 2012; SILVA, A. A., 1992).

Figura 15 - - Efeito do pH na taxa relativa de hidrólise e condensação.



Fonte: Adaptado de ALOTHMAN (2012)

Junior (1990) relatou pela Tabela 4, construída através de artigos da literatura, algumas das propriedades em função do catalizador utilizado.

Tabela 4 – Influência do catalizador no processo sol-gel e nas propriedades estruturais dos géis.

		Catalizador	
		ÁCIDO	BÁSICO
<b>Reações</b>	Hidrólise	Incompleta	Completa
	Condensação	Rápida	Lenta
<b>Tempo de gelificação</b>		Curto	Longo
<b>Gel</b>	Estrutura	Linear	Entrelaçada
	Textura	Fina	Grossa
	Teor de OR residual	Baixo	Alto
<b>Xerogel (Porosidade)</b>		Baixa (Fechada e aberta)	Elevada (Aberta)

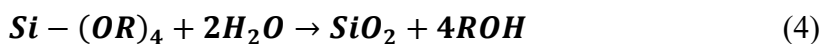
Fonte: Adaptado de JUNIOR (1990) (ALFAYA; KUBOTA, 2002).

No estudo realizado por Mota *et al.* (2017), em que adsorventes de sílica mesoporosa foram sintetizados pela tecnologia sol-gel, foi demonstrado que é possível produzir materiais com alta capacidade de adsorção controlando o pH do sol. Amostras obtidas de sóis com pH muito baixo apresentaram alto número de pequenos poros, enquanto as preparadas a partir de sóis sem catalisador apresentaram poros maiores; ambos os casos com aumento do volume dos poros e, conseqüentemente, aumento da capacidade adsortiva. No caso sem catalisador, os autores mencionam que a condensação ocorre simultaneamente as reações de hidrólise, formando as cadeias Si-O-Si ao redor de grupos etoxi residuais, grupos que são eliminados posteriormente deixando assim poros de tamanhos grandes na estrutura da sílica sintetizada.

Como visto, o catalisador utilizado e conseqüente pH do meio é fator relevante nas propriedades dos materiais produzidos. Assim, alguns estudos tem sido feitos para determinar a influência do pH nessas propriedades.

#### 3.3.4.2 Razão molar água/alcoxi

A razão molar de água para alcóxido ( $R_w = [H_2O]/[Si]$ ) é motivo de muito estudo dos métodos sol-gel pois influência fortemente nas características dos materiais produzidos. A liberação de água na reação de condensação, na teoria, como mostra a equação geral das reações completas (SILVEIRA, 1995), permite que o processo de hidrólise continue, de modo que uma razão molar igual a 2 seja suficiente para completar a reação global de hidrólise e policondensação (Equação 4), rendendo como produtos finais sílica e álcool (BRINKER, C.J.; SCHERER, G.W, 1990; LENZA; VASCONCELOS, 2000).



Dourbash *et al.* (2014) estudaram o efeito do teor de água nas propriedades físicas do aerogel de sílica e constataram que amostras com razão molar de 1,5 a 2 apresentavam as propriedades específicas mais altas e que o aumento desse teor de água provocava diminuição no tempo de gelificação, na porosidade e na área superficial específica e aumento da resistência à compressão e da densidade aparente.

A partir das reações prevê-se, com base no princípio de Le Châtelier, que o passo de hidrólise da água seja favorecido com o aumento da razão da água, movimentando o equilíbrio para os produtos, enquanto que o de condensação seja impedido, movimentando o equilíbrio para os reagentes. Confirmando essas previsões, Fardad *et al.* (1995) e Lenza & Vasconcelos (2000) obtiveram resultados mostrando que a adição de excesso de água em sóis de sílica ácida acelerou a hidrólise e retardou a condensação, produzindo uma rede polimérica mais ramificada.

No estudo realizado por Mota (2019), notou-se que com o aumento da proporção molar de H<sub>2</sub>O:TEOS houve um aumento na área superficial específica e uma redução na porosidade do material, não afetando, porém, a capacidade de adsorção de corante azul de metileno. Segundo Mota (2019), e confirmando o estudo de Brinker e Scherer (1990), ao aumentar a proporção de água, a taxa de hidrólise também aumentou, resultando em uma menor quantidade de grupos etoxi aprisionados na matriz de sílica ao longo das reações de condensação e uma sílica gelatinosa com menor porosidade. Mota (2019) também ressaltou que o encolhimento nas etapas de gelificação e secagem são mais intensos quando uma maior quantidade de água é utilizada, podendo levar a uma diminuição do volume de poros devido a uma maior fissuração das partículas de sílica e então refinamento destas.

### 3.3.4.3 Solvente

Devido ao fato do alcoóxido de silício e a água serem imiscíveis, a homogeneização da mistura, imprescindível no início do processo, e o estudo cinético das reações de hidrólise e condensação são realizados na presença de solvente. A polaridade, viscosidade, momento dipolar e o comportamento prático desse agente homogeneizante influenciam na velocidade de reação e, conseqüentemente, na estrutura do material produzido (BRAMBILLA, 2007).

Os solventes polares, tal como o álcool que é produzido na etapa de condensação, promovem a estabilização das espécies polares de silício  $[\text{Si}(\text{OR})_x(\text{OH})_y]_n$  através de ligações de hidrogênio e, por esse motivo, são os mais utilizados no processo sol-gel

(ALZAMANI; EGH DAM, 2016; MUTTER *et al.*, 1999). Os resultados da literatura mostram que além do tempo de gelificação, os solventes influenciam na estrutura do material produzido (XU *et al.*, 2014).

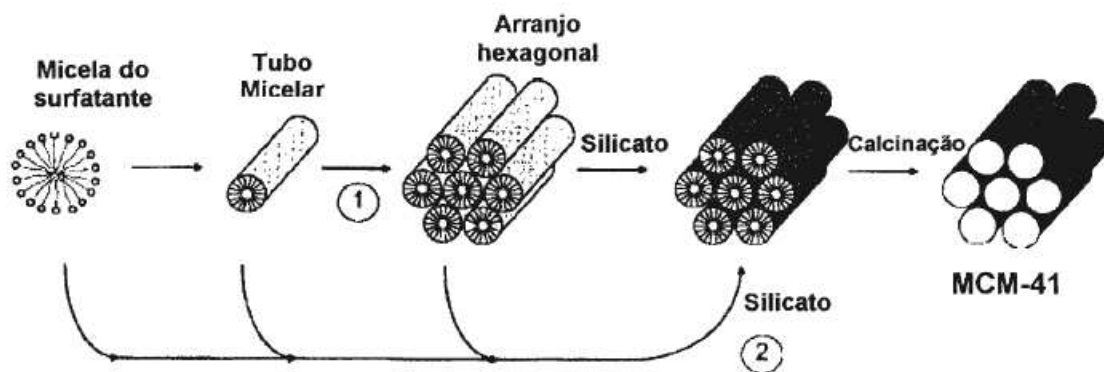
#### 3.3.4.4 Agentes direcionadores

Muitas aplicações potenciais requerem um tamanho de poro específico, de modo que o controle das dimensões dos poros dentro de vários angstroms é imprescindível (ZHAO *et al.*, 1998). Em vez de usar pequenas moléculas orgânicas como compostos de modelagem, como no caso de zeólitas, moléculas de surfactantes/tensoativos de cadeia longa são empregados como Agentes Direcionadores de estrutura, ou seja, como molde, durante a síntese de materiais altamente ordenados e porosos (mesoporosos). Assim, a estrutura e tamanho dos poros podem ser ajustados durante a síntese por variação da natureza da molécula surfactante (ALOTHMAN, 2012).

Os materiais mesoporosos ordenados podem ser sintetizados usando surfactantes/tensoativos aniônicos, catiônicos ou neutros ou vias de molde não surfactantes, podendo ter 80% do seu volume total compreendido por poros (ALOTHMAN, 2012). O sucesso de cientistas do Grupo *Mobil Oil Corporation* em 1992 levou a descoberta de novos materiais mesoestruturados muito conhecidos na área e denominados por Família M41S (SCHWANKE; PERGHER, 2012).

A síntese desses materiais mesoporosos que apresentam arquitetura complexa a nível mesoescalar é possível através do emprego do surfactante/tensoativo que direciona a hidrólise do agente que forma o esqueleto da estrutura do novo material, como apresentado na Figura 16 para o MCM-41 (SALES, 2003), onde MCM significa Mobile Crystalline Material (KRESGE *et al.*, 1992<sup>a</sup>; BECK *et al.*, 1992; KRESGE *et al.*, 1992<sup>b</sup>). Resumidamente, o tensoativo forma um aglomerado de micelas, que são nada mais que moldes. Posteriormente, o tensoativo é extraído da mesoestrutura obtida através do uso de solventes apropriados ou por meio de calcinação ao ar (ZHAO; WAN; ZHOU, 2013). As dimensões e a topologia dessas cavidades vazias e a natureza química determina as propriedades físico-químicas do material sintetizado (BECK *et al.*, 1992).

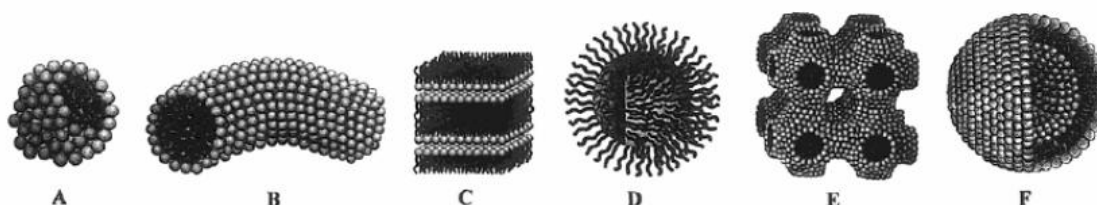
Figura 16 - Dois caminhos mecanísticos possíveis da sílica MCM-41.



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

A função do tensoativo é direcionar de que forma o precursor inorgânico irá construir a mesoestrutura. O agregado micelar se organiza de diferentes formas: cilíndrica, esférica, ou lamelar, permitindo assim a coexistência das duas fases. A Figura 17 apresenta as formas típicas das micelas, que podem conter um comportamento mais complexo levando a outros arranjos com estrutura bi-contínua de esponja (COSTA, 2007).

Figura 17 - Estruturas dos diferentes tipos de micelas (A = esférica, B = cilíndrica, C = bicamada planar (lamelar), D = micelas reversas, E = Fases bi-contínuas e F =



Fonte: (COSTA, 2007).

## 4 METODOLOGIA

### 4.1 REAGENTES

Os reagentes que foram utilizados nas sínteses e estudo das sílicas sol-gel produzidas nesse trabalho foram:

- Tetraetilortosilicato (TEOS) – Sigma Aldrich com 98% de pureza
- H<sub>2</sub>O (destilada e deionizada)
- Etanol absoluto (EtOH) – Synth com 99,5% de pureza
- Isopropanol (iPrOH) – Synth com 99,8% de pureza
- Tert-Butanol – Synth
- Sílica gel comercial – Sigma Aldrich
- Óxido de grafeno suspenso em água – Ctnano com 5 g/L
- Óxido de grafeno suspenso em etanol – Ctnano com 5 g/L

### 4.2 PROCEDIMENTOS DE SÍNTESE

Para a síntese dos géis de sílica foi utilizado o processo sol-gel como método, com variação do tipo de álcool utilizado como solvente, variação da temperatura durante a gelificação do material em autoclave e secagem em condições atmosféricas.

O precursor inorgânico utilizado na hidrólise e condensação foi o TEOS (ortossilicato de tetraetila) e os solventes alcoólicos utilizados em diferentes bateladas foram o etanol absoluto, isopropanol e tert-butanol. As proporções de TEOS, água deionizada, álcool e catalisador obedeceram às razões molares de 1/4/4/0, respectivamente, em acordo com as descritas no artigo de Mota *et al.* (2017) e no artigo de Houmard *et al.* (2014), nas quais não houve utilização de catalisador na reação. Para cada processo de síntese, foi utilizado recipientes de Teflon® de 100 mL.

A preparação das soluções foi feita à temperatura ambiente, sob agitação magnética. O TEOS foi lentamente adicionado à solução de água Mili-Q deionizada com o solvente alcoólico. O tempo de agitação para garantir a uniformização das moléculas e obtenção de solução homogênea e transparente foi de 30 minutos.

O processo de gelificação e envelhecimento, durante os quais as reações de hidrólise e condensação do precursor levaram a formação dos géis, foram feitos no recipiente de Teflon® dentro de uma autoclave, mostrada na Figura 18. Cada amostra foi mantida por 12 h em forno e submetidas a diferentes temperaturas entre si, sendo elas temperatura ambiente (de aproximadamente 30 °C), 60 °C, 90 °C, 120 °C, 150 °C e 180 °C.

Figura 18 - Recipiente de teflon e autoclave utilizados na gelificação das amostras em forno.



Após as 12 h, as autoclaves foram abertas e as amostras seguiram para o processo de lavagem com auxílio de bomba a vácuo, filtro e água Mili-Q. As amostras foram posteriormente secas em estufa à temperatura de 90 °C.

Foi investigada também a síntese de um conjunto 2D/3D contendo sílica gel e grafeno. Com base na metodologia aplicada no artigo de Wang *et al.* (2019), os géis de sílica 3D foram formados ao longo de folhas de grafeno 2D, resultando em montagens 2D/3D de formas semelhantes a flocos. O óxido de grafeno (GO) suspenso em água e o óxido de grafeno suspenso em etanol foram obtidos do Centro de Tecnologia em Nanomateriais e Grafeno (CTNano). As amostras de soluções com TEOS, água deionizada e etanol, para produção do gel, foram misturadas, sob agitação constante, a suspensão de GO. A gelificação e envelhecimento foram feitos, em diferentes bateladas, a temperatura ambiente e a 60°C com agitação em vidro fechado, após alguns testes. A lavagem e

secagem do material seguiu o mesmo processo descrito anteriormente dos géis sem grafeno.

Todas as amostras obtidas foram secas em estufas a 90°C, para retirada de água contida nos interstícios e poros, caracterizadas pelas técnicas descritas a seguir e submetidas a testes preliminares de adsorção de água.

Tabela 5 - Nomenclatura das amostras

Temperatura de gelificação	Solvente					
	Etanol			Isopropanol		Tert-Butanol
	Alta granulometria	Baixa granulometria	Com grafeno	Alta granulometria	Baixa granulometria	
180 °C	ET180.a	ET180.b	-	ISOPR180.a	ISOPR180.b	-
150 °C	ET150.a	ET150.b	-	ISOPR150.a	ISOPR150.b	-
120 °C	ET120.a	ET120.b	-	ISOPR120.a	ISOPR120.b	TERT120
90 °C	ET90.a	ET90.b	-	ISOPR90.a	ISOPR90.b	-
60 °C	ET60.a	ET60.b	GOE.60.a	ISOPR60.a	ISOPR60.b	-
Ambiente	ET.AMB.a	ET.AMB.b	GOE.AMB	ISOPR.AMB.a	ISOPR.AMB.b	-

### 4.3 CARACTERIZAÇÃO DA SÍLICA SOL-GEL

#### 4.3.1 Análise de Adsorção e Dessorção de Nitrogênio

Para a determinação da área superficial específica, volume, geometria e tamanho médio dos poros foi utilizado o método de adsorção e dessorção de nitrogênio líquido a temperatura de -195,8°C (77K). O equipamento que foi utilizado é o Nova 1200e da Quantachrome, com erro experimental de 5%. As amostras foram desgaseificadas sob vácuo a temperatura de 150°C, durante 12h, antes de serem submetidas à adsorção, para remover qualquer material fisissorvido no interior dos poros e na superfície do material.

Os ensaios de adsorção e dessorção foram realizados no Centro de Tecnologia em Nanomateriais e Grafeno (CTNano).

As isotermas de adsorção e dessorção foram obtidas em função da pressão relativa ( $P/P_0$ ) do nitrogênio em equilíbrio com o sólido, na faixa de 0,05 a 0,95, e possibilitou medir o volume de nitrogênio adsorvido ( $V_{ads}$ ). Os dados de  $V_{ads}$  foram correlacionados com o método multiponto desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller (BET) para obtenção das áreas superficiais específicas ( $S_p$ ) e o volume de mesoporos ( $V_{mes}$ ) presentes nos materiais examinados. (BRUNAUER, 1945; BRUNAUER et al., 1938). O diâmetro médio de poros ( $d_p$ ) foi estimado pela Equação 5. A distribuição de tamanho de poros dos materiais foi avaliada por meio da técnica conjugada do BET com a teoria BJH (Barret, Joyner e Hallenda).

$$d_p = \frac{4V_{mes}}{S_p} \quad (5)$$

#### 4.3.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura-MEV (em inglês, SEM – Scanning Electron Microscopy) é uma técnica que pode determinar a morfologia, textura e composição química qualitativamente do material. Nela, feixes de elétrons são acelerados, colimados e forçados a atingirem à superfície da amostra sólida. A superfície da amostra é varrida pelo feixe de elétrons, proporcionando interação. Uma série de radiações é emitida pelo material (elétrons secundários, elétrons retroespalhados, elétrons Auger, fótons e raio X). Essas radiações de elétrons secundários e elétrons retroespalhados são coletadas e a corrente resultante é amplificada, produzindo imagens de grandes resoluções (PADILHA e FILHO, 1985). Os raios X possibilitam a identificação química dos elementos presentes na amostra pelo princípio de espectrometria de raio X dispersivo em energia (EDS).

Assim, os dados de morfologia das amostras de sílica foram observados em um microscópio eletrônico de varredura FEI Quanta 200 FEG, a uma tensão de aceleração de 20 kV, no centro de microscopia da UFMG. Como as amostras não eram condutoras, suas

superfícies foram recobertas com uma camada condutora de carbono, de aproximadamente 10 nm de espessura, por pulverização catódica.

### **4.3.3 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)**

A técnica de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi usada para investigar as características estruturais dos materiais adsorventes e se baseou no registro da interação da radiação infravermelha com a amostra analisada. A absorção de radiação infravermelha envolveu transições vibracionais e rotacionais características das ligações químicas, gerando espectro eletromagnéticos e permitindo a identificação dos principais grupos funcionais presentes nas amostras.

O FTIR foi realizado usando amostras secas ao ar (90°C) em um espectrômetro Bruker Alpha com um módulo de refletância total atenuada (ATR) no Centro de Tecnologia em Nanomateriais e Grafeno (CTNano). Um cristal de diamante foi usado como elemento de reflexão nestes testes. Os espectros foram obtidos na faixa espectral de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$  com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$  e 128 varreduras. Os ajustes de curva mostrados neste trabalho foram obtidos usando o software Peakfit.

## **4.4 ENSAIO DE ADSORÇÃO DE VAPOR DE ÁGUA**

Para determinar a capacidade adsortiva da sílica produzida, foi realizado testes de adsorção de vapor d'água que foram feitos em incubadora com controle de UR Steri- Cult da Thermo Scientific, modelo 3307, na temperatura de 30°C, pressão atmosférica (~1 bar) e com umidade relativa (UR) de 60%. As amostras foram secas em estufa, pesadas, colocadas em béqueres de vidro e, posteriormente, colocadas na câmara climática. Durante o processo de adsorção, o ganho de massa dos adsorventes foi medido, em intervalos de tempos predeterminados, com auxílio de balança analítica, até a completa saturação. A capacidade adsortiva foi calculada pela Equação 6, onde  $q_t$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) é a quantidade de água adsorvida por unidade de massa de adsorvente,  $m_t$  é a massa da amostra com vapor de água no tempo  $t$  e  $m_s$  é a massa da amostra seca. A partir dos dados

de  $q_t$  foram construídas as isotermas de adsorção de vapor de água, em função do tempo  $t$ , para cada amostra.

$$q_t = \frac{m_t - m_s}{m_s} \quad (6)$$

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NA GELIFICAÇÃO

#### 5.1.1 Solvente Etanol

##### 5.1.1.1 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 19 mostra o espectro de FTIR da amostra sintetizada com solvente etanol. Os espectros obtidos para as amostras produzidas com esse solvente, mas com diferentes temperaturas de gelificação (ET180, ET120 e ET60), representados na Figura 20, apresentaram comportamento semelhante, revelando que todas as amostras obtiveram a mesma estrutura molecular que consistiu na formação de uma rede de sílica bastante porosa, em acordo com a banda intensa característica do grupo silanol superficial (DARMAKKOLLA et al., 2016).

Os picos próximos a 800 e 1070  $\text{cm}^{-1}$  representam as bandas correspondentes às deformações e aos estiramentos simétricos e assimétricos das ligações Si-O-Si, demonstrando a obtenção do esqueleto polimérico das amostras de sílica sol-gel (YOSHINO *et al.*, 1990; PLINIO INNOCENZI, 2003; JUNG *et al.*, 2005 ; GUO et al., 2012).

Figura 19 - Espectro FTIR típico das amostras adsorventes sintetizadas por tecnologia sol-gel utilizando solvente etanol.

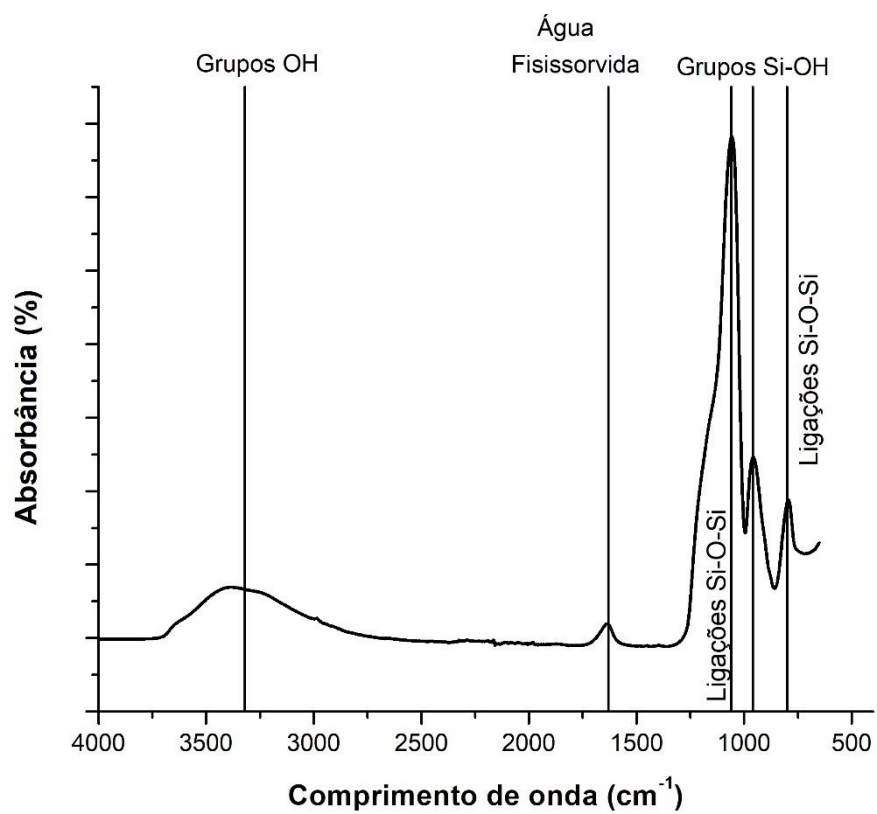
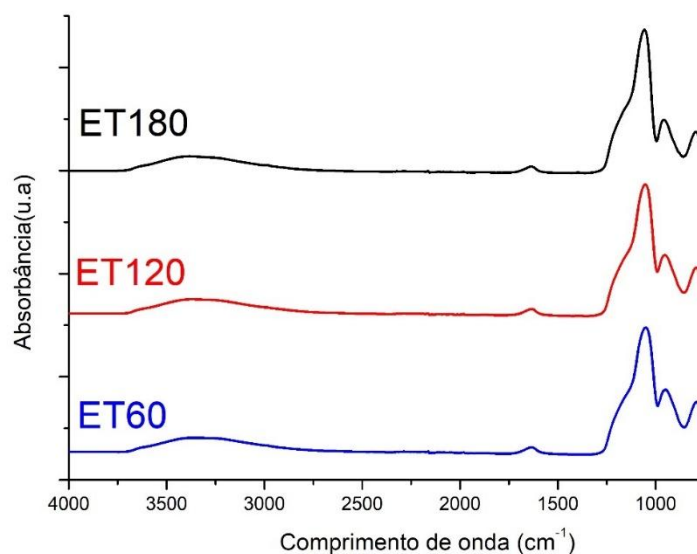


Figura 20 - Comparação dos espectros de FTIR das amostras adsorventes sintetizadas por tecnologia sol-gel, utilizando solvente etanol e gelificadas nas temperaturas de 60, 120 e 180°C.



Aproximadamente em  $960\text{ cm}^{-1}$  é observado um estiramento característico da formação dos grupos silanol, ligações Si-OH (DJ Taylor & BD Fabes, 1992), e em  $3320\text{ cm}^{-1}$  a formação de uma banda larga centrada, marca dos grupos hidroxilas OH presentes na estrutura da sílica que proporcionam a alta afinidade com as moléculas de água e marca da própria água residual (ALMEIDA, R. M. & PANTANO, C. G., 1990; PODA & ASHURST, 2010). A banda em torno de  $1630\text{ cm}^{-1}$  indica moléculas de água que foram fisissorvidas em razão da afinidade mencionada, proveniente de ligações de hidrogênio (YU et al., 2013).

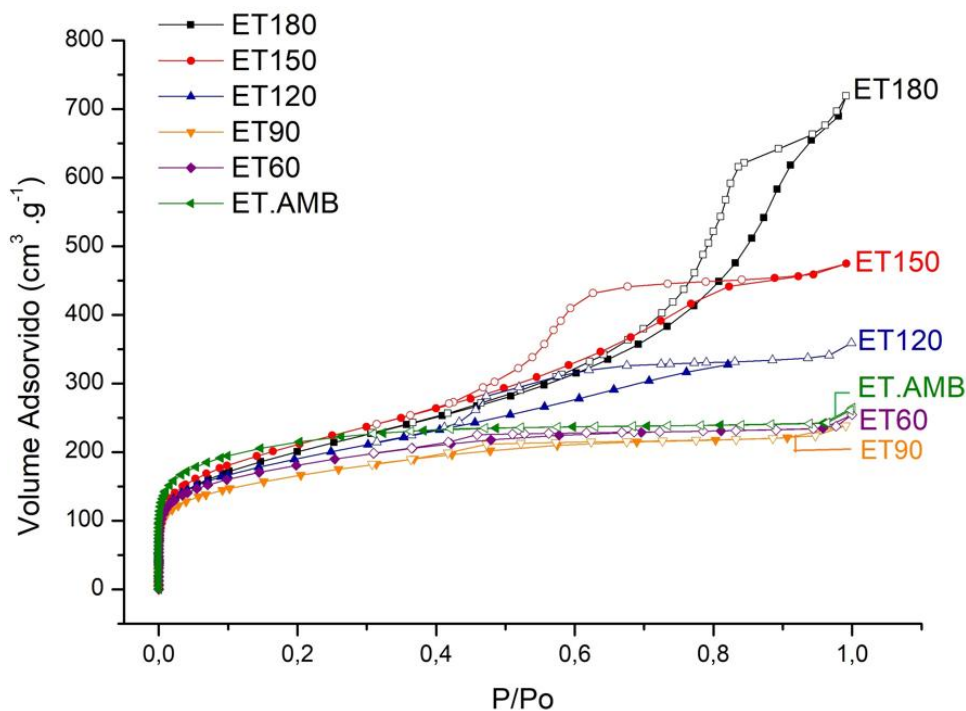
### 5.1.1.2 Adsorção-dessorção gasosa de nitrogênio

Na Figura 21, são retratadas as curvas de adsorção e dessorção de nitrogênio para os géis de sílica produzidos com diferentes temperaturas de gelificação com o solvente etanol. Para as amostras gelificadas com maiores temperaturas (ET180, ET150 e ET120), os valores obtidos de gás adsorvido foram maiores. Além disso, é possível notar para

essas amostras o largo fenômeno de histerese, onde as isotermas de adsorção e dessorção não coincidem, devido à pressão de saturação não serem iguais para a condensação e para a evaporação no interior dos poros (SING, K.S.W., 1985) Por outro lado, alças de histerese estreitas foram observadas para as amostras ET90, ET60 e ET.AMB, e menores valores de gás adsorvidos foram notados.

A partir da literatura e análise das histereses, pode-se considerar que tais amostras manifestaram o tipo H2, que ocorre quando somente o ramo de dessorção é praticamente horizontal, associando-se a poros com gargalo estreito e corpo largo. A histerese da ET180, além de possuir características H2, possui também características H3, dados os ramos assintóticos finais relativamente verticais, na qual a quantidade adsorvida tende ao infinito quando a pressão relativa ( $P/P_0$ ) tende a 1 (GROEN *et.al*, 2003). Em relação à classe de isoterma pertencente, as amostras com presença de histerese no gráfico são do tipo IV, apresentando patamares bem definidos, correspondentes ao enchimento dos poros, e indicando a condensação capilar (SING, K.S.W., 1985).

Figura 21 - Isotermas de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub> das amostras sintetizadas com solvente etanol modificando a temperatura de gelificação de temperatura ambiente até 180°C. Símbolos cheios representam as adsorções e os vazios as dessorções.



Com os dados de adsorção-dessorção de nitrogênio calculou-se a área superficial, o volume e o diâmetro médio dos poros. No cálculo da área superficial, adotou-se o modelo de Brunauer, Emmett e Teller (BET) e a distribuição de tamanho dos poros foi avaliada pela dessorção e por meio do método matemático proposto por Barret, Joyner e Halenda, 1951, (BJH).

Na Tabela 5, estão organizados esses parâmetros estruturais das sílicas e, a partir dos valores dos diâmetros médios dos poros, entre 2 nm e 50 nm, juntamente com o formato das isotermas apresentadas na Figura 21, é confirmada a formação de materiais mesoporosos (SING *et al.*,1985).

É possível observar pela Tabela 5 que o aumento da temperatura no processo de gelificação e envelhecimento do gel provoca um aumento no diâmetro médio dos poros para todas as amostras, destacando a importância dessa etapa nas características do material e sendo uma das principais observações deste trabalho em relação a variação de

temperatura na gelificação, indo ao encontro do trabalho de Iswar *et al.* (2017) e de Fonseca *et al.* (2022).

A explicação para esse fenômeno se dá pelo aumento da cinética durante a formação do gel. Durante esse processo, a estrutura do gel é formada ao longo das reações de condensação e da reticulação de siloxano dentro da rede do gel. Um aumento na temperatura de gelificação aumenta as taxas de reação, que aprisiona um maior número de moléculas de álcool e água durante a formação da rede de sílica através das reações sol-gel, levando a maiores tamanhos de poros e tendendo a maiores volumes de mesoporos, após essas moléculas serem removidas durante a etapa de secagem.

Tabela 6 - Parâmetros estruturais das amostras sintetizadas com solvente etanol modificando a temperatura de gelificação e da sílica comercial (SC).

<b>Amostra</b>	<b>Área superficial específica (m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Volume de poros específico (cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Diâmetro médio de poros (nm)</b>
ET 180	708±35	1,11±0,06	6,3±0,4
ET 150	744±37	0,73±0,04	3,9±0,3
ET 120	658±33	0,55±0,03	3,4±0,2
ET 90	561±28	0,37±0,02	2,6±0,2
ET 60	613±31	0,39±0,02	2,5±0,2
ET.AMB	696±35	0,40±0,02	2,3±0,2
SC	645±32	0,37±0,02	2,3±0,2

Analisando a Tabela 5, observa-se que, diferentemente do diâmetro médio de poros, não existe um aumento regular do volume de poros e área superficial para todas as amostras com o aumento da temperatura, mas, apenas, uma tendência ao aumento do volume de poros e da área superficial por grama de material. Essa tendência ao aumento do volume de poros, e não regularidade, se dá, provavelmente, a um processo de densificação da estrutura das amostras que ocorre após a gelificação do material durante o envelhecimento em autoclave. À medida que se aumenta a temperatura de gelificação,

esse processo fica cada vez mais intenso, provocando uma diminuição dos poros do material e diminuindo o efeito do aumento dos poros causado, anteriormente, pelo aprisionamento rápido das moléculas em altas temperaturas.

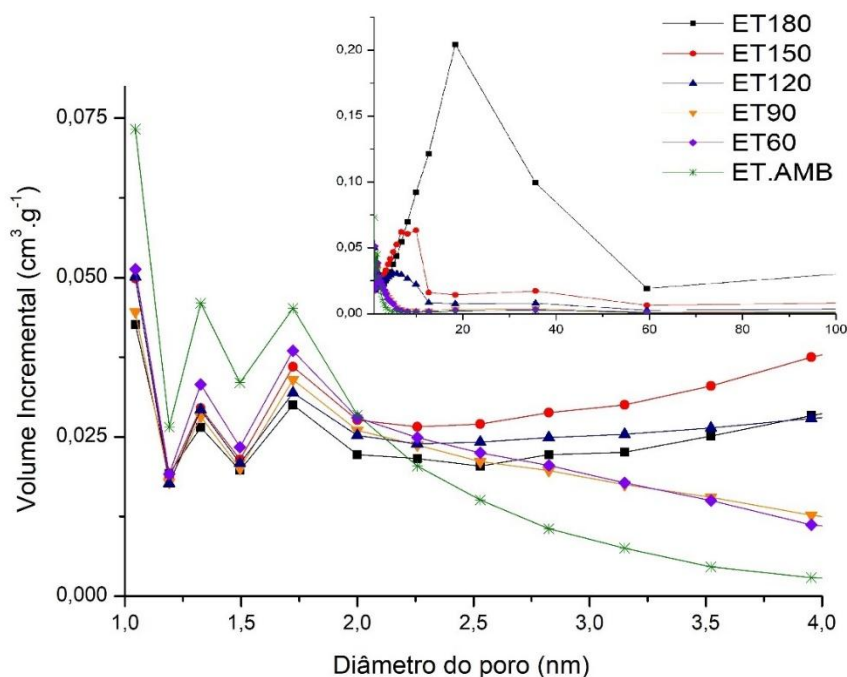
Conforme Kanezashi *et al.* (2013), acredita-se que esta densificação seja geralmente causada pela condensação de grupos silanois originalmente apresentados na superfície do poro, bem como grupos silanois recém-gerados pela quebra da ligação do siloxano. Para as amostras gelificadas a 180, 150 e 120°C, apesar de ocorrer também o processo de densificação, o aprisionamento de grande quantidade de moléculas se sobrepõe e garante o aumento gradual do volume. Para as amostras gelificadas a 90 e 60°C, em relação à amostra gelificada a temperatura ambiente, o processo de densificação é acentuado, justificando, possivelmente, o menor volume específico de mesoporos para as amostras ET90 e ET60, em comparação a ET.AMB.

No caso da área superficial específica, é possível que à medida que exista maiores poros, haja maior volume de mesoporos, mas menor área superficial por grama de material (já que não é possível, pela técnica aplicada, determinar o número de poros).

Por meio da Figura 22, que mostra a distribuição do diâmetro dos poros avaliada pelo método BJH das amostras sintetizadas com solvente etanol, verifica-se que a amostra gelificada a temperatura ambiente (ET.AMB) apresentou maior quantidade de poros na faixa de microporos dentre as amostras, e que, possivelmente, o maior volume específico adsorvido de ET.AMB e maior área superficial específica apresentados na Tabela 5, comparados as amostras ET90 e ET60, se deram em virtude dessa quantidade de microporos. Essa maior quantidade de microporos observada em ET.AMB e maior quantidade de mesoporos em ET180 reforça a tese de que o aumento da temperatura no processo de gelificação e envelhecimento do gel provoca um aumento no diâmetro médio dos poros.

Figura 22 - Volume de poro incremental em função do diâmetro de poro para as amostras sintetizadas com solvente etanol modificando a temperatura de gelificação.

Em insert se encontra a distribuição de poro até o diâmetro de 100 nm.



### 5.1.1.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As características morfológicas das partículas de sílica sol-gel sintetizadas com solvente etanol e com diferentes temperaturas de gelificação (ET180, ET120 e ET60) foram verificadas por microscopia eletrônica de varredura e algumas imagens são apresentadas na Figura 23. Como o material, após gelificação, lavagem e secagem, foi cominuído por maceração, tem-se que as imagens apresentaram partículas de diferentes tamanhos. Entretanto, originalmente, cada partícula em bloco possuía tamanho da ordem de grandeza de um centímetro, como representado na Figura 24.

Nas imagens MEV, é possível observar aglomerados compostos por partículas densamente compactas com alguns microns de tamanho, recobertas por várias partículas menores também compactadas. A partir da resolução com escala de 20  $\mu m$ , nota-se melhor que as partículas apresentam morfologia irregular com bordas afiadas. Devido ao

tamanho muito pequeno dos mesoporos presentes nestas estruturas da sílica, de acordo com as análises de sorção de nitrogênio (Tabela 5), a visualização por MEV é, obviamente, muito difícil. No entanto, é possível notar que a superfície dos aglomerados da amostra gelificada a 180°C ficou um pouco menos densa e mais irregular, o que pode ser um indício que o material estaria com mais poros na sua estrutura interna, o que corrobora os resultados de adsorção gasosa. Também, pode-se observar pelo material antes da cominuição, através da Figura 24, que as amostras gelificadas à 180°C apresentam cor mais esbranquiçada, mais opaca e estrutura mais quebradiça dentre todas as amostras, indicando uma maior porosidade do material e menor densidade.

Figura 23 - Imagens MEV das amostras sintetizadas com solvente etanol modificando a temperatura de gelificação a) 180°C b) 120°C c) 60°C.

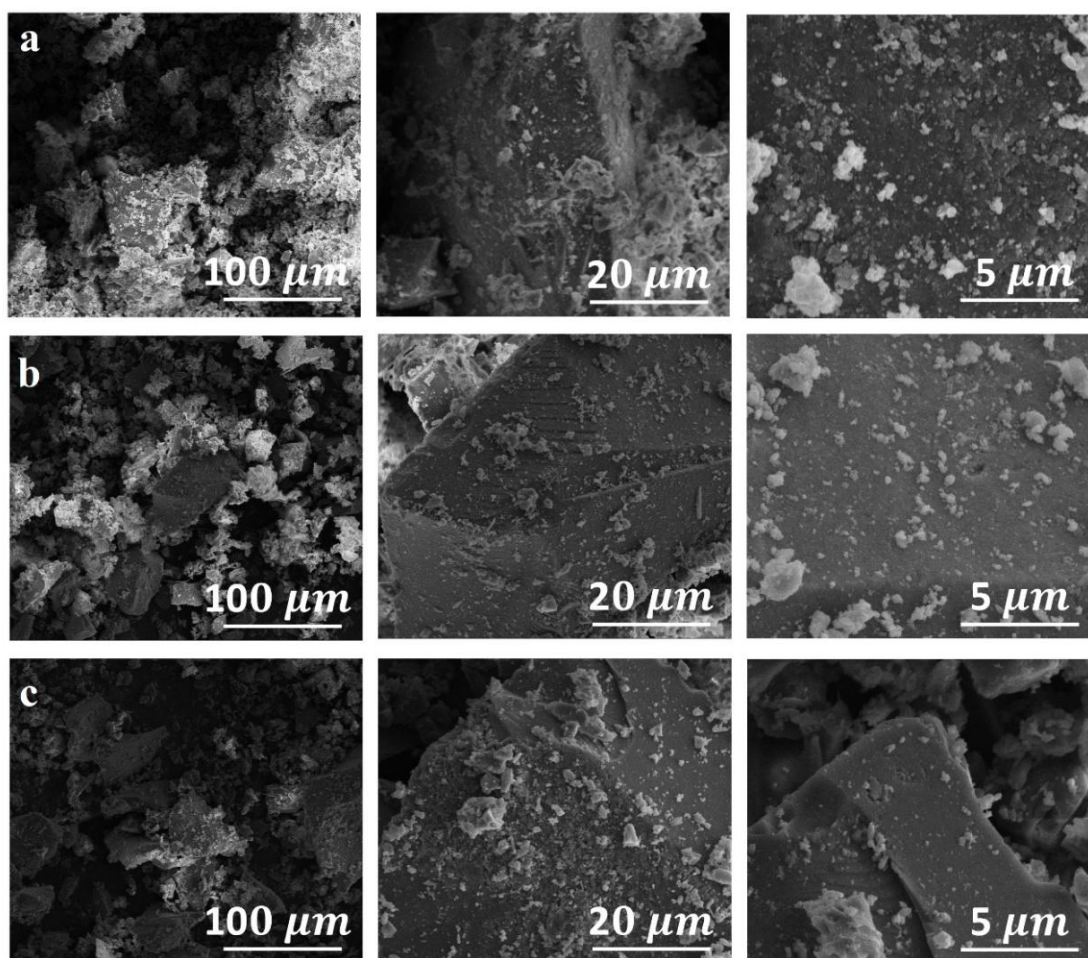
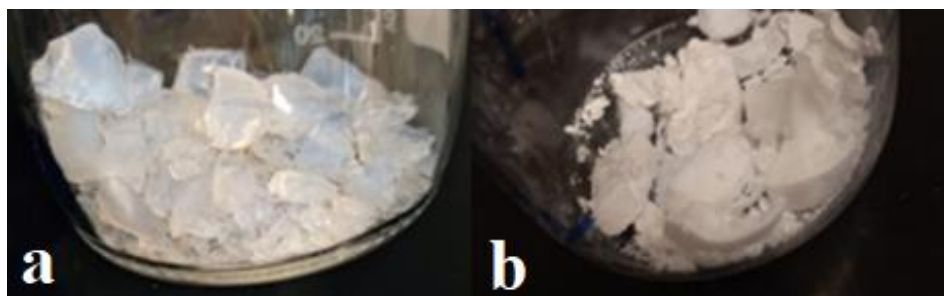


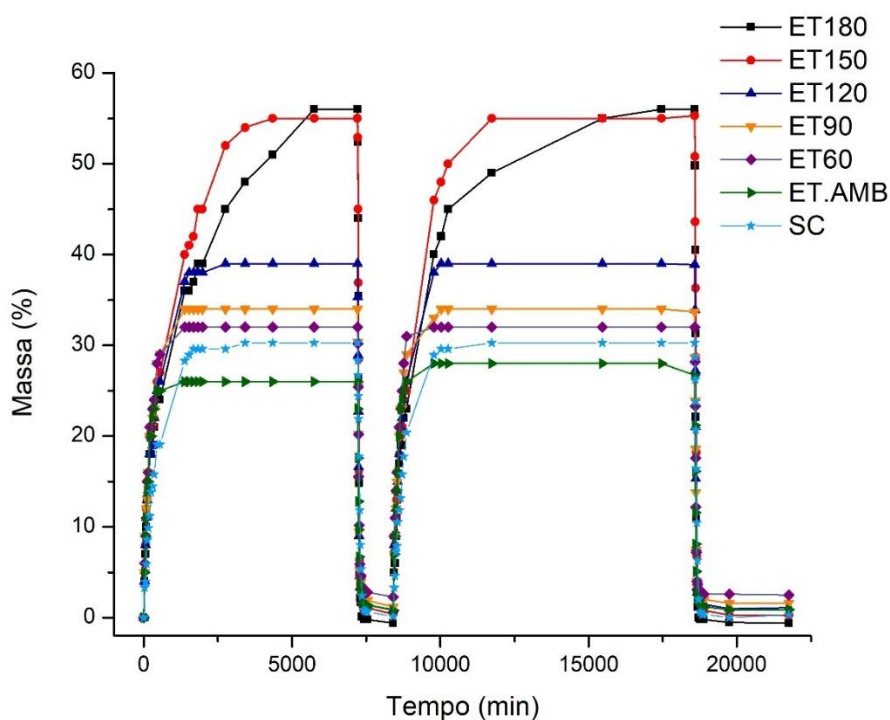
Figura 24 - Fotografia digital de duas amostras sintetizadas com solvente etanol com diferentes temperaturas de gelificação a) 60 °C b) 180 °C.



#### 5.1.1.4 Adsorção de vapor de água

A Figura 25 mostra os dois ciclos de sorção de água obtidos nos ensaios para as amostras sintetizadas com etanol com diferentes temperaturas de gelificação. As curvas dependentes do tempo do ensaio são retratadas de acordo com a porcentagem de massa de água adsorvida/dessorvida em função da massa inicial seca da amostra. Com o propósito de avaliar o desempenho como adsorvente de água das amostras ET180, ET150, ET120, ET90, ET60 e ET.AMB, uma amostra de sílica comercial (SC) foi utilizada como padrão de comparação, visto que esse material é comumente aplicado em adsorção de umidade.

Figura 25 - Ciclos de sorção de vapor de água realizados em câmara úmida a 30°C e 60% UR para as amostras de adsorventes sintetizadas pela tecnologia sol-gel com solvente etanol e gelificadas com diferentes temperaturas: ET180 (■), ET150 (●), ET120 (▲), ET90 (▼), ET60 (◆), ET.AMB (▶) e SC (★). Os ciclos de dessorção foram realizados a 100°C em uma estufa.



Em consonância com os resultados apresentados na adsorção de  $N_2$  (Figura 21) e nos parâmetros estruturais (Tabela 5), é possível observar pela Figura 25 que o aumento da temperatura no processo de gelificação e envelhecimento do gel, assim como o aumento no diâmetro médio dos poros, provocou, conseqüentemente, o aumento em todas as amostras analisadas da capacidade de adsorção de água, estando o comportamento das amostras aqui examinadas intimamente relacionado à estrutura dos poros.

No primeiro ciclo, a amostra ET180 apresentou a maior capacidade de adsorção de água devido aos seus expressivos resultados de volumes específico de mesoporos e diâmetro médio de poros,  $1,1057 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  e  $6,2453 \text{ nm}$ .

Nota-se, claramente, a partir dos dois ciclos de adsorção que, apesar da maior capacidade de adsorção, a amostra gelificada a 180°C (ET180) apresentou menor cinética de adsorção que a amostra ET150, indicando, conforme o teste de adsorção de  $N_2$  (Figura 21), com ramos assintóticos finais relativamente verticais, que a completa condensação dos poros é mais lenta.

Seguindo a ordem decrescente de diâmetro médio de poros, a capacidade de adsorção também decresceu com a temperatura seguindo a mesma ordem. Assim, as capacidades de adsorção de água, em uma visão ampla dos dois ciclos, seguiu sendo ET180>ET150>ET120>ET90>ET60> ET.AMB.

A amostra de sílica comercial obteve resultado superior de capacidade de adsorção de vapor d'água apenas para a amostra gelificada em temperatura ambiente (ET.AMB), em conformidade com os parâmetros estruturais da Tabela 5, onde os volumes específicos de mesoporos e diâmetro médio de poros da SC foram maiores apenas para a ET.AMB.

A pequena perda de massa observada para as amostras adsorventes após o primeiro ciclo de dessorção pode estar relacionada à remoção de grupos etoxi residuais da estrutura da sílica na secagem do material no processo de dessorção de vapor d'água. Entretanto, as perdas, apesar de indicarem pequena alteração estrutural, não foram consideradas significativas nos resultados, tanto qualitativos, quanto quantitativos, confirmando que a etapa de lavagem foi realizada de maneira eficiente.

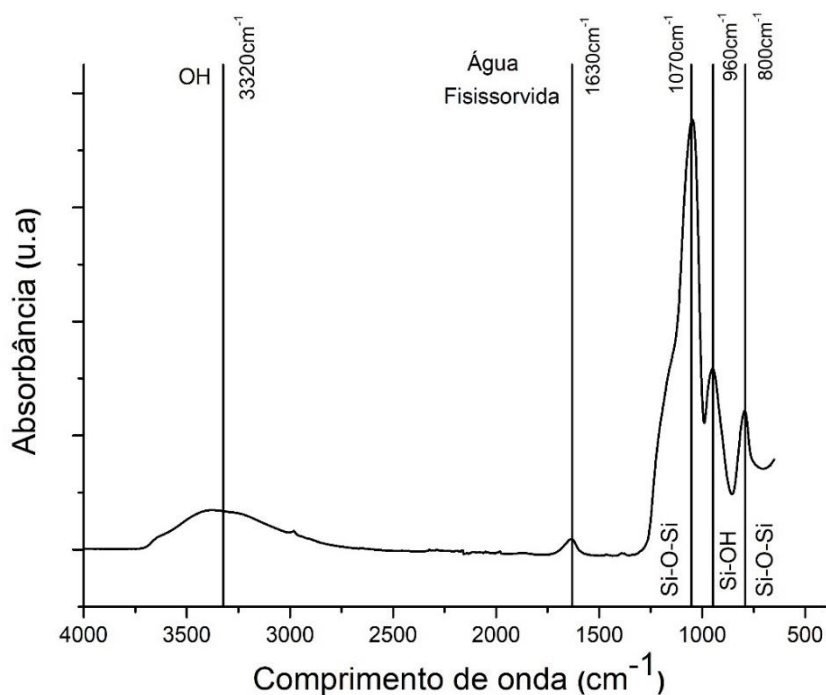
### **5.1.2 Solvente Isopropanol**

#### **5.1.2.1 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)**

A Figura 26 mostra o espectro de FTIR da amostra sintetizada com solvente de isopropanol a 120°C. Assim, como nas amostras gelificadas com diferentes temperaturas e produzidas com o solvente etanol apresentaram comportamento semelhante entre si, não havendo modificações na estrutura molecular, tem-se abaixo o espectro apenas para uma amostra produzida com o solvente isopropanol, representando o espectro

característico de todas as amostras produzidas com esse solvente e revelando a formação de sílica.

Figura 26 - Espectro FTIR típico das amostras adsorventes sintetizadas pela tecnologia sol-gel utilizando solvente isopropanol.



Assim como no gráfico de FTIR para o solvente etanol, as bandas localizadas nos comprimentos de onda 3320, 1630, 1070, 800 e 960 cm<sup>-1</sup> são características, respectivamente, dos estiramentos relacionados ao grupo hidroxila OH, à água fisissorvida, às ligações Si-O-Si (1070 e 800cm<sup>-1</sup>) e aos grupos silanois Si-OH.

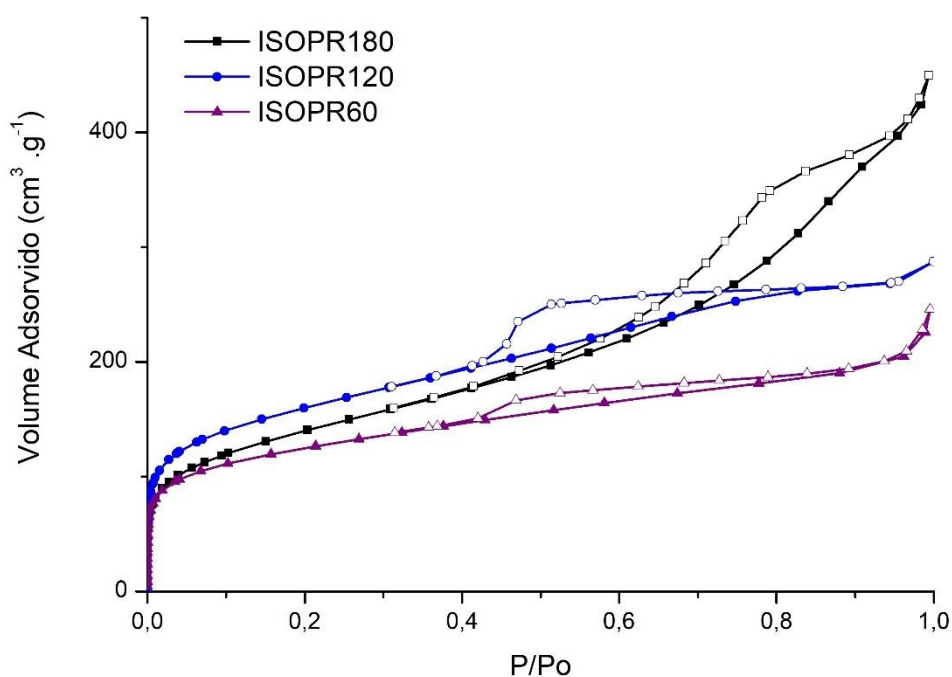
### 5.1.2.2 Adsorção-dessorção gasosa de nitrogênio

A Figura 27 exibe as isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio gasoso do tipo IV de três amostras que foram sintetizadas com o solvente isopropanol com diferentes temperaturas de gelificação, sendo elas a ISOPR180, ISOPR120 e ISOPR60 (SING *et al.*,1985). É possível notar que alças de histereses atribuídas à condensação capilar de

nitrogênio em mesoporos são presentes nessas isotermas, sendo a histerese da amostra ISOPR180 característica do tipo H3, com ramos assintóticos relativamente verticais, que indicam adsorção tendente ao infinito quando pressão relativa ( $P/P_0$ ) tende a 1 e poros em formato de fenda. Por outro lado, as histereses das amostras ISOPR120 e ISOPR60 são características do tipo H2, com ramos de dessorção praticamente horizontais, associando-se a poros em formato de gargalo estreito e corpo largo (GROEN *et.al*, 2003).

A partir do gráfico percebe-se claramente que à medida que a temperatura de gelificação da amostra é aumentada, a alça de histerese é amplificada, indicando uma maior presença significativa de mesoporos e microporos nas estruturas de poros e um maior volume de gás adsorvido (SING *et al.*,1985), o qual aumenta na seguinte ordem das amostras: ISOPR60 < ISOPR120 < ISOPR180.

Figura 27 - Isotermas de adsorção-dessorção de  $N_2$  das amostras sintetizadas com solvente isopropanol usando temperatura de gelificação de 180, 120 e 60°C. Símbolos cheios representam as adsorções e os vazios as dessorções.



A área superficial, o volume e o diâmetro médio dos poros das amostras de isopropanol estão organizados na Tabela 6, que confirma a mesoporosidade do material. Assim como nas amostras sintetizadas com solvente etanol, o diâmetro médio dos poros nas amostras sintetizadas com isopropanol tende a aumentar com o aumento da temperatura do processo de gelificação realizado.

Tais resultados, como já mencionado, seriam induzidos pela aceleração das reações sol-gel em temperaturas mais altas, bloqueando mais grupos residuais etoxi, bem como solvente alcoólico e moléculas de água, durante a ocorrência das reações de condensação, formando, conseqüentemente, uma rede de géis de sílica com poros maiores.

No caso das amostras ISOPR120 e ISOPR60, o processo de densificação da rede da estrutura, que diminui o tamanho dos poros, posterior ao processo de gelificação, pode ter influenciado de forma atenuada a amostra gelificada a 120°C, causando um pequeno menor valor no diâmetro médio de poros, se comparado a amostra gelificada a 60°C.

Tabela 7 – Parâmetros estruturais das amostras sintetizadas com solvente isopropanol modificando a temperatura de gelificação.

<b>Amostra</b>	<b>Área superficial específica (m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Volume de poros específico (cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Diâmetro médio de poros(nm)</b>
ISOPR 180	493±25	0,68±0,03	5,5±0,4
ISOPR 120	550±28	0,44±0,02	3,2±0,2
ISOPR 60	418±21	0,35±0,02	3,4±0,2

O volume de mesoporos, sendo um parâmetro estrutural diretamente ligado ao diâmetro dos mesmos, aqui segue crescendo à medida que a temperatura da gelificação aumenta em todas as amostras, demonstrando que apesar do menor diâmetro médio de poros para ISOPR120, causado possivelmente pela forte densificação, esta amostra possuía um maior número de poros por grama de material.

No caso da área superficial específica, é possível que à medida que exista maiores poros, haja maior volume de mesoporos, mas menor área superficial por grama de material (já que não é possível, pela técnica aplicada, determinar o número de poros).

Comparando-se os resultados das amostras gelificadas com a mesma temperatura, porém com solventes diferentes, etanol e isopropanol, observou-se que as amostras sintetizadas com isopropanol apresentaram menores valores de diâmetro médio de poros e volume específico de mesoporos para todas as amostras. Isso se deu provavelmente a menor estrutura molecular do etanol, que, como Lim *et al.* (2012) observou, quando uma cadeia alquil curta no álcool é empregada, o composto de silício com superfície mais reativa é gerado.

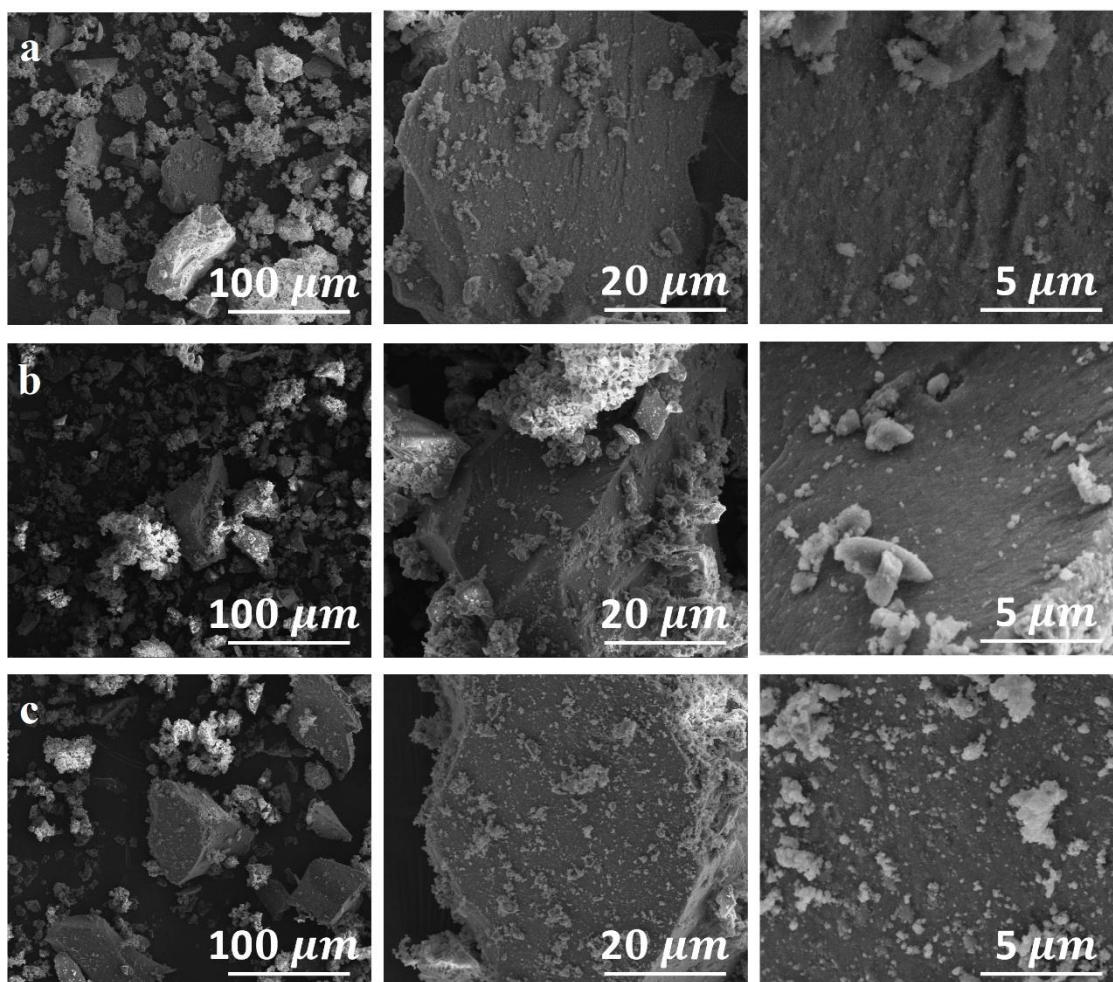
### 5.1.2.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Na Figura 28, apresentam-se as imagens obtidas por MEV das amostras sintetizadas com solvente isopropanol e gelificadas nas temperaturas de 180°C, 120°C e 60°C. A partir da imagem de alta resolução, e em consonância com os resultados de adsorção de  $N_2$  e parâmetros estruturais dessas amostras, na Figura 27 e Tabela 6, respectivamente, dificilmente se pode ver que o material é constituído por uma estrutura mesoporosa, em virtude dos poros serem muito finos, na ordem de nanômetros.

Nas figuras é possível perceber que as partículas com alguns microns de tamanho são formadas por aglomerados compactos, irregulares e com bordas afiadas, recobertos por partículas menores também compactas.

Assim como a amostra ET180, a amostra ISOPR180 apresentou cor mais esbranquiçada, opaca e textura mais quebradiça que as outras amostras sintetizadas, sendo um possível indicador da maior presença de poros e densidade mais baixa, o que confirma as maiores capacidades de adsorção e maiores diâmetros médio de poros para essas duas amostras.

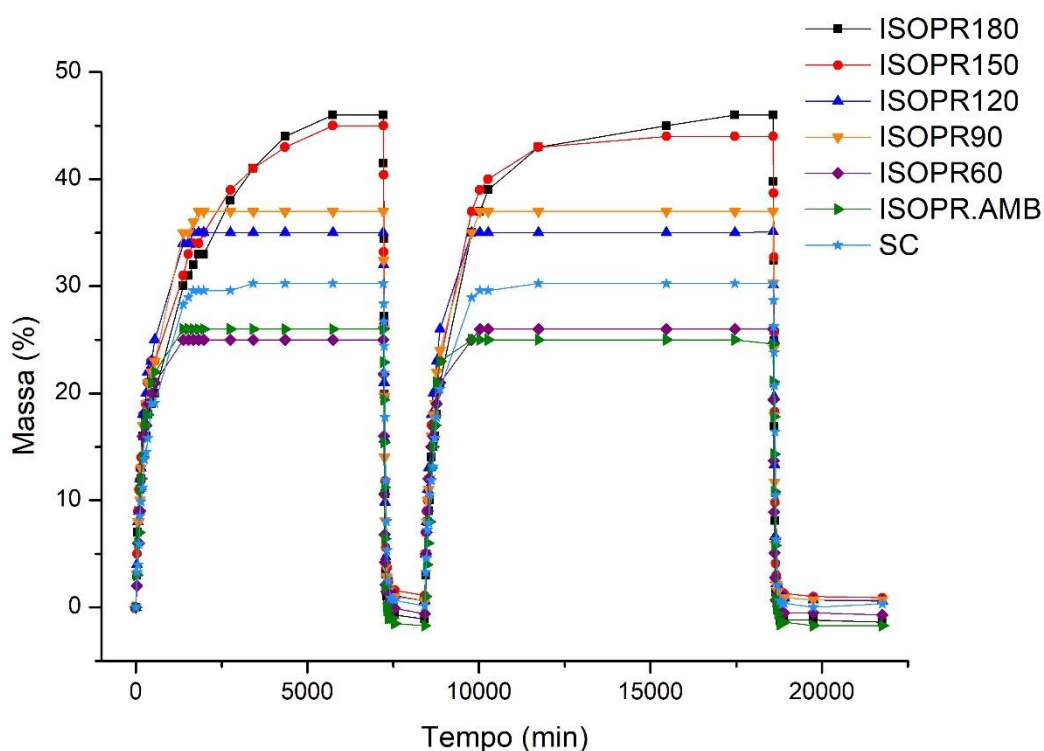
Figura 28 - Imagens MEV das amostras sintetizadas com solvente isopropanol modificando a temperatura de gelificação a) 180°C b) 120°C c) 60°C.



#### 5.1.2.4 Adsorção de vapor de água

Na Figura 29 é retratado os dois ciclos de sorção de vapor d'água das amostras sintetizadas com solvente isopropanol e gelificadas com diferentes temperaturas (ISOPR180, ISOPR150, ISOPR120, ISOPR90, ISOPR60 e ISOPR.AMB) e da sílica comercial (SC) utilizada como padrão de comparação.

Figura 29 - Ciclos de sorção de vapor de água realizados em câmara úmida a 30°C e 60% UR para as amostras de adsorventes sintetizadas pela tecnologia sol-gel com solvente isopropanol e gelificadas com diferentes temperaturas: ISOPR180 (■), ISOPR150 (●), ISOPR120, ISOPR90 (▼), ISOPR60 (◆), ISOPR.AMB (►) e SC (★). Os ciclos de dessorção foram realizados a 100°C em estufa.



Assim como ocorre com as amostras sintetizadas com solvente etanol, as amostras sintetizadas com isopropanol têm suas capacidades adsorptivas tendenciadas ao aumento à medida que a gelificação é feita em maiores temperaturas. É possível notar também que as curvas das amostras e suas respectivas capacidades de adsorção no equilíbrio se separam claramente em pares, estando a ISOPR180 e ISOPR150 próximas de 46% de adsorção, a ISOPR120 e ISOPR90 próximas de 36% e a ISOPR60 e ISOPR.AMB próximas de 26%.

Analisando como resultado em pares e em concordância com os resultados apresentados na adsorção de  $N_2$  (Figura 27) e nos parâmetros estruturais (Tabela 6) para as amostras ISOPR180, ISOPR120 e ISOPR60, tem-se que à medida que o volume de

poro aumentou, seguindo o aumento de temperatura, houve, também, aumento das capacidades de adsorção de vapor d'água.

A amostra de sílica comercial obteve resultado superior de capacidade de adsorção de vapor d'água para as amostras gelificada em temperatura ambiente (ET.AMB) e a 60°C (ISOPR60).

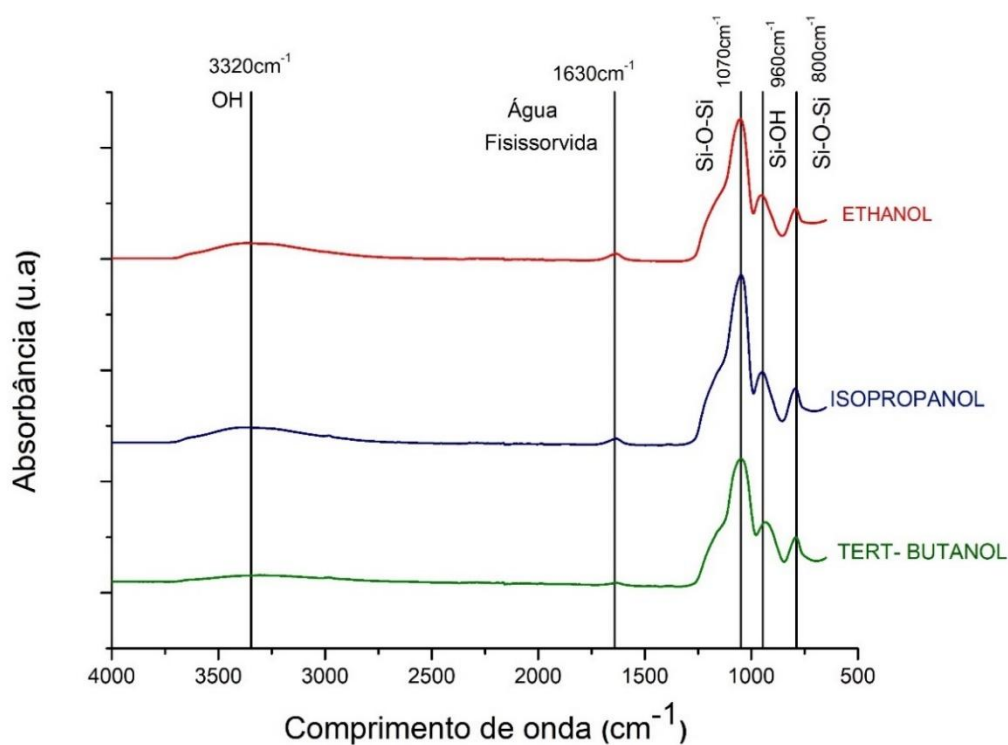
Da mesma maneira que pode ter ocorrido pequenas perdas de massa após o primeiro ciclo de dessorção para as amostras sintetizadas com etanol, pela remoção de grupos etoxi residuais, nas amostras sintetizadas com isopropanol ela não foi considerada significativa nos resultados.

## **5.2 INFLUÊNCIA DO SOLVENTE**

### **5.2.1 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)**

Na Figura 30 é apresentado os espectros de FTIR de amostras preparadas com diferentes álcoois, sendo eles o etanol, isopropanol e o tert-butanol, gelificadas a 120°C. É possível notar que as amostras não apresentaram diferenças significativas nos espectros, revelando que elas possuem a mesma estrutura molecular e formação de esqueleto polimérico característico da sílica sol-gel, a partir dos estiramentos característicos dos grupos silanois ( $960\text{ cm}^{-1}$ ) e siloxano ( $800$  e  $1070\text{ cm}^{-1}$ ) presentes.

Figura 30 - Espectro FTIR típico das amostras de adsorventes sintetizadas pela tecnologia sol-gel utilizando diferentes álcoois usando uma temperatura de gelificação de 120°C.

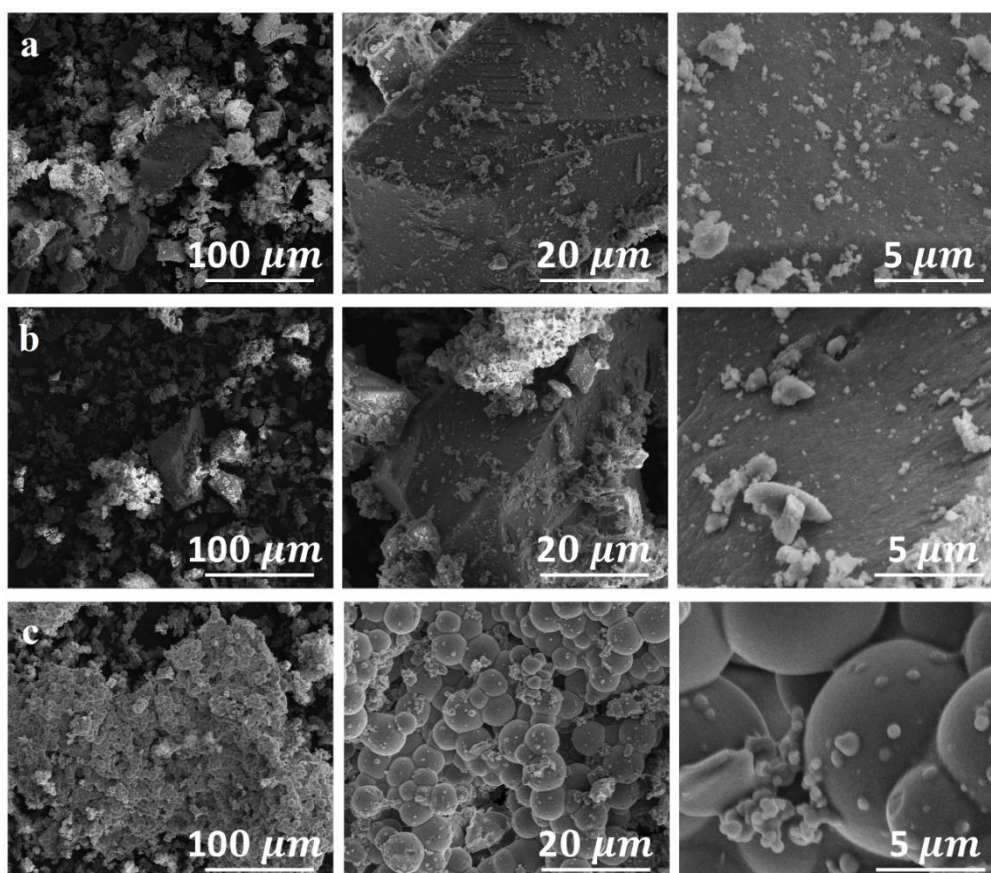


### 5.2.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As micrografias das partículas de sílica sol-gel sintetizadas com diferentes solventes foram verificadas por MEV e algumas imagens foram apresentadas nas supraapresentadas. As imagens 31.a e 31.b, referentes as amostras produzidas com solvente etanol e isopropanol, respectivamente, não apontaram grandes diferenças morfológicas. Entretanto, na amostra derivada do tert-butanol (31.c) observou-se a presença de partículas esféricas de sílica com morfologia bem definida de aproximadamente 5 a 10  $\mu\text{m}$ , características de sílicas produzidas com esse solvente.

O material aparentemente poroso com as referidas esferas de sílicas, produzido a partir do solvente tert-butanol, se deu provavelmente pelo fato da cadeia carbônica desse solvente não ser linear, fazendo com que o TEOS interagisse de maneira diferente com o maior volume espacial das moléculas de tert-butanol. Além disso, notou-se em relação ao trabalho desenvolvidos por Fonseca *et al.* (2022), que as referidas esferas neste estudo apresentaram, visualmente, forte e maior compactação e agregação devido, provavelmente, a elevada densificação ocorrida pela gelificação a maior temperatura. Assim como ocorreu notável agregação nas partículas esféricas da TERT120 com o aumento da temperatura de gelificação, nos trabalhos realizados por Catauro *et al.*(2018), do qual foram sintetizadas nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  pelo método sol-gel, houve agregação de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  e formação de diferentes e mistas fases cristalinas devido a altas temperaturas no tratamento térmico.

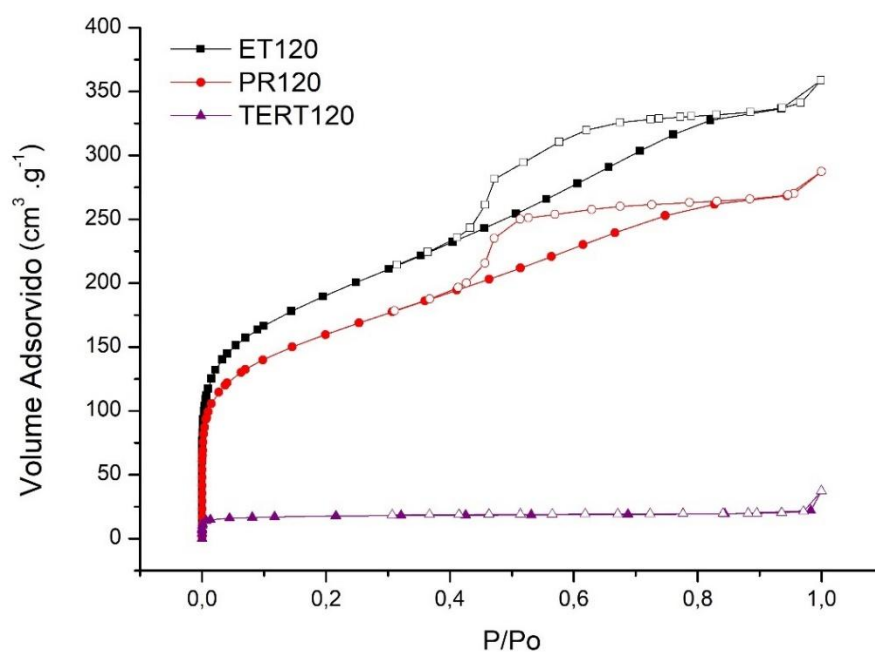
Figura 31 - Imagens MEV de amostras gelificadas a  $120^\circ\text{C}$  usando os diferentes solventes alcoólicos: a) etanol, b) isopropanol e c) tert-butanol.



### 5.2.3 Adsorção-dessorção gasosa de nitrogênio

Na Figura 32, são apresentadas, para fins de comparação, as curvas de adsorção e dessorção de nitrogênio para as três amostras de sílica gel sintetizadas com diferentes álcoois e gelificadas a 120°C. Nota-se que o volume de gás adsorvido decresceu seguindo a ordem de crescimento da massa molecular e o tamanho da molécula do solvente alcoólico (etanol – C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH – 36 g/mol; isopropanol – C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH – 56,0 g/mol; tert-butanol – C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OH – 64 g/mol.) e que a forte densificação, citada anteriormente, ocorrida na amostra sintetizada com tert-butanol, afetou vigorosamente a estrutura de poros e a capacidade adsortiva dessa amostra. Acreditamos que o aumento da massa molar do solvente, e, então, um maior ponto de fusão, deixa o material gelificar mais solvente líquido dentro da sua estrutura porosa durante o envelhecimento em autoclave a 120°C, o que favoreceria os mecanismos de difusão necessários para promover o fim das reações de hidrólise e condensação, assim como o movimento dos átomos na estrutura, para densificar o material.

Figura 32 - Isotermas de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub> das amostras sintetizadas com os diferentes solventes, etanol, isopropanol e tert-butanol, e gelificadas a mesma temperatura de 120°C. Símbolos cheios representam as adsorções e os vazios as dessorções.



Em consonância com o resultado da adsorção de gás nitrogênio pela amostra sintetizada com solvente tert-butanol, os parâmetros de volume específico de mesoporos e área superficial específica da TERT120, demonstrados na Tabela 7, apresentaram valores extremamente baixos devido a sua baixa capacidade de adsorção em relação as amostras sintetizadas com os outros solventes.

Tabela 8 – Parâmetros estruturais das amostras sintetizadas com diferentes solventes, etanol, isopropanol e tert-butanol, e gelificadas a mesma temperatura de 120°C.

<b>Amostra</b>	<b>Área superficial específica (m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Volume de poros específico (cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Diâmetro médio de poros (nm)</b>
ET120	658±33	0,55±0,03	3,4±0,2
PR120	550±28	0,44±0,02	3,2±0,2
TERT 120	56±3	0,044±0,002	3,2±0,2

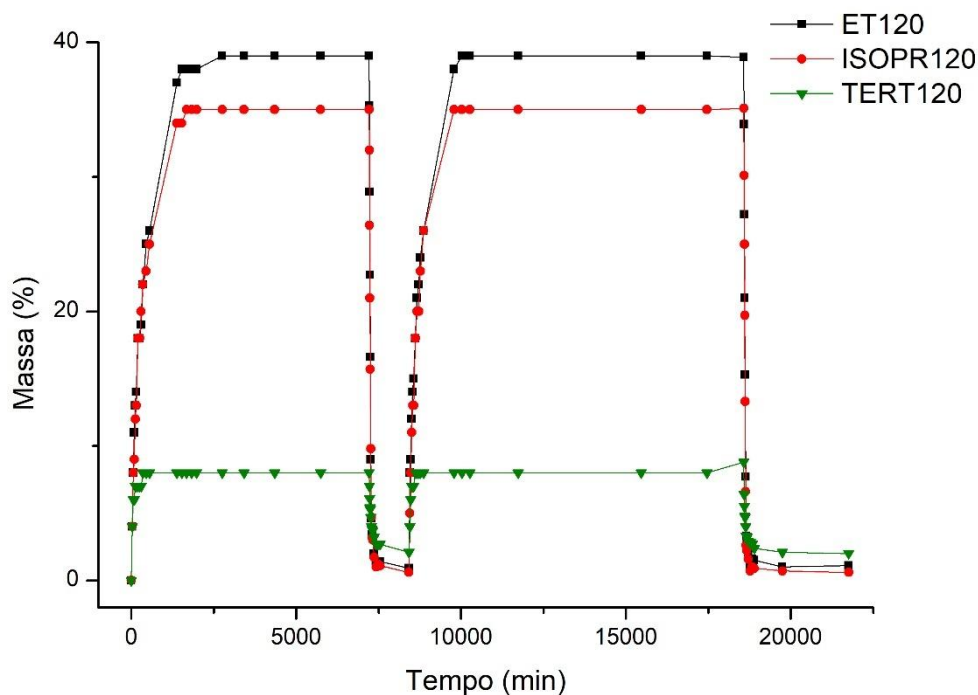
Nos estudos feitos por Kanezashi *et al*, uma membrana de SiO<sub>2</sub>-fluor foi preparada utilizando trietoxifluorosilano (TEFS) como precursor de Si e a estabilidade hidrotérmica foi avaliada medindo a dependência da temperatura da permeabilidade do gás H<sub>2</sub> durante o tratamento com vapor. Tal como verificou-se aqui com a TERT120, com um aumento na temperatura de tratamento (no caso da SiO<sub>2</sub>-fluor, de 500 para 750°C), o tamanho médio dos poros mudou para versões menores e uma mudança drástica na distribuição do tamanho dos poros, “densificação das membranas”, foi confirmada sob tratamento a vapor a 750°C. Além disso, os valores para o volume de poros e a área de superfície BET também diminuiram à medida que as temperaturas de tratamento a vapor aumentaram de 500 para 750°C.

#### 5.2.4 Adsorção de vapor de água

Na figura 33, percebe-se que, assim como na adsorção de gás nitrogênio, a capacidade adsortiva de vapor de água da amostra sintetizada com tert-butanol foi excessivamente baixa em relação as capacidades das amostras sintetizadas com etanol e isopropanol.

Figura 33 - Ciclos de sorção de vapor de água realizados em câmara úmida a 30°C e 60% UR para as amostras de adsorventes sintetizadas pela tecnologia sol-gel com

solvente etanol (ET120 (■)), isopropanol (ISOPR120 (●)) e tert-butanol (TERT120 (▼)), gelificadas a 120°C. Os ciclos de dessorção foram realizados a 100°C em estufa.



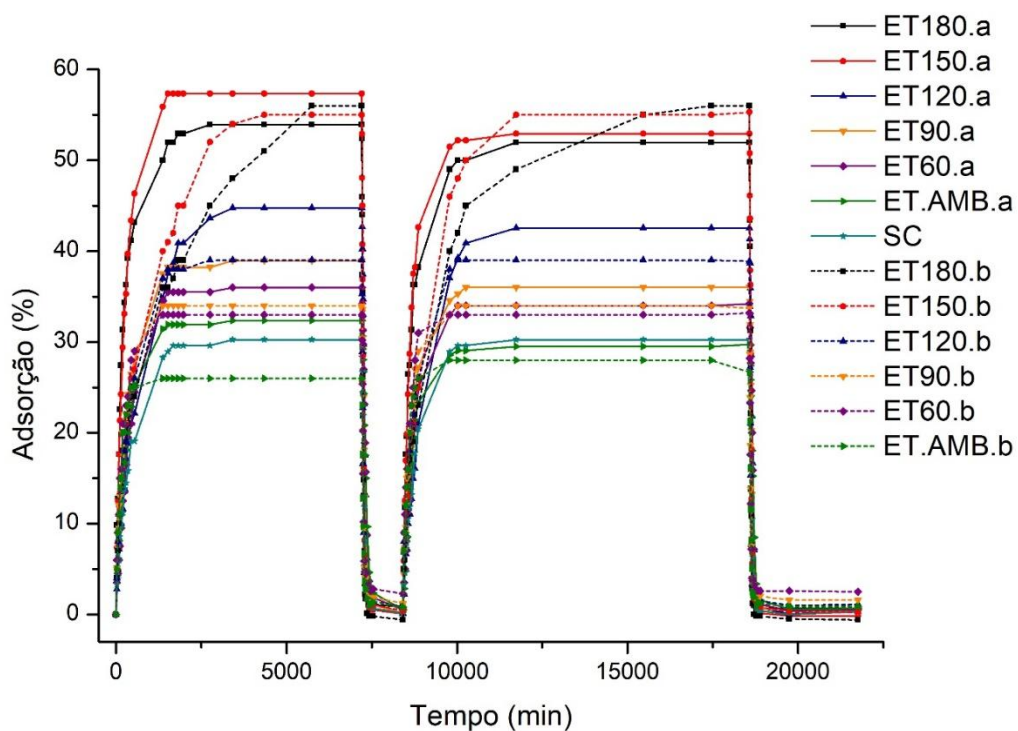
### 5.3 INFLUÊNCIA DA GRANULOMETRIA

As amostras relatadas anteriormente tiveram suas granulometrias diminuídas a partir de maceração e posterior peneiração para padronização das mesmas com peneira granulométrica inox de 230mesh/Tyler 250 e abertura de 0,063mm, garantindo que todas estivessem aproximadamente o mesmo tamanho de grão e que este, sendo diferente anteriormente a maceração para cada amostra, não afetasse nos resultados de adsorções e parâmetros estruturais.

Em busca da análise da influência do tamanho dos aglomerados na capacidade adsorptiva do material, foi realizado também os testes de adsorção de vapor d'água para as amostras obtidas após a secagem, sem nenhum tratamento físico, químico ou de

cominuição, denominadas aqui como amostras de alta granulometria. A Figura 34 mostra os dois ciclos de sorção de água obtidos nos ensaios para as amostras de alta granulometria(a) e de baixa granulometria(b) sintetizadas com etanol e gelificadas com diferentes temperaturas.

Figura 34 - Ciclos de sorção de vapor de água realizados em câmara úmida a 30°C e 60% UR para as amostras de adsorventes de alta granulometria (a, linhas cheias) e baixa granulometria (b, linhas pontilhadas) sintetizadas pela tecnologia sol-gel com solvente etanol e gelificadas com diferentes temperaturas: ET180 (■), ET150 (●), ET120 (▲), ET90 (▼), ET60(◆), ET.AMB (►) e SC (★). Os ciclos de dessorção foram realizados a 100°C em uma estufa.



A partir das curvas nota-se que, assim como nas amostras de baixa granulometria já discutidas, as amostras de alta granulometria tiveram suas capacidades de adsorção

tendenciadas ao aumentado à medida que houve aumento da temperatura de gelificação, seguindo a ordem de ET150.a>ET180.a> ET120.a>ET90.a>ET60.a> ET.AMB.a.

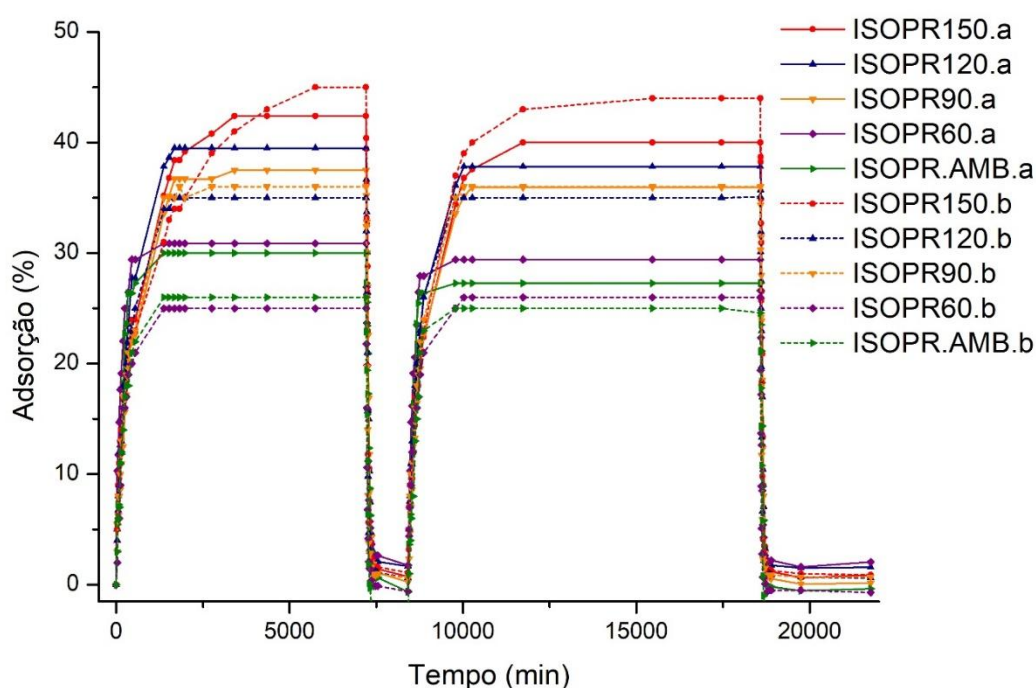
Os resultados comparativamente entre amostras de alta granulometria e baixa granulometria, para uma mesma temperatura de gelificação, se mostraram bem próximos, não podendo inclusive determinar qual das granulometrias teria melhor capacidade, a partir de uma visão ampla dos dois ciclos e de todas as amostras. Entretanto, é possível perceber, principalmente para as amostras gelificadas a 150 e 180°C, uma aceleração do ganho de massa nos primeiros minutos de adsorção. Esse fenômeno poderia ser o resultado de um efeito de adsorção capilar mais intenso quando os aglomerados não foram cominuídos. Em outras palavras, com maior superfície interna nos aglomerados, os processos adsortivos seriam favorecidos, o que pode indicar que a difusão das moléculas de água dentro da estrutura mesoporosa da sílica por capilaridade seja mais rápida que a difusão externa até a entrada dos poros.

Assim, considerando também a facilidade de manuseamento e operação, a utilização do material em alta granulometria, sem necessidade de cominuição, foi considerada preferível e a preparação desses materiais representou uma importante vantagem em termos de segurança e sustentabilidade ambiental, reforçando a simplicidade e novidade da rota de processamento na obtenção de adsorventes de sílica com estrutura mesoporosa controlada por tratamento hidrotermal.

Tal como as amostras sintetizadas com solvente etanol, amostras sintetizadas com isopropanol sem tratamento físico, químico ou de cominuição tiveram suas capacidades de adsorção testadas. A Figura 35 apresenta os ciclos de sorção de água obtidos nos ensaios para as amostras de alta granulometria (a) e de baixa granulometria (b) sintetizadas com isopropanol e gelificadas com diferentes temperaturas.

Figura 35 - Ciclos de sorção de vapor de água realizados em câmara úmida a 30°C e 60% UR para as amostras de adsorventes de alta granulometria (a, linhas cheias) e baixa granulometria (b, linhas pontilhadas) sintetizadas pela tecnologia sol-gel com solvente

isopropanol e gelificadas com diferentes temperaturas: ISOPR150 (●), ISOPR120 (▲), ISOPR90 (▼), ISOPR60 (◆) e ISOPR.AMB (▶). Os ciclos de dessorção foram realizados a 100°C em estufa. A amostra gelificada a 180°C (ISOPR180) não foi representada devido a um problema experimental que ocorreu com referida amostra.



Tal como a comparação das amostras sintetizadas com etanol de alta e baixa granulometria, as capacidades adsorptivas das amostras sintetizadas com isopropanol de alta e baixa granulometria não apresentaram grandes discrepâncias capacitivas e cinéticas também favorecidas para as amostras de alta granulometria, fazendo com que houvesse na prática a preferência pelo material de alta granulometria por questões de simplicidade operacional.

Assim como nos testes de etanol de alta e baixa granulometria e isopropanol de baixa granulometria, as amostras sintetizadas com isopropanol e mantidas em alta granulometria apresentaram suas capacidades de adsorção de vapor d'água aumentadas à medida que aumentou-se a temperatura de gelificação, seguindo a ordem ISOPR 150.a > ISOPR 120.a > ISOPR 90.a > ISOPR 60.a > ISOPR.AMB.a.

## 5.4 GEL DE SÍLICA COM ÓXIDO DE GRAFENO

### 5.4.1 Preparação e processo de gelificação

A produção de gel de sílica com óxido de grafeno, diferentemente da produção de sílica gel que já possuía uma metodologia de síntese consolidada por Houmard *et al.* (2014), partiu de experimentos iniciais. Assim, a proposta foi, com base também na metodologia aplicada no artigo de Wang *et al.* (2019), sintetizar um conjunto 2D/3D de formas semelhantes a flocos, onde os géis de sílica 3D seriam formados ao longo das folhas de grafeno 2D, originadas de suspensão de óxido de grafeno (GO).

A preparação das soluções foi realizada à temperatura ambiente, sob agitação magnética. O TEOS foi lentamente adicionado à solução de água Mili-Q deionizada com o solvente etanol. Posteriormente, foi adicionado 4 mL de suspensão homogênea de óxido de grafeno, concentração 5 g/L, sendo esses 4 mL descontados no total adicionado inicialmente de água ou etanol, de acordo com o meio que estava suspenso o óxido de grafeno. Assim, continuou-se obedecendo a razão molar TEOS:H<sub>2</sub>O:Etanol de 1:4:4. O tempo de agitação para garantir a uniformização e obtenção de amostra homogênea foi de 24 horas.

Inicialmente, foi utilizado na síntese, óxido de grafeno suspenso em água. Após as 24 h do período de agitação, para assegurar as reações de hidrólise e condensação e homogeneização da amostra, foi obtida uma suspensão aparentemente uniforme. Entretanto, após 24 horas de repouso, o óxido de grafeno decantou no frasco. O mesmo experimento foi realizado com 48 h de agitação, contudo o mesmo resultado de decantação, demonstrado na Figura 36, foi obtido.

Figura 36 - Amostra com inserção de GO suspenso em água após período de agitação e repouso com notável heterogeneidade.



Com a dificuldade de utilização do óxido de grafeno suspenso em água, iniciou-se os experimentos utilizando o óxido de grafeno suspenso em etanol de pH 3. A amostra com TEOS, água, etanol e óxido de grafeno foi colocada durante 24 h sob agitação para garantir que as reações de hidrólise e condensação e homogeneização ocorressem. Assim, foi obtida uma amostra aparentemente homogênea e que durante 27 dias, sob repouso, permaneceu inalterada, demonstrando que a homogeneização ocorreu de fato e que a gelificação pôde processar-se a temperatura ambiente de aproximadamente 30°C, como mostrado na Figura 37, dando origem a amostra rotulada como GOE.AMB.

Bem como relatado por Tomita *et al.* (2004) com experimentos entre a relação pH e tempo de gelificação do sol de sílica, o tempo de gelificação foi fortemente aumentado por conta do pH da amostra que teve seu valor alterado para 5 pela acidez da suspensão de óxido de grafeno inserida neste trabalho.

Figura 37 - Amostra homogênea com inserção de GO suspenso em etanol e gelificada à temperatura ambiente durante 27 dias.



O processo de gelificação e envelhecimento, durante os quais as reações de hidrólise e condensação do precursor levariam a formação dos géis de sílica 3D sobre as folhas de grafeno 2D, foram também realizados em reator hermético sob efeito de alta temperatura. Uma amostra, após o período de reações e 24 h de agitação, foi levada ao forno por 12 h a 180°C, temperatura essa que garantiu os maiores diâmetro e volume médio de poros para os testes anteriores e uma rápida gelificação. Entretanto, notou-se que após as 12 h na estufa, o material havia sofrido um processo de gelificação e secagem, como demonstra a Figura 38, estando a amostra também com algumas partículas transparentes, sem qualquer coloração escura característica do óxido de grafeno, indicando que houve agregação do óxido de grafeno durante o processo.

Figura 38 - Partículas de amostra com inserção de GO suspenso em etanol e gelificada à 180 °C em autoclave.



O mesmo processo foi então realizado em uma segunda amostra, agora com gelificação a 120°C, e o que se observou, conforme a Figura 39, foi a decantação e agregação do material de óxido de grafeno induzida pela alta temperatura na autoclave.

Figura 39 - Amostra com inserção de GO suspenso em etanol, gelificada à 120 °C em reator hermético e com notável heterogeneidade.



Em busca de investigação do ocorrido, duas amostras foram gelificadas em frasco de vidro transparente a 90°C e 60°C. Notou-se que, após 10 h, o processo de gelificação estava avançado, com material líquido viscoso, mas uma leve decantação de parte do material que foi suprimida pela agitação única e manual do frasco e posterior gelificação completa do material.

Para garantir a completa homogeneização da amostra durante todo o processo de gelificação com efeito acelerador da temperatura, foi então colocada uma amostra para gelificação com agitação constante, em manta térmica magnética, com banho a 60°C, assim como ilustrado na Figura 40.

Figura 40 - Amostra (GOE60.a) com inserção de GO suspenso em etanol, gelificando a 60°C em manta térmica com agitação magnética.

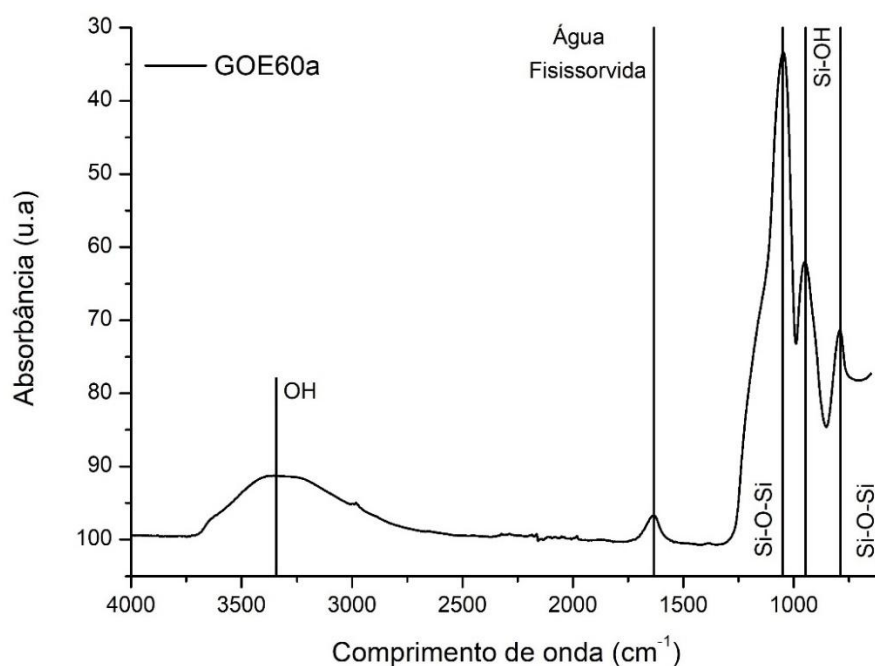


Após 24 h foi obtida uma amostra homogênea de gel de sílica 3D formada ao longo das folhas de grafeno 2D, de gelificação a 60°C, em manta com agitação, de rótulo GOE60.a.

### 5.4.2 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Na Figura 41 é apresentado o espectro de FTIR da amostra preparada de gel de sílica com óxido de grafeno suspenso em etanol e gelificada a 60°C em manta térmica com agitação magnética (GOE.60a). É possível notar que a amostra não apresentou diferença significativa no espectro em relação as outras sílicas em gel, revelando que, apesar da inserção de GO, a estrutura molecular e formação de esqueleto polimérico característico da sílica sol-gel se manteve. Constata-se na imagem a presença dos estiramentos característicos dos grupos silanois (960  $\text{cm}^{-1}$ ) e siloxano (800 e 1070  $\text{cm}^{-1}$ ). Como a quantidade de GO inserido foi de 20mg por amostra, pelo óxido de grafeno possuir baixa densidade, essa massa representou no material final uma pequena porcentagem, o que possivelmente explica a dificuldade em identificar a presença do GO pela técnica de espectroscopia utilizada.

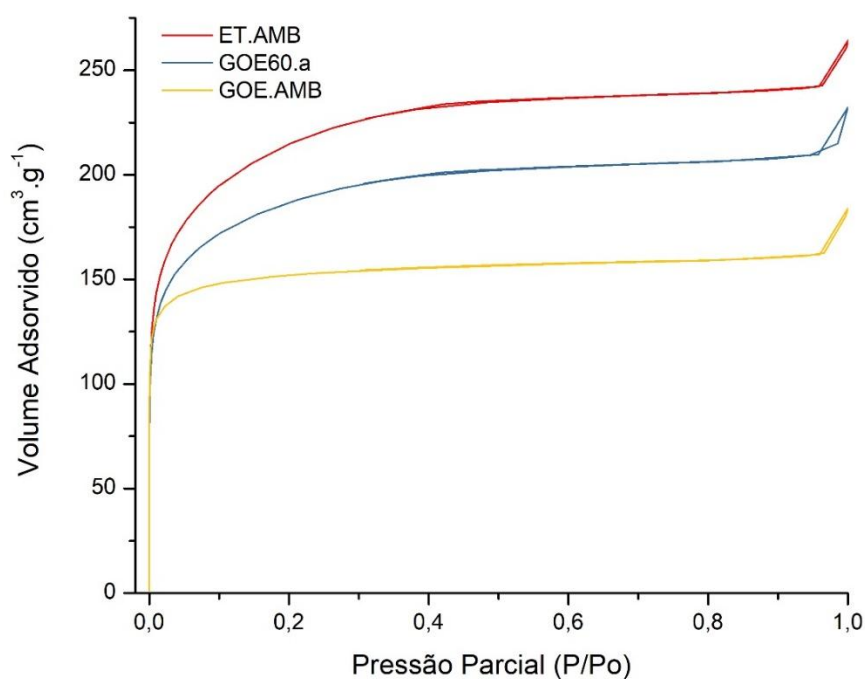
Figura 41 - Espectro FTIR da amostra GOE60.a de sílica sol-gel com inserção de GO gelificada a 60°C em manta térmica com agitação magnética.



### 5.4.3 Adsorção-dessorção gasosa de nitrogênio

Na Figura 42 são retratadas as curvas de adsorção e dessorção de nitrogênio dos síis géis de sílica ET.AMB, GOE.AMB e GOE60.a para efeito de comparação entre a inserção e não inserção do óxido de grafeno na estrutura dos géis e para comparação do efeito da temperatura e agitação no processo de gelificação do conjunto 2D/3D produzido neste estudo. É possível notar a partir da curva que para essas amostras alças de histerese estreitas foram formadas e pequenos valores de gás adsorvidos foram obtidos, seguindo a ordem de ET.AMB>GOE60.a>GOE.AMB.

Figura 42 - Isotermas de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub> das amostras ET.AMB, GOE.AMB e GOE60.a.



Analisando a Tabela 8 e Figura 42, e comparando-se as amostras ET.AMB e GOE.AMB, observa-se que houve um forte decréscimo no volume médio de poros para a amostra com a inserção de óxido de grafeno. Isto está associado, provavelmente, ao fato da suspensão de óxido de grafeno possuir um pH ácido, fazendo com que, assim como

demonstrado por Tomita *et al.* (2004) e Mota *et al.* (2017) com a adição de catalisador ácido na reação de hidrólise e condensação na formação de sílica sol-gel, houvesse uma expressiva redução na taxa de condensação. Segundo Mota *et al.* (2017), devido à esta taxa de condensação mais lenta, as cadeias poliméricas Si-O-Si adjacentes reagem de forma mais regular compactando a estrutura, dando origem a materiais menos porosos.

Tabela 9 – Parâmetros estruturais das amostras ET.AMB, GOE.AMB e GOE60.a.

<b>Amostra</b>	<b>Área superficial específica (m<sup>2</sup>. g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Volume de poros específico (cm<sup>3</sup>. g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Diâmetro médio de poros (nm)</b>
ET.AMB	695±35	0,40±0,02	2,3±0,2
GOE60.a	590±30	0,35±0,02	2,4±0,2
GOE.AMB	475±24	0,28±0,01	2,3±0,2

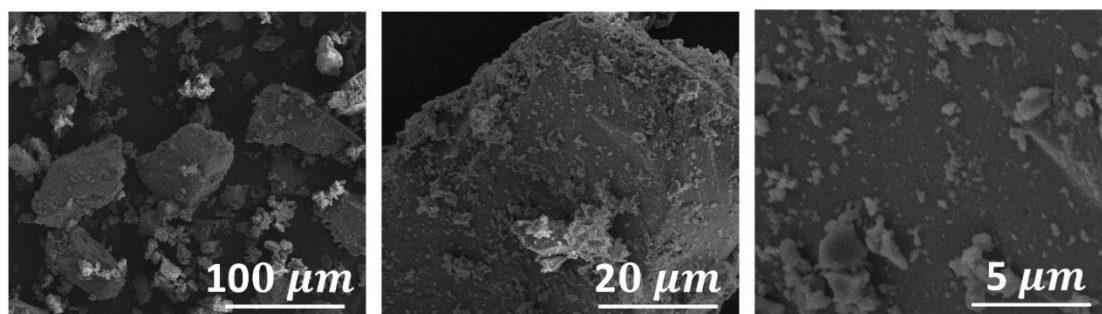
Comparando-se as amostras GOE.AMB e GOE60.a, nota-se que, assim como nas amostras discutidas inicialmente nesse trabalho sem nenhum tipo de adição química, o aumento da temperatura no processo de gelificação culminou em aumento no diâmetro médio dos poros e aumento no volume específico de poros. Como já intensamente discutido, esse aumento no tamanho dos poros, que influenciou diretamente no volume, se deveu ao maior aprisionamento de moléculas de álcool e água durante a formação da rede de sílica através das reações sol-gel, a partir da aceleração dessas reações em maior temperatura. É bom notar que aqui quando usou-se a temperatura de 60°C, a agitação também foi mantida durante a gelificação, essa agitação teria também como resultado uma aceleração das reações de condensação favorecendo ainda mais essas diferenças.

#### 5.4.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Na Figura 43, apresentam-se as imagens obtidas por MEV da amostra sintetizadas com inserção de óxido de grafeno suspenso em etanol e gelificada a 60°C em manta térmica com agitação magnética (GOE60.a). A partir da imagem de alta resolução, e em consonância com os resultados de adsorção de  $N_2$  e parâmetros estruturais dessa amostra,

na Figura 42 e Tabela 8, respectivamente, dificilmente se pode ver que o material é constituído por poros, em virtude desses serem muito finos, na ordem de 2 nm. Contudo, é possível perceber que as partículas com alguns microns de tamanho são formadas por aglomerados compactos, irregulares e com bordas afiadas. Mais uma vez, devido à baixa concentração e seu tamanho manométrico, fica muito difícil identificar a presença das folhas de óxido de grafeno na estrutura da sílica mesoporosa. Assim, aparentemente, as estruturas são muito similares àquelas sem presença de óxido de grafeno.

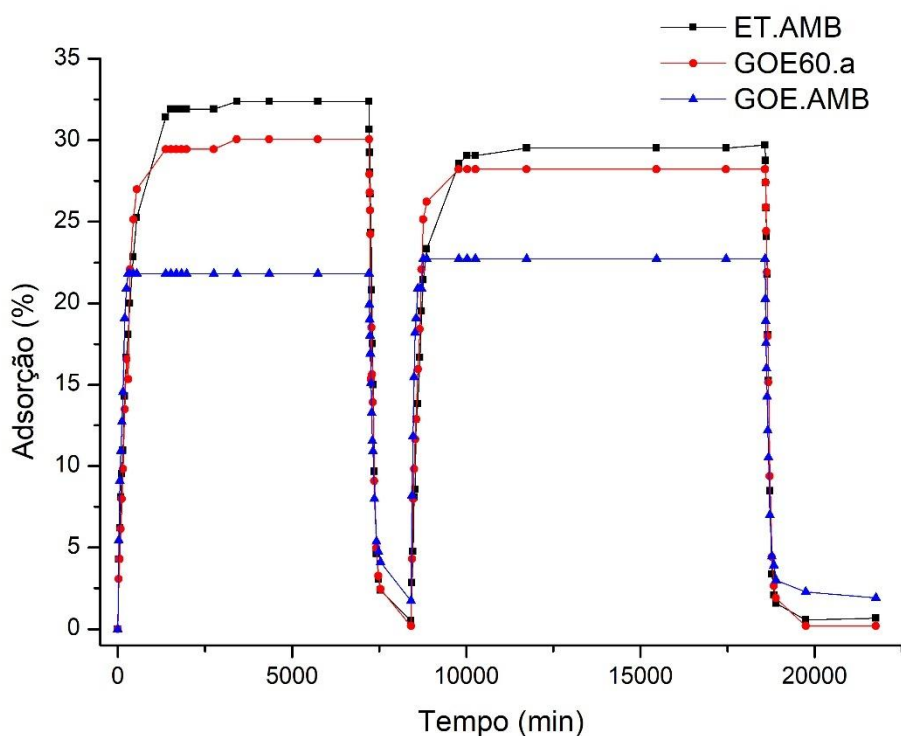
Figura 43 - Imagens MEV da amostra sintetizadas com inserção de óxido de grafeno suspenso em etanol e gelificada a 60°C em manta térmica com agitação magnética (GOE60.a).



#### 5.4.5 Adsorção de vapor de água

Na Figura 44 é retratado os dois ciclos de sorção de vapor d'água das amostras com alta granulometria sintetizadas com solvente etanol, com e sem inserção de óxido de grafeno e gelificadas com diferentes temperaturas, ET.AMB, GOE60.a e GOE.AMB, para efeito de comparação.

Figura 44 - Ciclos de sorção de vapor de água realizados em câmara úmida a 30°C e 60% UR para as amostras de adsorventes sintetizadas pela tecnologia sol-gel com solvente etanol, com e sem inserção de óxido de grafeno e gelificadas com diferentes temperaturas: ET.AMB (■), GOE60.a (●) e GOE.AMB(▲). Os ciclos de dessorção foram realizados a 100°C em uma estufa.



Em concordância com os resultados apresentados na adsorção de  $N_2$  (Figura 42) e nos parâmetros estruturais (Tabela 8) para as amostras ET.AMB, GOE60.a e GOE.AMB, tem-se que à medida que o volume de poro aumentou, seguindo o aumento de temperatura de gelificação, houve, também, aumento das capacidades de adsorção de vapor d'água da amostra GOE60.a, gelificada a 60°C com agitação, em comparação a amostra GOE.AMB, gelificada a temperatura ambiente. Comparando-se as amostras ET.AMB e GOE.AMB, observa-se que houve também um forte decréscimo na capacidade de adsorção de vapor d'água para a amostra com a inserção de óxido de grafeno, devido, provavelmente, ao pH ácido da suspensão, como ocorrido e mencionado na adsorção de gás nitrogênio.

## 6 CONCLUSÃO

Neste estudo, foram produzidos com sucesso sois de sílica a base de TEOS utilizando três diferentes tipos de solvente alcoólico e gelificados com diferentes temperaturas em autoclave, com foco em uma sintetização simples e econômica, sem catalisador nem aditivos nas reações. Foi investigada também a síntese de um conjunto 2D/3D, onde os géis de sílica 3D foram formados ao longo das folhas de grafeno 2D, originadas de suspensões de óxido de grafeno (GO). Através das caracterizações, confirmou-se a mesoporosidade dos géis, a formação de grupos silanois e siloxano na superfície dos materiais e a obtenção de esqueleto polimérico próprio da sílica sol-gel.

Como uma das principais observações deste trabalho, notou-se que com o aumento da temperatura no processo de gelificação e envelhecimento do gel em autoclave, houve, de maneira geral, um aumento no diâmetro médio dos poros, destacando a importância dessa etapa nas características do material. O volume específico de mesoporos, sendo um parâmetro estrutural diretamente ligado ao diâmetro dos mesmos, seguiu, de maneira geral, crescendo à medida que a temperatura da gelificação aumentou. A explicação para esse fenômeno se deu pelo aumento da cinética durante a formação do gel, que aprisionou um maior número de moléculas de álcool e água durante a formação da rede de sílica, levando a maiores tamanhos de poros e maiores volumes de mesoporos, apesar de uma densificação dentro da autoclave cada vez mais intensa com a temperatura.

Em consonância com os resultados apresentados na adsorção gasosa e nos parâmetros estruturais, o aumento da temperatura no processo de gelificação, assim como o aumento no diâmetro médio dos poros, provocou o aumento da capacidade de adsorção de água, estando o comportamento das amostras aqui examinadas intimamente relacionado à estrutura dos poros.

Comparando-se os resultados das amostras sintetizadas com solvente etanol e isopropanol e gelificadas com a mesma temperatura, observou-se que as amostras sintetizadas com etanol apresentaram maiores valores de diâmetro médio de poros e volume específico de mesoporos para todas as amostras. De maneira geral, o mesmo se deu para as capacidades de adsorção de água que tiveram praticamente todos os valores superiores para as amostras sintetizadas com etanol. Na amostra derivada do tert-butanol

observou-se as características partículas esféricas de sílica e, visualmente, forte e maior agregação devido provavelmente a elevada densificação ocorrida pela gelificação a maior temperatura. A forte densificação nesta amostra provocou valores extremamente baixos de capacidade de adsorção de  $N_2$  e de vapor de água. Assim, notou-se que o volume de gás adsorvido decresceu seguindo o crescimento da massa molecular e o tamanho da molécula do solvente alcoólico.

Os resultados comparativos entre as capacidades de adsorção de vapor d'água de amostras de alta granulometria e baixa granulometria, para uma mesma temperatura de gelificação, se mostraram bastante próximos, mas com uma cinética mais rápida para as amostras de alta granulometria, sendo considerada preferível a utilização do material em alta granulometria também pela facilidade de operação e vantagens em termos de segurança e sustentabilidade ambiental.

Em relação à aplicação do óxido de grafeno, o uso de GO dispersado em água foi descartado pela não homogeneização final das soluções sol-gel, e quando suspenso em etanol e gelificado em autoclave encontrou obstáculos. Comparando-se amostras com e sem GO gelificadas a temperatura ambiente, observou-se que houve um forte decréscimo no volume médio de poros para a amostra com inserção de óxido de grafeno associado ao fato da suspensão de óxido de grafeno possuir um pH ácido, fazendo com que houvesse uma expressiva redução na taxa de condensação deixando mais organizada e compacta a estrutura de sílica.

Em conclusão, a utilização de processo hidrotermal em diferentes temperaturas, e em conjunto com o solvente usado, demonstrou ser uma boa ferramenta para controlar as estruturas mesoporosas de sílicas sintetizadas pela tecnologia sol-gel. Além disso, a inserção de óxido de grafeno na estrutura se mostrou possível e promissora na construção de um conjunto 2D/3D que possa ser adaptado e funcionalizado para obtenção de novos materiais.

## 7 SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS

Embora tenha sido possível observar que os materiais desenvolvidos obtiveram capacidades de adsorção de vapor d'água maiores que a da sílica comercial, existem alguns pontos que podem ser analisados para melhoraria da eficiência, tais como:

- Estudo do aumento de temperatura de gelificação, para além de 180°C, como verificação e determinação do limite térmico de aumento do efeito do aprisionamento de moléculas de água e álcool sobre a densificação;
- Estudo da influência de diversas temperaturas na gelificação da sílica produzida com solvente tert-butanol;
- Estudo dos modelos cinéticos da adsorção de vapor d'água pelas amostras gelificadas com diferentes temperaturas;
- Estudo da adsorção de corantes e contaminantes de efluentes pelos géis de sílica produzidos;
- Estudo de metodologia para homogeneização do óxido de grafeno suspenso em água na solução inicial reacional de hidrolise e condensação do gel;
- Estudo de uma metodologia para que, sem a necessidade de agitação durante a gelificação, o óxido de grafeno, inicialmente suspenso em etanol, fique homogeneizado após o envelhecimento em temperaturas acima da do ambiente.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADATHIA, M.H.; BESFORD, R.T. The effects of silicon on cucumber plants grown in recirculating nutrient solution. **Annals of Botany**, v. 58, p. 343-351, 1986.

AHMARUZZAMAN, M. Industrial wastes as low-cost potential adsorbents for the treatment of wastewater laden with heavy metals. **Advances in Colloid and Interface Science**, v.166, p. 36-59, 2011.

AKSU, Z.; TATLI, A. I.; TUNÇ, Ö. A comparative adsorption/biosorption study of Acid Blue 161: Effect of temperature on equilibrium and kinetic parameters. **Chemical Engineering Journal**, v. 142, n. 1, p. 23–39, 2008.

ALFAYA, A. A. S.; KUBOTA, L. T. A utilização de materiais obtidos pelo processo de sol-gel na construção de biossensores. **Química Nova**, v. 25, n. 5, p. 835–841, 2002.

ALMEIDA, R. M., PANTANO, C. G., Structural investigation of sílica gel films by infrared. **Journal of Applied Physics**, v.68, p. 4225-4232, 1990.

ALOTHMAN, Z. A. A review: Fundamental aspects of silicate mesoporous materials. **Materials**, v. 5, n. 12, p. 2874–2902, 2012.

ALVARINHO, S. B.; MARTINELLI, J. R.. Utilização de alumina para a remoção de fluoretos em águas e efluentes. **Cerâmica**, São Paulo, v. 46, n. 298, p. 104-117, 2000.

ALVES, C. C., **Remoção de aminoácidos aromáticos de soluções aquosas por adsorvente preparado de resíduo agrícola**. Tese de Doutorado, p. 209, 2012.

ALZAMANI, M.; EGH DAM, E. Sol–gel synthesis of TiO<sub>2</sub> nanostructured film on SiO<sub>2</sub> pre-coated glass with a comparative study of solvent effect on the film properties. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 80, n. 1, p. 19–29, 2016.

APRILE, M.; MOTTA, M. Grey-box modelling and in situ experimental identification of desiccant rotors. **Applied Thermal Engineering**, 2013.

ARAVIND, P.R.; SHAJESH, P., SORARU, G.D.; WARRIER, K.G.K. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v.54, p. 105-117, 2010.

ASIM, N. et al. Biomass and Industrial Wastes as Resource Materials for Aerogel Preparation: Opportunities, Challenges, and Research Directions. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 58, n. 38, p. 17621–17645, 2019.

BANAT, F.; AL-ASHEH, S.; AL-MAKHADMEH, L. Evaluation of the use of raw and activated date pits as a potential adsorbents for dye containing waters. **Process Biochemistry**, v. 39, p. 193 – 202, 2003.

BANGI, U. K. H.; RAO, A. V.; RAO, A. P. A new route for preparation of sodium-silicate-based hydrophobic silica aerogels via ambient-pressure drying. **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 9, n. 3, 2008.

BANSAL, R.C.; GOYAL, M. Activated Carbon Adsorption, Boca Raton: Taylor & Francis Group, LCC, 472 p., 2005.

BARBÉ, C. J. **Who is doing Sol-Gel? A Snapshot**; Disponível em: <<https://www.isgs.org/index.php/papers-and-articles/48-who-is-doing-solgel>>. 2018. Acesso em: 15 março.2021.

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

BERTOLINI, T. C. R., **Síntese e caracterização de material zeolítico de cinzas de carvão granular e avaliação na aplicação como adsorvente**. Tese de Doutorado - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2019.

BOFFA, V.; BLANK, D. H. A.; TEN ELSHOF, J. E. Hydrothermal stability of microporous silica and niobia-silica membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 319, n. 1–2, p. 256–263, 2008.

BORBA, C. E. **Modelagem da remoção de metais pesados em coluna de adsorção de leito fixo**. Dissertação de mestrado - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, 2006.

BRAMBILLA, R. **Sílicas funcionalizadas com octadecilsilano pelos métodos sol-gel e grafting**. 2007. 162f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal Rio Grande do Sul, UFRGS- RS, Porto Alegre, 2007.

BRANDÃO, P. C., **Avaliação do uso do bagaço de cana como adsorvente para a remoção de contaminantes, derivados do petróleo, de efluentes**. Universidade Federal de Uberlândia, p. 147, 2006.

BRINKER, C.J.; SCHERER, G.W. *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-gel Processing*. San Diego: Academic Press, Inc.: New York, NY, USA 1990.

BRINKER, C.J.; *The Colloid Chemistry of Silica*. American Chemical Society; Washington, DC, EUA: 1994. *Processamento de sol-gel de sílica*; pp. 361–402. Capítulo 18.

BRUNAUER, S., **The adsorption of gases and vapors**, Oxford University Press, 1945.

BRUNAUER, S., EMMETT, P.H.; TELLER, E., Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal American Chemistry Society**, v.60, p. 309-316, 1938.

CAMARGO, J. R.; GODOY, E.; EBINUMA, C. D. An evaporative and desiccant cooling system for air conditioning in humid climates. **Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering**, v. 27, n. 3, p. 243–247, 2005.

CATAURO, M.; TRANQUILLO, E.; DAL POGGETTO, G.; et al. Influence of the heat treatment on the particles size and on the crystalline phase of TiO<sub>2</sub> synthesized by the sol-gel method. **Materials**, v. 11, n. 12, 2018.

CHAIRAT, M.; RATTANAPHANI, S.; BREMNER, J. B.; RATTANAPHANI, V. Adsorption kinetic study of lac dyeing on cotton. **Dyes and Pigments**, v. 76, p. 435-439, 2008.

CIRIMINNA, R.; FIDALGO, A.; PANDARUS, V.; BÉLAND, F.; ILHARCO, L. M.; PAGLIARO, M. The sol-gel route to advanced silica-based materials and recent applications. **Chemical Reviews**, v. 113, n. 8, p. 6592–6620, 2013.

CORREIA, E. F. S. Resíduos agroindustriais como fonte de sílica para a produção de nanopartículas de sílica. p. 1–101, 2015.

COSTA, J. R. **Novos agentes sililantes contendo nitrogênio e enxofre como precursores para a síntese de sílica gel e de sílicas mesoporosas modificadas**. 2007. 69 f. Dissertação (Mestrado em química) – Universidade Federal da Paraíba, Paraíba, 2007.

COSTA, M. S. L. P., **Desenvolvimento de um compósito adsorvente argila / carbono a partir do resíduo da clarificação do óleo de soja**. Tese de Mestrado. Instituto de química - Universidade de Brasília, 2017

DĄBROWSKI, A. Adsorption - From theory to practice. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 93, n. 1–3, p. 135–224, 2001.

DARMAKOLLA, S. R.; TRAN, H.; GUPTA, A.; RANANAVARE, S. B. A method to derivatize surface silanol groups to Si-alkyl groups in carbon-doped silicon oxides. **RSC Advances**, v. 6, n. 95, p. 93219–93230, 2016.

DELLA, V.P.; HOTZA, D. JUNKES, J.A.; OLIVEIRA, A.P.N. Estudo comparativo entre a sílica obtida por lixiviação ácida da casca de arroz e sílica obtida por tratamento térmico da cinza de casca de arroz. **Química Nova**. v. 29, n.6, p.1175-1179, 2006.

DJ TAYLOR; BD FABES. Laser processing of sol-gel coatings. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 148, p. 457–462, 1992.

DO, D. D. **Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics**. *Series on Chemical Engineering: Australia*. v. 2, 913 p. 1998.

DO NASCIMENTO, R. F., DE LIMA, A. C. A., VIDAL, C. B., MELO, D. Q., RAULINO, G. S., **Adsorção - Aspectos Teóricos e Aplicações ambientais**. Fortaleza: Universidade Federal do Ceará-UFC, 2014. 256 p.

DOMINGUES, V. M. F. **Utilização de um produto natural (cortiça) como adsorvente de pesticidas piretróides em águas.** 2005. 224 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto. 2005.

DOURBASH, A.; MOTAHARI, S.; OMRANPOUR, H. Effect of water content on properties of one-step catalyzed silica aerogels via ambient pressure drying. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 405, p. 135–140, 2014.

DISLICH, H. Sol-Gel preparation of supported metal catalysts. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 10, p. 363-370, 1971.

EBELMEN, M. Recherches sur les combinaisons des acides borique et silicique avec les ethers. *Annales de Chimie et de Physique*, 16, 129-166, 1846.

EL SHAFEI, G.M.S. Silica surface chemical properties in adsorption on silica surfaces. Eugène Papier (ed.), **Marcell Dekker: New York**, p.35-62, 2000.

ESTELLA, J. et al. Effects of aging and drying conditions on the structural and textural properties of silica gels. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 102, n. 1–3, p. 274–282, 2007.

FARIAS, R.F., AIROLDI, C., Thermogravimetry as a reliable tool to estimate the density of silanols on a silica gel surface, **J. Therm. Anal. Calorim.**, v. 53, p 751-756, 1998.

FOUST, S. A; WENZEL, A; CLUMP, W. C; MAUS, L; ANDERSEM, B . L, *Princípios das Operações Unitárias*, 2ª Edição, LTC - Livros Técnicos e Científicos, Editora AS, RJ, 1982.

FRICKE, J.; REICHENAUER,G. Structural investigation of SiO<sub>2</sub>- Aerogels. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 95-96, parte 2, p 1135-1141, 1987.

G.W., S. Freezing gels. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 155, p. 1, 1993.

GELLER, A. M., **Preparação de sílica organofuncionalizada à base de zircônia e estudos de adsorção de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e pesticidas organoclorados.** Dissertação (Mestrado em química) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2003

- GOMES, K. K. P. **Síntese e caracterização de aluminofosfato impregnado com molibdênio/zinco visando a dessulfurização por adsorção**. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Faculdade de Engenharia Química, 2011.
- GOMES, L. S.; FURTADO, A. C. R.; SOUZA, M. C. A Sílica e Suas Particularidades. **Revista Virtual de Química**, v. 10, n. 4, p. 22, 2018.
- GOMIDE, R. **Operações Unitárias: adsorção**. São Paulo: Edição própria do autor, 1983.
- GRAHAM, T. On the properties of silicic acid and other analogous colloidal substances. **Journal of the Chemical Society**, 17, 318-327, 1864.
- GRASSI, M., KAYKIOGLU, G., BELGIORNO, V., LOFRANO, G. Removal of Emerging Contaminants from Water and Wastewater by Adsorption Process. In: G Lofrano(ed), **Emerging Compounds Removal from Wastewater**, 2012.
- GREFFCKEN, W; BERGER, E., German Patent no 73411, 1939.
- GROEN, J. C.; PEFFER, G. L. A. A. & PÉREZ-RAMÍREZ, J. Pore size determination in modified micro- and mesoporous materials: pitfalls and limitations in gas adsorption data analysis, **Microporous and Mesoporous Material**, Vol. 60, pp. 1-17, 2003
- GUO, J.; LUA, A. C. Preparation of activated carbons from oil-palm-stone chars by microwave-induced carbon dioxide activation. **Carbon**, v. 38, p. 1985–1993, 2000.
- GUO, J.; ZHANG, H.; LI, C.; ZANG, L.; LUO, J. In situ synthesis of poly(methyl methacrylate)/SiO<sub>2</sub> hybrid nanocomposites via grafting onto strategy based on UV irradiation in the presence of iron aqueous solution. **Journal of Nanomaterials**, v. 2012, 2012.
- GURAV, J. L.; JUNG, I.-K.; PARK, H.-H.; KANG, E. S.; NADARGI, D. Y. Silica Aerogel: Synthesis and Applications. **J. Nanomater.** 2010, 2010, 1– 11.
- HENCH, L.L., Sol- Gel Silica, **Noyes**, New Jersey, 1998.
- HINES, A. L., MADDOX, R. N., **Mass Transfer: Fundamentals and Applications**, Prentice-Hall PTR, New Jersey, 1985, 542 p.

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

HO, Y. S., MCKAY G. The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat. **Water Res**; v. 34, p.735–742, 2000.

HO, Y. S.; G. MCKAY, The kinetics of sorption of basic dyes from aqueous solution by sphagnum moss peat, **Can. J. Chem. Eng.**, v. 76, p. 822–827, 1998.

HO, Y.S.; MCKAY, G.; “Pseudo-second order model for sorption processes”, **Process Biochemistry**, v. 34, p. 451-465, 1999.

HOMEM, E. M. **Remoção de Chumbo , Níquel e Zinco em Zeólita Utilizando Sistema de Leito Fluidizado**. p. 132, 2001.

HOUMARD, M.; NUNES, E. H. M.; VASCONCELOS, D. C. L.; BERTHOMÉ, G.; JOUD, J. C.; LANGLET, M.; VASCONCELOS, W. L. Correlation between sol–gel reactivity and wettability of silica films deposited on stainless steel. **Applied Surface Science**, v. 289, p. 218-223, 2014.

HURD, C. B., **Chemical review**, v. 22(3), p. 403-422, 1938.

ILER, R.K., The chemistry of silica, **John Wiley & Sons**, New York, 1979.

ISMWAR, S., MALFAIT, WJ, BALOG, S., WINNEFELD, F., LATTUADA, M., KOEBEL, M., Efeito do envelhecimento em aerogel de sílica propriedades . **Materiais Microporosos e Mesoporosos**, 241: 293-302, 2017.

JUNG, H. Y.; GUPTA, R. K.; OH, E. O.; KIM, Y. H.; WHANG, C. M. Vibrational spectroscopic studies of sol-gel derived physical and chemical bonded ORMOSILs. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 351, n. 5, p. 372–379, 2005.

JUNIOR, E. C. R. **Preparação e Caracterização de Sílica Amorfa Ultra-Pura pelo Processo Sol-Gel**. Tese de mestrado. Universidade de São Paulo, Instituto de Física e Química de São Carlos, 1990.

KANEZASHI, M.; HATAOKA, N.; IKRAM, R.; NAGASAWA, H.; TSURU, T. Hydrothermal stability of fluorine-induced microporous silica membranes: Effect of

steam treatment conditions. **AIChE Journal**, v. 67, n. 9, p. 1–11, 2021.

KELLY, J.; HIBBERT, D. B.; TSEUNG, A. C. C., A critical examination of cryochemical method for the preparation of high surface area semiconducting powders. **Journal of Materials Science**, v.13, p. 1053-1060, 1978.

KISTLER, S.S., **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 34, p52-64, 1932.

KLIER, K., SHEN, J-H., ZETTLEMOYER, A-C., Water on silica and silicate surfaces. I. Partially hydrophobic silicas. **The Journal Physical Chemistry**, 77: 1458-1465, 1973.

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

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

KUMAR, K. V.; RAMAMURTHI, V.; SIVANESAN, S. Modeling the mechanism involved during the sorption of methylene blue onto fly ash. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 284, n. 1, p. 14–21, 2005.

KYZAS, G. Z & KOSTOGLU, M. Green adsorbents for wastewaters: a critical review, **Materials**, v. 7, p. 333-364, 2014.

LAGERGREN, S. About the theory of so-called adsorption of soluble substances, **Kunliga Svenska Vetenskaps akademien Handlingar**, v. 24, p. 1–39, 1898.

LEE, D. W.; JIN, M. H.; PARK, J. H.; et al. Alcohol and Water Free Synthesis of Mesoporous Silica Using Deep Eutectic Solvent as a Template and Solvent and Its Application as a Catalyst Support for Formic Acid Dehydrogenation. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 6, n. 9, p. 12241–12250, 2018.

LENZA, R. F. S.; VASCONCELOS, W. L. Synthesis and properties of microporous sol-gel silica membranes. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 273, n. 1–3, p. 164–169, 2000.

LÉONARDELLI, S. et al. Silicon-29 Nuclear Magnetic Resonance Study of Silica. **Journal of the American Chemical Society**, v. 114, n. 16, p. 6412–6418, 1992.

LIM, J.; HA, S. W.; LEE, J. K. Precise size-control of silica nanoparticles via alkoxy exchange equilibrium of tetraethyl orthosilicate (TEOS) in the mixed alcohol solution. **Bulletin of the Korean Chemical Society**, v. 33, n. 3, p. 1067–1070, 2012.

LIMA, B. P., **Preparação e Caracterização de Aerogéis por Adsorção de Nitrogênio e Espalhamento de Luz Visível**. Dissertação (Mestrado), Pós-graduação em Física, Instituto de Geociência e Ciência Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”- UNESP. Rio Claro, 2017.

LOWELL, S.; SHIELDS, J. E. Powder surface área and porosity, 3rd ed., **Chapman & Hall: New York**, 1998.

MACKENZIE, J. D. Applications of the sol-gel process. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 100, n. 1–3, p. 162–168, 1988.

MANTELL, C. L. **Adsorption**. New York: MacGraw- Hill Book Company, 1951.

MASEL, R. Principles of Adsorption and Reaction on solid Surfaces. **Wiley Series in Chemical Engineering**. 1 Ed. 1996.

MASSCHELEIN, W. J. Unit processes in drinking water treatment. **New York: Marcel Dekker**, p. 322, 1992.

MCKAY, G. **Use of adsorbents for the removal of pollutants from watewaters**. Florida: CRC Press, 1996. 186.

MELO, F. J. A. **CARACTERIZAÇÃO DE ROTORES ADSORTIVOS PARA COMPOSIÇÃO DE SISTEMAS DE CLIMATIZAÇÃO POR ADSORÇÃO**, 2002. Universidade Federal da Paraíba Centro de Tecnologia.

MITTAL, A. Adsorption kinetics of removal of a toxic dye, Malachite Green, from wastewater by using hen feathers. **Journal of Hazardous Materials**, v. B133, p. 196–202, 2006.

MOTA, T. L. R. **Influência de condições de síntese de sílica sol-gel sobre sua estrutura mesoporosa e comportamento de adsorção de azul metileno**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG, Belo Horizonte, 2019.

MOTA, T. L. R., OLIVEIRA, A. P. M., NUNES, E. H. M. E HOUMARD, M., Simple process for preparing mesoporous sol-gel silica adsorbents with high water adsorption capacities, **Microporous and Mesoporous Materials**, pp. 177-182, 2017.

MOTA, T. L. R., GOMES, A-L. PALHARES, H. G., NUNES, E-H. M., HOUMARD, M., Influence of the synthesis parameters on the mesoporous structure and adsorption behavior of silica xerogel fabricated by sol-gel technique. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, 92: 681-694, 2019.

MUTTER, C.; BERNARDS, T. N. M.; PEETERS, M. P. J.; LAMMERS, J. H.; BÖHMER, M. R. The effect of the solvent on the cross-link density of SiO<sub>2</sub> coatings. **Thin Solid Films**, v. 351, n. 1–2, p. 95–98, 1999.

NAMASIVAYAM, C.; PRABHA, D.; KUMUTHA, M. Removal of Direct Red and Acid Brilliant Blue by adsorption on to banana pith. **Bioresource Technology**. v. 64, p. 77-79, 1998.

NETI, S.; WOLFE, E. I. Measurements of effectiveness in a silica gel rotary exchanger. **Applied Thermal Engineering**, v. 20, n. 4, p. 309–322, 2000.

NIGAM, P.; ARMOUR, G.; BANAT, I. M.; SINGH, D.; MARCHANT, R.; MCHALE, A. P.; MCMULLAN, G. Physical removal of textile dyes from effluents and solid-state fermentation of dye-adsorbed agricultural residues. **Bioresource Technology**. v. 72, p. 219-226, 2000.

OKUMOTO, S.; YAMABE E.R.S; PADMANABHAN. Sol–Gel Reactions: Theory. **Materials Science and Materials Engineering**, 1-8, 2016.

PADILHA, A. F., FILHO, F.A. **Técnicas de análise microestrutural**. São Paulo: Hemus Editora Limitada, 1985.

PAJONK, G. M. et al. From sol-gel to aerogels and cryogels. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 121, n. 1–3, p. 66–67, 1990.

PATRICIO, J. S.; HOTZA, D.; NONI JÚNIOR, A. D. Argilas adsorventes aplicadas à clarificação de óleos vegetais. *Ceramica*, v. 60, n. 354, p. 171–178, 2014.

PATRICK, W. A. **Silica gel and process of making same**. Patent US1297724 (March 18, 1919).

PAVAN, F. A. et al. The influence of the amount of fluoride catalyst on the morphological properties of the anilinepropylsilica xerogel prepared in basic medium. **Journal of Porous Materials**, v. 9, n. 4, p. 307–311, 2002.

PAVAN, F. A. **Híbridos à base de anilina/sílica obtidos através do processo sol-gel: síntese, caracterização e propriedades**. p. 60, 2003.

PAVLENKO, V. I.; CHERKASHINA, N. I.; DEMKINA, L. N. Influence of Hydrothermal Treatment on Crystalline Form of SiO<sub>2</sub> Synthesized by Sol-Gel Method. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 327, n. 5, 2018.

PLINIO INNOCENZI. Infrared spectroscopy of sol–gel derived silica-based films: a spectra-microstructure overview. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 316, p. 309–319, 2003.

PODA, A.; ASHURST, W. R. Interfacial engineering of microstructured materials. , v. 3416094, n. January 2010, p. 226, 2010. Disponível em: <<http://ezproxy.aut.ac.nz/login?url=http://search.proquest.com/docview/742346836?accountid=8440>>.

POLIANA CARDOSO BRANDÃO. **Avaliação do uso do bagaço de cana como adsorvente para a remoção de contaminantes, derivados do petróleo, de efluentes**. Universidade Federal de Uberlândia, p. 147, 2006.

RIVERA-MUÑOZ, E. M.; HUIRACHE-ACUÑA, R. Sol Gel-derived SBA-16 mesoporous material. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 11, n. 9, p. 3069–3086, 2010.

ROBINSON, T.; CHANDRAN, B.; NAIDU, G. S.; NIGAM, P. Studies on the removal of dyes from a synthetic textile effluent using barley husk in static-batch mode and in a continuous flow, packed-bed, reactor. **Bioresource Technology**. v. 85, p. 43-49, 2002.

ROCHA, O. R. S. et al. Avaliação do processo adsorptivo utilizando mesocarpo de coco verde para remoção do corante cinza reativo. BF-2R. **Química Nova**, São Paulo, v. 35, n. 7, p. 1369-1374, 2012.

ROLANDO M. A., ROQUE-MALHERBE, Adsorption and Diffusion in Nanoporous Materials, CRC Press, ed. Taylor & Francis, Boca Raton. p. 78, 2018.

ROMANIELO, L. L. **Modelagem Matemática e Termodinâmica da Adsorção Gasosa**. Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de Campinas- Faculdade de Engenharia Química. Campinas-SP, p. 222, 1999.

ROMAO, C. C., SALVADOR, L., LOPES, T. A., BARROS, R. M., CONEGLIAN, C. M. R., BRITO, N. N., SOBRINHO, G. D., TONSO, S., PELEGRINI, R. **Tratamento de efluentes da indústria de curtume**. III Fórum de Estudos Contábeis, Centro Superior de Educação Tecnológica (CESET, UNICAMP), p.9. Campinas, 2003.

ROY, D. M., ROY, R. An experimental study of the formation and properties of synthetic serpentines and related layer silicate minerals. **American Mineral**. 39, 957-975, 1954

ROY, Rustum. Ceramics by the solution-sol-gel route. **Science**, v. 238, n. 4834, p. 1664–1669, 1987.

RUTHVEN, D. M. Principles of Adsorption and Adsorption Process, **Ed. Jhn Wiley & Sons**, New York, 1984.

SALES, J. A. A. **Novos agentes sililantes derivados do precursor epóxido na imobilização e síntese de sílica mesoporoa**. Tese de Doutorado – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2003.

SCHNEIDER, E. R., **Plantas aquáticas: adsorventes naturais para melhoria da qualidade das águas**. Porto Alegre. 2003. Tese Doutorado. (Doutorado em Engenharia). Escola de Engenharia – PPGEM.

SCHROEDER, H.G.; HASS, THUN, R.E, in: **Physics of thin films**, v.5, p.87 141, 1968.

SCHWANKE, A. J.; PERGHER, S. B. . Peneiras moleculares mesoporosas MCM-41: uma perspectiva histórica, o papel de cada reagente na síntese e sua caracterização básica. **Perspectiva**, v. 36, n. 135, p. 113–125, 2012.

SANTOS, E. G.; ALSINA, O. L. S.; SILVA, F. L. H., Desempenho de biomassas na adsorção de hidrocarbonetos leves em efluentes aquosos. **Química Nova On-Line**, São Paulo, v. 30, n. 2, 2007.

SANTOS, P. S., “Ciência e Tecnologia de Argilas”, Vol. 1, Edgar Blücher, S. Paulo, SP, 340p, 1975.

SILVA, A. A. **Aerogel de Sílica: Caracterização estrutural e estudo da propriedade da água adsorvida na superfície**. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo, Instituto de Física e Química de São Carlos, 1992.

SILVA, F. D., **Estudo da remoção de óleo em águas produzidas na indústria de petróleo, por adsorção em coluna utilizando a vermiculita expandida e hidrofobizada**. 2002. 88 f. Dissertação (Mestrado), Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, 2002.

SILVA, L. **Síntese de sílica mesoestruturada empregando tratamento hidrotérmico em forno microondas**, 2003. UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO.

SILVA, M. G. **ESTUDO EXPERIMENTAL DE UM SISTEMA DE CONDICIONAMENTO DE AR COM ROTORES DESSECANTES**, 2010. Universidade Federal da Paraíba.

SILVARAJ, R.; NAMASIVAYAM, C.; KADIRVELU, K. Orange peel as na adsorbent in the removal of Acid Violet 17 (acid dye) from aqueous solutions. **Waste Management**. v. 21, p. 105-110, 2001.

SILVEIRA, K. F., **Híbridos de Polímeros orgânicos e Sílica a partir do Processo Sol-Gel**. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 1995.

SING, K.S.W, Fisiossorção de Nitrogênio por Materiais Porosos. *Journal Porous Materials* , 2: 5-8, 1995.

SING, K. S. W.; EVERETT, D. H.; HAUL, R. A. W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R. A.; ROUQUEROL, J. & SIEMIENIEWSKA, T. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. **International Union of Pure and Applied Chemistry.**, Vol. 57, pp. 603-619, IUPAC 1985.

STUCKY, G.D., Q. HUO, A. FIROUZI, B.F. CHMELKA, S. SCHACHT, I.G. VOIGT-MARTIN, SCHÜTH, F., Directed synthesis of organic/inorganic composite structures, **Studies in Surface Science and Catalysis**, 105, 1997.

SUZUKI, M. Adsorption Engineering. Elsevier Applied Science: Amsterdam, 278p, 1990.

TAHAT, M. A., Heat-pump/energy-store using silica gel and water as a working pair. *Applied Energy*, v. 69, p. 19-27, 2001.

TAKEI, T.; YAMAZAKI, A.; WATANABE, T.; CHIKAZAWA, M. Water adsorption properties on porous silica glass surface modified by trimethylsilyl groups. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 188, n. 2, p. 409–414, 1997.

TAYLOR, D. J., FABES, B. D., Laser processing of sol-gel coatings. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 148, p. 457–462, 1992.

TOMITA, T.; KAWASAKI, S.; OKADA, K. A novel preparation method for foamed silica ceramics by sol-gel reaction and mechanical foaming. **Journal of Porous Materials**, v.11, n. 2, p. 107–115, 2004.

UNGER, K. K., Porous Sílica, it's properties and use as support in column liquid chromatography, 2<sup>o</sup>ed, **Elsevier Scientific Publishing Co.**, Amsterdam, Oxford, New York, 1979.

VALÊNCIA, C. A. V., **Aplicação da adsorção em carvão ativado e outros materiais carbonosos no tratamento de águas contaminadas por pesticidas de uso agrícola.** Tese de Mestrado. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2007.

WANG, W.; MOTUZAS, J.; ZHAO, X. S.; DINIZ DA COSTA, J. C. 2D/3D Assemblies of Amine-Functionalized Graphene Silica (Templated) Aerogel for Enhanced CO<sub>2</sub> Sorption. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 11, n. 33, p. 30391–30400, 2019.

WEBER JR, W. J.; SMITH, E. H. Activated Carbon Adsorption: The State of the Art. **Studies in Environmental Science**, v. 29, p. 455-492, 1986.

WEBER, W.J.; MORRIS, J.C., Kinetics of adsorption on carbon from solution, **J. Sanitary Eng. Div. Proceed. Am. Soc. Civil. Eng.**, v., p. 89 31–59, 1963.

WEN, J.; WILKES, G. L. Organic/inorganic hybrid network materials by the sol-gel approach. **Chemistry of Materials**, v. 8, n. 8, p. 1667–1681, 1996.

WINKLER, R.; RÉ, E.; ARRACHART, G.; PELLET-ROSTAING, S. Impact of Solvent Structuring in Water/tert-Butanol Mixtures on the Assembly of Silica Nanoparticles to Aerogels. **Langmuir**, v. 35, n. 24, p. 7905–7915, 2019.

XU, F.; YU, J.; LI, D.; XIANG, N.; ZHANG, Q.; SHAO, L. Solvent effects on structural properties of SiO<sub>2</sub> gel using n-octylamine as a catalyst. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 71, n. 2, p. 204–210, 2014

YANG, X. et al. Stable Ordered Mesoporous Silica Materials Templated by High-Temperature Stable Surfactant Micelle in Alkaline Media. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n. 15, p. 4696–4700, 2004

YOSHINO, H.; KAMIYA, K.; NASU, H. IR study on the structural evolution of sol-gel derived SiO<sub>2</sub> gels in the early stage of conversion to glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 126, n. 1–2, p. 68–78, 1990.

YU, M., JAMBHRUNKAR, S., THORN, P., CHEN, J., GU, W., YU, C., Hyaluronic acid modified mesoporous silica nanoparticles for targeted drug delivery to CD44-overexpressing cancer cells. **Nanoscale**, 5: 178-183, 2013.

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

ZHAO, D.; WAN, Y.; ZHOU, W. Ordered Mesoporous Materials. **Ordered Mesoporous Materials**, v. 27, p. 131–149, 2013.

ZHURAVLEV, L. T. The surface chemistry of amorphous silica. Zhuravlev model. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 173, n. 1–3, p. 1–38, 2000.