UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA
Programa de Pós-Graduação em Química

LUIS CARLOS CIDES DA SILVA

**Síntese, caracterização e potenciais aplicações
de materiais nanoporosos altamente ordenados**

São Paulo

22/06/2007

LUIS CARLOS CIDES DA SILVA

**Síntese, caracterização e potenciais aplicações
de materiais nanoporosos altamente ordenados**

*Tese apresentada ao Instituto
de Química da Universidade de
São Paulo para obtenção do
Título de Doutor em Química
Analítica*

Orientador: Prof. Dr. Jivaldo do Rosário Matos

São Paulo

2007

Por mais que na batalhas se
vença um ou mais inimigos,
a vitória sobre si mesmo é a
maior de todas as vitórias.

Buda

Dedico esta Tese a minha
esposa Cláudia, as minhas
filhas Letícia e Sophia e a
minha avó Joana

Agradecimentos

A Deus pela dádiva da vida, pela saúde, pelo entusiasmo e vibração no trabalho e nas coisas simples.

Ao instituto de Química da USP, pela oportunidade concedida para a realização deste trabalho.

À CAPES e a FAPESP pelas bolsas concedidas.

A Cláudia, Letícia e Sophia pelo apoio incondicional nas dificuldades que passamos juntos. Ela que nos remete sempre e nos faz lembrar do amor, carinho, cumplicidade e de momentos felizes que sempre passamos juntos.

A Dona Joana por sempre me incentivar, apoiar, motivar e mostrar alternativas na vida.

Ao Professor Jivaldo e a Prof^{ta} Lucildes pelo apoio e orientação, paciência, dedicação e incentivo na condução do trabalho.

À Professora Márcia Fantini que sempre foi muito gentil em transmitir seus conhecimentos, de sempre exigir o melhor que podemos fazer, pelas dicas e correções, pelo reconhecimento do nosso trabalho e pelo exemplo de qualidade, seriedade e responsabilidade em tudo que faz.

Ao Professor Jorge C. Masini pela imensa paciência, toda às vezes ele me recebeu com um grande sorriso, muito atencioso e sempre encorajando seus alunos e colaboradores.

Ao Professor Roy E. Bruns pelo apoio e colaboração mesmo à distância, foi sempre muito atencioso e dedicado, realmente um grande exemplo a todos.

Ao Professor Paulo C. Isolani que sempre me auxiliou com muita paciência e dedicação, nunca deixou de me atender e sempre acabava encontrando uma maneira de forma bastante objetiva.

A Dra Ivana do IPEN pelo apoio fundamental nos trabalhos de nosso grupo, pela paciência e serenidade que sempre transmitiu.

Ao Professor A. Willian de Oliveira Lima pelo apoio na construção de biossensores, imobilização de enzimas, paciência, dedicação, sempre com muito bom humor e grande amizade.

Aos Professores Hermi, Sílvia Serrano, Lúcio Angnes, Fábio Rocha pela importante colaboração nos nossos trabalhos.

Aos Amigos e colegas do IQ, Adriano, Tereza, Gilberto, Thiago, Thais, Luciana, João, Silvana, Marco, Nara, Ana Carolina, Floripes, Dulce, e tantos outros que foram muito importantes em todos estes dias que passei no LATIG.

Aos Funcionários da Central Analítica pelas análises de Infravermelho, análise elementar, ICP e pela cortesia e bom atendimento.

SUMÁRIO

	pag
EPÍGRAFE	
DEDICATÓRIA	
AGRADECIMENTOS	
SUMÁRIO	
RESUMO	vi
ABSTRACT	vii
LISTA DE FIGURAS	viii
LISTA DE TABELAS	xiii
LISTA DE ABREVIATURAS E SIMBOLOS	xvii
1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	1
2 CONSIDERAÇÕES GERAIS	3
2.1 MECANISMOS DE FORMAÇÃO DAS SMOs	6
2.2 SÍNTESE DE MATERIAIS MESOPOROSOS ASSISTIDOS POR MICROONDAS	13
2.2.1 MICROONDAS	13
2.2.2 SÍNTESE DE SMOs EM FORNO DE MICROONDAS	15
2.3 SÍNTESE DE MATERIAIS MESOPOROSOS ORDENADOS	17
3 PARTE EXPERIMENTAL	21
3.1 MATERIAIS E MÉTODOS	21
3.1.1. MATERIAIS	21
3.2. MÉTODOS DE SÍNTESE	23
3.2.1 SÍNTESE E MODIFICAÇÃO DA SUPEFÍCIE DA SILICA MESOPOROSA ORDENADA (SMO) COM 3-AMINOPROPILTRIETOXISILANO (APTES)	23
3.2.2 SÍNTESE DOS COMPLEXOS DE EURÓPIO	24
3.2.3 MÉTODO DE ENCAPSULAÇÃO DOS COMPLEXOS DE EURÓPIO ÀS SÍLICAS MESOPOROSAS ORDENADAS.	24
3.2.4 PREPARAÇÃO DO ÁCIDO HÚMICO	25
3.2.5 SINTESE DE FDU-1 E FDU-1/ HAx	26
3.2.6 PROCEDIMENTO DE SÍNTESE PARA A SÍLICA FDU-1 CALCINADA COM POROS EXPANDIDOS (CPE)	27

3.2.7	IMOBILIZAÇÃO DA ENZIMA GLICOSE OXIDASE (GOD) EM SÍLICA FDU-1 CPE	27
3.2.8	SÍNTESE DAS AMOSTRAS TS-1/FDU-1	28
3.2.9	SÍNTESE DE SÍLICA MESOPOROSA PARA PLANEJAMENTO FATORIAL COM PONTO CENTRAL E DESLOCAMENTO ESTRELA	29
3.2.10	SÍNTESE DE SÍLICA MESOPOROSA PARA PLANEJAMENTO FATORIAL 2 ²	30
3.3	MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO	31
3.3.1	ANÁLISE ELEMENTAR	31
3.3.2	TERMOGRAVIMETRIA/TERMOGRAVIMETRIA DERIVADA (TG/DTG)	32
3.3.3	ESPECTRO DE ADSORÇÃO DE INFRAVERMELHO (FTIR)	32
3.3.4	MEDIDAS DO ESPECTROFOTOMETRIA DE RUTHERFORD POR RETRO ESPALHAMENTO (RBS)	32
3.3.5	DIFRAÇÃO DE RAIOS X A BAIXO ÂNGULO (SAXRD)	33
3.3.6	DIFRAÇÃO DE RAIOS X A BAIXOS ÂNGULOS NA LINHA DE SAS-LNLS	33
3.3.7	ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DE N ₂ À 77K	34
3.3.8	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO DE ALTA RESOLUÇÃO (HRTEM)	34
3.3.9	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (TEM)	35
3.3.10	ESPECTROS DE EMISSÃO E EXCITAÇÃO NA REGIÃO DO VISÍVEL DO COMPOSTO DE EURÓPIO	35
3.3.11	TERMOGRAVIMETRIA/TERMOGRAVIMETRIA DERIVADA (TG/DTG)	36
3.3.12	ADSORÇÃO DO CADMIO EM FDU-1 E FDU-1/HAx	36
3.3.13	ANÁLISE DO ION Cd ²⁺	37
3.3.14	DETERMINAÇÃO DA ATIVIDADE DA ENZIMA GLICOSE OXIDASE (GOX) POR ESPECTROFOTOMETRIA	37
3.3.15	DETERMINAÇÃO DA ATIVIDADE DA GOD IMOBILIZADA EM MATRIZ DE SÍLICA MESOPOROSA CÚBICA ORDENADA COMO GAIOLA FDU-1 COM PORO EXPANDIDO	38
3.3.16	CONTROLE ANALÍTICO	39
3.3.17	DETERMINAÇÃO DA DEGRADAÇÃO (REDUÇÃO DE FENOL)	39
3.3.18	DETERMINAÇÃO DA MINERALIZAÇÃO	39
3.3.19	SISTEMA DE REMEDIAÇÃO	40

3.3.20	FONTE DE RADIAÇÃO UV	41
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	42
4.1	COMPLEXOS DE Eu LUMINESCENTES ENCAPSULADOS EM SÍLICA MESOPOROSA ORDENADA CÚBICA COMO GAIOLA.	42
4.1.1	INTRODUÇÃO	42
4.1.2	CARACTERIZAÇÃO POR ANÁLISE ELEMENTAR (AE) E TERMOGRAVIMETRIA/ TERMOGRAVIMETRIA DERIVADA (TG/DTG)	44
4.1.3	ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO	47
4.1.4	MEDIDAS DO ESPECTROFOTOMETRIA DE RUTHERFORD RETRO ESPALHADAS (RBS)	47
4.1.5	DIFRAÇÃO DE RAIOS X A BAIXOS ÂNGULOS (SAXRD)	48
4.1.6	ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DE N ₂ À 77K	50
4.1.7	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO DE ALTA RESOLUÇÃO (HRTEM).	51
4.1.8	ESPECTROS DE EMISSÃO EXCITAÇÃO DOS COMPLEXOS DE EURÓPIO	52
4.2	SÍLICA MESOPOROSA FDU-1 INCORPORADA COM ÁCIDO HÚMICO SINTETIZADA EM FORNO DE MICROONDAS APLICADA PARA ADSORÇÃO DE IONS Cd ²⁺	56
4.2.1	INTRODUÇÃO	56
4.2.2	TERMOGRAVIMETRIA/TERMOGRAVIMETRIA DERIVADA (TG/DTG)	58
4.2.3	DIFRAÇÃO DE RAIOS X A BAIXOS ÂNGULOS (SAXRD)	60
4.2.4	ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DE N ₂ À 77K	64
4.2.5	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO DE ALTA RESOLUÇÃO (HRTEM)	66
4.2.6	ADSORÇÃO DO Cd ²⁺	67
4.3	IMOBILIZAÇÃO DA ENZIMA GLICOSE OXIDASE EM MATRIZ DE SÍLICA MESOPOROSA CÚBICA FDU-1 COM POROS EXPANDIDOS	70
4.3.1	INTRODUÇÃO	70
4.3.2	TERMOGRAVIMETRIA/TERMOGRAVIMETRIA DERIVADA (TG/DTG)	73
4.3.3	DIFRAÇÃO DE RAIOS X À BAIXOS ÂNGULOS (SAXRD)	75
4.3.4	ISOTERMA DE ADSORÇÃO DE N ₂	76

4.3.5	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (TEM)	78
4.3.6	DETERMINAÇÃO DA ATIVIDADE DA GOX IMOBILIZADA NA MATRIZ DA FDU-1 CPE	79
4.3.6.1	ESPECTROFOTOMETRIA	79
4.3.6.2	QUIMILUMINESCÊNCIA	81
4.4	SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÕES CATALÍTICAS DA TS-1/FDU-1 NA DEGRADAÇÃO DO FENOL	84
4.4.1	INTRODUÇÃO	84
4.4.2	ASPECTOS GERAIS	86
4.4.3	TERMOGRAVIMETRIA E TERMOGRAVIMETRIA DERIVADA (TG/DTG)	87
4.4.4	MEDIDAS DE ESPECTROFOTÔMETRIA DE RUTHERFORD RETRO ESPALHADAS (RBS)	90
4.4.5	DIFRAÇÃO DE RAIOS X A BAIXO ÂNGULO	90
4.4.6	ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DE N ₂	92
4.4.7	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (TEM)	96
4.4.8	FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA	96
4.5	PLANEJAMENTO FATORIAL COMPOSTO CENTRAL	106
4.5.1	INTRODUÇÃO	106
4.5.2	RESULTADOS E DISCUSSÕES	107
4.5.3	TERMOGRAVIMETRIA E TERMOGRAVIMETRIA DERIVADA (TG/DTG)	108
4.5.4	DIFRAÇÃO DE RAIOS X A BAIXOS ÂNGULOS (SAXRD)	111
4.5.5	ISOTERMA DE ADSORÇÃO DE N ₂	113
4.5.6	PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	115
4.5.6.1	PARÂMETRO DE REDE - a	116
4.5.6.2	ÁREA SUPERFICIAL BET (S_{BET})	117
4.5.6.3	VOLUME DE PORO TOTAL (V_{PT})	119
4.5.6.4	VOLUME DE MESOPOROS (V_{MP})	120
4.5.6.5	VOLUME DE MICROPOROS (V_{mp})	121
4.5.6.6	TAMANHO DOS POROS (W_P)	122
4.5.6.7	ESPESSURA MÉDIA DE PAREDE DOS POROS (b)	123

4.5.7	PLANEJAMENTO FATORIAL 2^3 APLICADO NA SÍNTESE DA SÍLICA MESOPOROSA CÚBICA COMO GAIOLA FDU-1	124
4.5.7.1	RESULTADOS E DISCUSSÕES	124
4.5.7.2	TERMOGRAVIMETRIA E TERMOGRAVIMETRIA DERIVADA (TG/DTG)	124
4.5.7.3	DIFRAÇÃO DE RAIOS X A BAIXOS ÂNGULOS (SAXRD)	127
4.5.7.4	ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DE N_2	129
4.5.7.5	PLANEJAMENTO FATORIAL 2^2 (HCl e Etanol) – a	131
4.5.7.6	PLANEJAMENTO FATORIAL 2^2 (HCl e Temperatura) – a	133
4.5.7.7	PLANEJAMENTO FATORIAL 2^2 (Etanol e Temperatura) – a	135
4.5.7.8	PLANEJAMENTO FATORIAL 2^2 (HCl e Etanol) – b	137
4.5.7.9	PLANEJAMENTO FATORIAL 2^2 (HCl e Temperatura) – b	139
4.5.7.10	PLANEJAMENTO FATORIAL 2^2 (Etanol e Temperatura) – b	141
4.5.7.11	PLANEJAMENTO FATORIAL 2^3 , S_{BET}	143
4.5.7.12	PLANEJAMENTO FATORIAL 2^3 , V_{PT}	145
4.5.7.13	PLANEJAMENTO FATORIAL 2^3 , V_{MP}	147
4.5.7.15	PLANEJAMENTO FATORIAL 2^3 , V_{mp}	149
4..5.7.15	PLANEJAMENTO FATORIAL 2^3 , W_p	151
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS	153
6	PERSPECTIVAS FUTURAS	156
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	157
	APENDICE A	173
	APENDICE B	180
	APENDICE C	196
8	SÚMULA CURRICULAR	

RESUMO

Silva, L.C.C., **Síntese, caracterização e potenciais aplicações de materiais nanoporosos altamente ordenados**, 2007, 217p. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Química Analítica. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Esse trabalho consiste na síntese, caracterização e potenciais aplicações de sílicas mesoporosas altamente ordenadas, estáveis térmica e hidrotermicamente. Esses materiais de estrutura cúbica do tipo FDU-1 foram sintetizados, em meio ácido, utilizando como fonte de sílica tetraetilortosilicato (TEOS) e como moldes os copolímeros tribloco B50-6600 ($\text{EO}_{39}\text{BO}_{47}\text{EO}_{39}$) e Vorasurf 504[®]. Os géis de síntese foram submetidos a tratamento hidrotérmico em forno de microondas e em seguida as amostras foram calcinados em atmosfera de N_2 e ar, ou submetidos à extração por solvente. Os materiais foram caracterizados por termogravimetria (TG), análise elementar, espectroscopia de absorção no infravermelho, difração de raios X a baixo ângulo (SAXRD), microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM), isothermas de adsorção de N_2 e espectrometria de retroespalhamento de Rutherford (RBS). Os materiais FDU-1 foram empregados para o desenvolvimento dos seguintes estudos: i) aplicação do planejamento fatorial para definir um novo copolímero tribloco como direcionador de estrutura, o Vorasurf[®] 504, a fim de substituir o B50-6600 não mais disponível no mercado. As respostas obtidas não foram significativas num nível de 95% de confiança para as variáveis escolhidas (tempo de agitação e tempo de microondas). O estudo demonstrou que é possível diminuir o tempo de síntese do FDU-1 e ainda assim obter materiais com boas propriedades estruturais e texturais. Para os planejamentos fatoriais 2^2 e 2^3 observou-se que a variável mais importante foi a temperatura do forno de microondas usada no tratamento hidrotérmico. Contudo, a concentração de HCl e a presença do etanol da mistura de síntese não apresentaram nenhum efeito significativo em um nível de 95% de confiança; ii) encapsulação de complexos luminescentes de európio $[\text{Eu}(\text{dbm})_3.\text{TPPO}]$ e $[\text{Eu}(\text{pic})_3.2.\text{Leu}.5\text{H}_2\text{O}]$ nas sílicas pura e/ou modificadas com 3-aminopropiltrietoxissilano (APTES). As amostras encapsuladas mantiveram as propriedades óticas e aumentaram a resistência térmica dos complexos, ambas propriedades foram medidas por espectroscopia de emissão e excitação na região do visível e por TG; iii) incorporação nas sílicas FDU-1 de ácido húmico com diferentes concentrações (1.0; 1.5 e 2.0 mmols) empregando forno de microondas no tratamento hidrotérmico. As amostras foram testadas para remoção de Cd^{2+} em solução aquosa com pH = 6. Esses materiais apresentaram uma alta capacidade de adsorção dos íons cádmio; iv) síntese uma amostra de FDU-1 utilizando-se 1,3,4 trimetilbenzeno (TMB) como agente dilatador de poros. Esse material apresentou poro com diâmetro de 11,7 nm e foi utilizado para imobilização da enzima glicose oxidase (GOX) na presença de glutaraldeído. Sua atividade, medida por espectrofotometria e quimiluminescência, foi muito próxima para as soluções puras, 601 e 629 $\mu\text{mol g}^{-1}$, respectivamente. Para a amostra de glicose oxidase imobilizada na sílica FDU-1 a atividade enzimática, medida diretamente por quimiluminescência, foi estimada em 233 $\mu\text{mol g}^{-1}$; v) incorporação da zeólita TS-1 nas paredes da sílica mesoporosa FDU-1 empregando tratamento hidrotérmico em forno de microondas. As amostras foram tratadas termicamente visando à cristalização da zeólita. O teste para a catálise de fenol em presença de radiação UV e H_2O_2 indicou que houve cerca de 90% de redução do fenol num período de 120 minutos.

Palavras chave: FDU-1, encapsulação de complexos de európio, planejamento fatorial, adsorção de Cd^{2+} ; ácido húmico/FDU-1, imobilização de enzima em FDU-1, incorporação da zeólita TS-1 em sílica FDU-1.

ABSTRACT

Silva, L.C.C., **Synthesis, characterization and potentials applications of highly ordered nanoporous materials**, 2007, 217p. PhD Thesis - Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

This work consists of the synthesis, characterization and potentials applications of highly ordered mesoporous silica, thermal and hydrothermally stable. These materials of cubic structure of type FDU-1 were synthesized, in acid media, using as silica source tetraethylortosilicate (TEOS) and as poly(ethylene oxide)-poly(butylene oxide)-poly(ethylene oxide) triblock copolymer B50-6600 ($\text{EO}_{39}\text{BO}_{47}\text{EO}_{39}$) and Vorasurf 504[®] templates. The synthesis gels were submitted the hydrothermal treatment in microwaves oven and after that the samples were calcined under N_2 and air atmosphere or submitted to the solvent extration. The materials were characterized by thermogravimetry (TG), elementary analysis, infrared spectroscopy absorption, small-angle X ray diffraction (SAXRD), high-resolution transmission electronic microscopy (HRTEM), Nitrogen adsorption measurements and Rutherford Back-scattering spectrometry (RBS). FDU-1 materials were used for the development the following studies: i) application of the factorial design to define a new triblock copolymer as template, Vorasurf 504[®], in order to substitute the triblock copolymer B50-6600, that is not more available in the market. The supplied answers were not significant in a reliable level of 95% for the selected variables (stirring time and microwave time). This study demonstrated that is possible to diminish the time of synthesis of the FDU-1 and still to get materials with good structural and texture properties. For the 2^2 and 2^3 factorial designs was observed that the most important variable was the microwave oven temperature used in the hydrothermal treatment. However, the concentration of HCl and the presence of etanol of the synthesis mixture did not show no significant effect in a reliable level of 95%; ii) encapsulation of luminescent europium complexes $[\text{Eu}(\text{DBM}_3\text{.TPPO})]$ e $[\text{Eu}(\text{pic})_3\text{.2Leu.5H}_2\text{O}]$ in the pure and/or modified silicas with 3-aminopropyltriethoxysilane (APTES). The encapsulated samples kept the optic properties and increased the thermal resistance of the complexes, both properties were measured for Excitation and emission spectra and TG; iii) incorporation of humic acid with different concentrations (1.0; 1.5 and 2.0 mmols) using microwave oven in the hydrothermal treatment. The samples were tested for removal of Cd^{2+} from aqueous solutions at pH=6. These materials presented high adsorption capacity for cadmium ions; iv) synthesis of the material using 1,3,5-trimethylbenzene (TMB) as pore expanding agent. This material with pore 11.7 nm was used for immobilization of the glucose oxidase (GOX) enzyme in the presence of glutaraldehyde. Its activity, measured by spectrofotometry and quimiluminescence, was very near close for the pure solutions, 601 and 629 $\mu\text{mol g}^{-1}$, respectively. For immobilized glucose oxidase sample in silica FDU-1 the enzymatic activity, measured directly by quimiluminescence, was esteem in 233 $\mu\text{mol g}^{-1}$; v) incorporation of TS-1 zeolite in the walls of mesoporous silica using hydrothermal treatment in microwave oven. The samples were submitted the thermal treatment for the zeolite crystallization. The test for the phenol catalysis in presence of UV radiation and H_2O_2 indicated that it had about 90% of phenol reduction after 120 minutes.

Key words: FDU-1; europium complexes encapsulation; factorial design; adsorption cadmium ions; humic acid; enzyme imobilization in FDU-1, TS-1 zeolite incorporation in FDU-1.

LISTA DE FIGURAS

		Pág.
FIGURA 2.1	Dois caminhos mecanísticos possíveis de formação do MCM-41	7
FIGURA 2.2	Mecanismo <i>Templating</i> cooperativo	8
FIGURA 2.3	Mecanismo <i>Templating</i> Neutro	10
FIGURA 2.4	Os três caminhos mecanísticos propostos para formação do MCM-41	12
FIGURA 3.1	Esquema do reator empregado no processo de fotocatalise heterogênea	40
FIGURA 4.1	(a) Curves TG da sílica FDU-1, sílica FDU-1 modificada por APTES, complexo de $[Eu(dbm)_3.TPPO]$ encapsulado em sílica FDU-1 modificada e não- modificada (b) Complexo de $[Eu(dbm)_3.TPPO]$	44
FIGURA 4.2	(a) Curves TG da sílica FDU-1, sílica FDU-1 modificada por APTES, complexo de $[Eu(pic)_3.2Leu.5H_2O]$ encapsulado em sílica FDU-1 modificada e não modificada (b) Complexo de $[Eu(pic)_3.2Leu.5H_2O]$	45
FIGURA 4.3	SAXRD da sílica FDU-1, complexos de $[Eu(dbm)_3.TPPO]$ e $[Eu(pic)_3.2Leu.5H_2O]$ encapsulados em sílica FDU-1 não modificada	48
FIGURA 4.4	SAXRD da sílica FDU-1 modificada por APTES, complexos de $[Eu(dbm)_3.TPPO]$ e $[Eu(pic)_3.2Leu.5H_2O]$ encapsulados em sílica FDU-1 modificada	48
FIGURA 4.5	(a) Isoterma de adsorção de nitrogênio das amostras de sílica FDU-1 (F) e (b) sílica FDU-1 modificada com APTES (FA)	49
FIGURA 4.6	(a) Imagem de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM) e (b) Padrão de difração eletrônica da amostra de sílica FDU-1 (F)	50
FIGURA 4.7	Espectro de excitação (monitorado a 615 nm) e espectro de emissão (excitado a 394 nm) do complexo de európio encapsulado em FA, F e no correspondente complexo $[Eu(dbm)_3.TPPO]$	52
FIGURA 4.8	Comparação entre os espectros de emissão do complexo $[Eu(dbm)_3.TPPO]$ puro e do complexo $[Eu(dbm)_3.TPPO]$ encapsulado na sílica FDU-1 sem modificação (F) e na sílica FDU-1 modificada (FA)	53

FIGURA 4.9	Espectro de excitação (monitorado a 615 nm) e espectro de emissão (excitado a 394 nm) do complexo $[\text{Eu}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Leu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ encapsulado em F e o correspondente complexo $[\text{Eu}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Leu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$	54
FIGURA 4.10	Curvas TG/DTG das amostras de FDU-1 e FDU-1/HAx como sintetizadas	58
FIGURA 4.11	Difratogramas a baixo ângulo (SAXRD) das amostras de FDU-1 e FDU-1/HA ₁₅	60
FIGURA 4.12	Difratogramas de raio X a baixo ângulo (SAXRD) da amostra de FDU-1 and FDU-1/HA ₁₀ (AS) antes da extração do molde	60
FIGURA 4.13	Difratogramas de raio X a baixo ângulo (SAXRD) da amostra de FDU-1 and FDU-1/HA ₁₀ após a extração do molde	61
FIGURA 4.14	Difratogramas de raio X a baixo ângulo (SAXRD) da amostra de FDU-1 and FDU-1/HA ₁₅ (AS) antes da extração do molde	61
FIGURA 4.15	Difratogramas de raios X a baixo ângulo (SAXRD) da amostra de FDU-1 and FDU-1/AH ₁₅ após a extração do molde	62
FIGURA 4.16	Difratogramas de raios X a baixo ângulo (SAXRD) da amostra de FDU-1 and FDU-1/AH ₂₀ (AS) antes da extração do molde	62
FIGURA 4.17	Difratogramas de raio X a baixo ângulo (SAXRD) da amostra de FDU-1 and FDU-1/HA ₂₀ após a extração do molde	63
FIGURA 4.18	(a) Gráfico das isotermas de adsorção de N ₂ a 77K e das (b) distribuições de tamanho de poros das amostras de sílica FDU-1 e FDU-1/AHx após extração por solvente	65
FIGURA 4.19	Imagem de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM) da amostra FDU-1/HA ₁₅ após extração por solvente	66
FIGURA 4.20	Porcentagem de Remoção do Cd ²⁺ para as fases em suspensão aquosas das amostras FDU-1 FDU-1/AHx, pH 6 (MES 2.5 mM), tempo de equilíbrio de 24 h. Concentração inicial do Cd ²⁺ entre 0.5 e 10.0 µM	67
FIGURA 4.21	Isoterma de adsorção para o Cd ²⁺ correspondendo aos dados apresentados na FIGURA 4.18	68
FIGURA 4.22	Reação de oxidação do luminol em meio alcalino na presença da peroxidase	71
FIGURA 4.23	Curvas TG/DTG da amostra de FDU-1 (ASPE) obtidas em atmosfera de ar, $\beta = 10^\circ\text{C min}^{-1}$, de 25 até 900 °C, massa de ~15 mg em cadinho de Pt	73

FIGURA 4.24	Curvas TG/DTG e T obtidas a $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até 540°C com isoterma de 2h a 540°C e $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até 1200°C e sob atmosfera dinâmica de ar da amostra FDU-1(ASPE).	74
FIGURA 4.25	Difração de raios X a baixos ângulos das amostras de FDU-1ASPE e FDU-1 (CPE)	75
FIGURA 4.26	(a) Gráfico da Isoterma de adsorção e dessorção de N_2 e (b) distribuição de tamanho de poros (PSD) da amostra de FDU-1 (CPE)	76
FIGURA 4.27	Imagem de microscopia eletrônica de transmissão da amostra FDU-1 CPE na direção [111]	77
FIGURA 4.28	Curva da medida da absorbância da GOX em função do tempo	78
FIGURA 4.29	Curva da medida da atividade da GOX em função do tempo	79
FIGURA 4.30	Curva da medida da atividade da GOX em função do tempo	79
FIGURA 4.31	Sinais transientes obtidos para soluções de H_2O_2 no intervalo de 50 a $200 \mu\text{molL}^{-1}$	81
FIGURA 4.32	Curva analítica relacionando a intensidade e a concentração de H_2O_2	81
FIGURA 4.33	Aumento da concentração de H_2O_2 versus tempo de reação, determinada experimentalmente para amostra de Gox imobilizada na matriz da sílica FDU-1CPE	82
FIGURA 4.34	Curvas da Concentração de H_2O_2 em função do tempo de reação em minutos, determinada experimentalmente para amostra de Gox imobilizada na matriz da sílica FDU-1CPE, da solução sobrenadante e da solução de GOX	82
FIGURA 4.35	Curvas TG/DTG das amostras sintetizadas TS-1/FDU-1 obtidas por tratamento hidrotérmico em forno convencional (Estufa) por 24 h obtendo-se a amostra TMO60AS2 e após extração por solvente a amostra TMO60EX2	88
FIGURA 4.36	Difração de raios X a baixos ângulos das amostras de TS-1/FDU-1, (TMO60AS2 e TMO60EX2)	91
FIGURA 4.37	Isotermas de adsorção e dessorção de N_2 da amostra TS-1/FDU-1 (TMO60EX2)	93
FIGURA 4.38	Gráfico da distribuição de tamanho de poros (PSD) das amostras TMO15EX, TMO30EX, TMO60EX, TMO120EX e TMO60EX2	93
FIGURA 4.39	Imagem de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) de TS-1/FDU-1 da amostra TMO60EX	95
FIGURA 4.40	Participação da radiação ultravioleta e da sílica FDU-1 na degradação de fenol. $[\text{fenol}] = 250 \text{ mg.mL}^{-1}$, fluxo de $\text{O}_2 = 15 \text{ ml.min}^{-1}$, $[\text{sílica}] = 0,4 \text{ mg.mL}^{-1}$.	97

FIGURA 4.41	Resposta catalítica do TiO_2 incorporado a sílica mesoporosa na degradação de fenol. $[\text{fenol}] = 250 \text{ mg.mL}^{-1}$, fluxo de $\text{O}_2 = 15 \text{ mL.min}^{-1}$, $[\text{catalisador}] = 0,4 \text{ mg.mL}^{-1}$	98
FIGURA 4.42	Resposta catalítica da Sílica TS-1/FDU-1 na degradação de fenol. $[\text{fenol}] = 250 \text{ mg.mL}^{-1}$, fluxo de $\text{O}_2 = 15 \text{ mL.min}^{-1}$, $[\text{catalisador}] = 0,4 \text{ mg.mL}^{-1}$	99
FIGURA 4.43	Capacidade de adsorção de fenol da sílica mesoporosa ordenada FDU-1. A: diminuição da concentração de fenol após 20 min. de contato entre a sílica FDU-1 e a solução de fenol; B: diminuição na concentração de carbono orgânico (COT) total após 20 min. de contato entre a sílica FDU-1 e a solução de fenol. $[\text{fenol}] = 250 \text{ mg.mL}^{-1}$, $[\text{catalisador}] = 0,4 \text{ mg.mL}^{-1}$	100
FIGURA 4.44	Resposta catalítica da sílica mesoporosa FDU-1 com tratamento térmico a 450°C por 2 h na degradação de fenol. $[\text{fenol}] = 250 \text{ mg.mL}^{-1}$, fluxo de $\text{O}_2 = 15 \text{ mL.min}^{-1}$, $[\text{catalisador}] = 0,4 \text{ mg.mL}^{-1}$	101
FIGURA 4.45	Resposta catalítica da TS-1/FDU-1 na degradação de fenol. $[\text{fenol}] = 250 \text{ mg.mL}^{-1}$, fluxo de $\text{O}_2 = 15 \text{ mL.min}^{-1}$, $[\text{catalisador}] = 0,4 \text{ mg.mL}^{-1}$	103
FIGURA 4.46	Regressão Linear para os dados cinéticos da Figura 4.45	104
FIGURA 4.47	Curvas T/TG/DTG obtidas sob atmosfera de N_2 e ar, nas razões de aquecimento de 5°C min^{-1} até 540°C com isoterma em de 30 min e em seguida aquece-se a $10^\circ\text{C min}^{-1}$ até 1200°C para a amostra obtida pela síntese 5 (0 0)	108
FIGURA 4.48	Difração de raios X a baixos ângulos da síntese 5 (0 0) calcinada e como sintetizada	111
TABELA 4.49	(a) Isoterma de adsorção/dessorção de N_2 e (b) distribuição de tamanho de poros (PSD) inserido para a amostra referente à síntese 5 (0 0)	113
TABELA 4.50	Curvas T/TG/DTG obtidas sob atmosfera de ar, nas razões de aquecimento de 5°C min^{-1} até 540°C com isoterma de 30 min e em seguida aquece-se a $10^\circ\text{C min}^{-1}$ até 1200°C para a amostra obtida pela síntese 6C (+ - +)	125
TABELA 4.51	Difratogramas de raio X a baixo ângulo das amostras 6AS e 6C	128
TABELA 4.52	(a) Isoterma de adsorção/dessorção de N_2 e (b) distribuição de tamanho de poros (PSD) para a amostra referente à síntese 6B (+ - +)	129

FIGURA 4.53	Diagrama para interpretação dos efeitos do planejamento Fatorial aplicado a ao estudo da influência da concentração de HCl e a presença ou não do etanol na síntese da sílica FDU-1. Os valores dos vértices são as respostas médias (Parâmetros de rede)	131
FIGURA 4.54	Diagrama para interpretação dos efeitos do planejamento Fatorial aplicado a ao estudo da influência da temperatura de 60 e 100°C e a presença de HCl nas concentrações de 0,2 M e 2,0 M na síntese da sílica FDU-1. Os valores dos vértices são as respostas médias (Parâmetros de rede)	133
FIGURA 4.55	Diagrama para interpretação dos efeitos do planejamento Fatorial aplicado a ao estudo da influência da concentração do HCl e da temperatura na síntese da sílica FDU-1. Os valores dos vértices são as respostas médias (Parâmetros de rede)	135
FIGURA 4.56	Diagrama para interpretação dos efeitos do planejamento fatorial aplicado a ao estudo da influência da concentração do HCl nas concentrações de 0,2 M e 2,0 M e sem ou com Etanol na síntese da sílica FDU-1. Os valores dos vértices são as respostas da espessura média da parede dos poros	137
FIGURA 4.57	Diagrama para interpretação dos efeitos do planejamento Fatorial aplicado a ao estudo da influência da Temperatura e da concentração de HCl nas de 0,2 M e 2,0 M na síntese da sílica FDU-1. Os valores dos vértices são as respostas espessura média da parede dos poros	139
FIGURA 4.58	Diagrama para interpretação dos efeitos do planejamento Fatorial aplicado a ao estudo da influência da temperatura e a presença ou ausência de Etanol na síntese da sílica FDU-1. Os valores dos vértices são as respostas da espessura média das paredes dos poros	141

LISTA DE TABELAS

		Pág
Tabela 3.1	Relação dos equipamentos e reagentes utilizados neste projeto e sua procedência de fabricação ou forma de obtenção.	21
Tabela 3.2	Representação do planejamento fatorial utilizado para estudar a superfície de resposta na síntese da sílica mesoporosa cúbica altamente ordenada como gaiola utilizando como variáveis o tempo de agitação e o tempo de exposição a microondas	30
Tabela 3.3	Representação do Planejamento Fatorial 2 ³ aplicado na síntese assistida por microondas da sílica mesoporosa cúbica altamente ordenada como gaiola FDU-1 utilizando como variáveis a concentração de HCl, síntese com ou sem etanol e a temperatura de síntese	31
Tabela 4.1	Porcentagem em massa dos elementos determinados através dos dados de RBS	46
Tabela 4.2	Dados dos ensaios de TG/DTG das amostras FDU-1 e FDU-1/HAX como sintetizados	58
Tabela 4.3	Propriedades texturais da sílica FDU-1 EX e FDU-1/AHX EX	65
Tabela 4.4	Notação utilizada na descrição das amostras	85
Tabela 4.5	Porcentagem de molde extraída por etanol em extrator de soxhlet	87
Tabela 4.6	Resultados da análise térmica para as amostras de TS-1/FDU-1 de TH24HAS, TH24HEX, TMOXAS e TMOXEX	88
Tabela 4.7	Tabela das distancias interplanares d _{((hkl))} e parâmetros de rede “a” das amostras de TS-1/FDU-1 sintetizadas em estufa por 24 h e forno de microondas de 15, 30, 60 e 120 min	90
Tabela 4.8	Dados de adsorção para as amostras TMOXEX	94
Tabela 4.9	Resultados das propriedades estruturais obtidos a partir da combinação dos dados de SAXRD e das isotermas de adsorção de N ₂ para as amostras após extração por solvente	94
Tabela 4.10	Descrição da simbologia empregada na identificação das amostras para o Planejamento fatorial estrela	107
Tabela 4.11	Resultados da análise térmica das amostras de A até L	109

Tabela 4.12	Tabela 4.12. Percentagens de $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, SiO_2 e H_2O calculados na base seca a partir 1 ^a e 2 ^a perda de massa das amostras A a L e a quantidade calculada de grupos silanóis em $\text{mmol OH}^- \text{g}^{-1}$ de SiO_2	109
Tabela 4.13	Parâmetros de rede da cela cúbica das amostras de sílica FDU-1 calculados na posição dos picos (111)	111
Tabela 4.14	Dados de adsorção para as amostras de FDU-1 sintetizadas neste planejamento Fatorial	114
Tabela 4.15	Representação do planejamento fatorial utilizado para estudar a superfície de resposta na síntese da sílica mesoporosa cúbica altamente ordenada como gaiola utilizando como variáveis o tempo de agitação e o tempo de exposição a microondas	115
Tabela 4.16	Tabela de efeitos do planejamento composto central, com a variável dependente a	116
Tabela 4.17	ANOVA para o planejamento composto central, representado na Tabela 4.16	116
Tabela 4.18	Tabela de efeitos do planejamento composto central, com a variável dependente S_{BET}	117
Tabela 4.19	ANOVA para o planejamento composto central representado na Tabela 4.18	117
Tabela 4.20	Tabela de efeitos do planejamento composto central, com a variável dependente V_{PT}	118
Tabela 4.21	ANOVA para o planejamento composto central representado na Tabela 4.20	118
Tabela 4.22	Tabela de efeitos do planejamento composto central, com a variável dependente V_{MP}	119
Tabela 4.23	ANOVA para o planejamento composto central representado na Tabela 4.22	119
Tabela 4.24	Tabela de efeitos do planejamento composto central, com a variável dependente V_{mp}	120
Tabela 4.25	ANOVA para o planejamento composto central, representado na Tabela 4.24	120
Tabela 4.25	Tabela de efeitos do planejamento composto central, com a variável dependente W_p	121
Tabela 4.26	ANOVA para o planejamento composto central representado na Tabela 4.25	121
Tabela 4.27	Tabela de efeitos do planejamento composto central, com a variável dependente b	122
Tabela 4.28	ANOVA para o planejamento composto central representado na Tabela 4.27	122

Tabela 4.29	Descrição da simbologia empregada na identificação das amostras	123
Tabela 4.30	Resultados da análise térmica das amostras 1 a 8 e 1B a 8B sintetizadas em replicata	125
Tabela 4.31	Resultados obtidos da penúltima e última perda de massa das amostras de 1 a 8 e 1B a 8B para a quantidade de grupos silanóis obtidos em ($\text{mmol OH}^- \text{g}^{-1}$ de SiO_2)	126
Tabela 4.32	Média dos dados de adsorção de N_2 , SAXRD e espessura média de parede dos poros para as amostras de FDU-1 sintetizada para os Planejamentos Fatoriais 2^2 e 2^3 .	129
Tabela 4.33	Resultados de um planejamento Fatorial 2^2 para avaliar a influência da temperatura e da presença de HCl nos parâmetros de rede “a” obtidas após a síntese da sílica FDU-1	130
Tabela 4.34	Efeitos calculados para o planejamento fatorial 2^2 da Tabela 4.33	131
Tabela 4.35	Resultados de um planejamento Fatorial 2^2 para avaliar a influência da temperatura e do etanol nas propriedades texturais obtidas após a síntese da sílica FDU-1	132
Tabela 4.36	Efeitos calculados para o planejamento fatorial 2^2 da Tabela 4.35	133
Tabela 4.37	Resultados de um planejamento Fatorial 2^2 para avaliar a influência da concentração de HCl e da presença do etanol nas propriedades texturais obtidas após a síntese da sílica FDU-1	134
Tabela 4.38	Efeitos calculados para o planejamento fatorial 2^2 da Tabela 4.37	135
Tabela 4.39	Resultados de um planejamento Fatorial 2^2 para avaliar a influência da concentração de HCl e da presença do etanol da propriedade estrutural espessura de parede de poros, obtida após a síntese da sílica FDU-1	136
Tabela 4.40	Efeitos calculados para o planejamento fatorial 2^2 da Tabela 4.	137
Tabela 4.41	Resultados de um planejamento Fatorial 2^2 para avaliar a influência da temperatura e do etanol nas propriedades texturais obtidas após a síntese da sílica FDU-1	138
Tabela 4.42	Efeitos calculados para o planejamento fatorial 2^2 da Tabela 4.41	139

Tabela 4.43	Resultados de um planejamento Fatorial 2^2 para avaliar a influência da temperatura e do etanol nas propriedades texturais obtidas após a síntese da sílica FDU-1	140
Tabela 4.44	Efeitos calculados para o planejamento fatorial 2^2 da Tabela 4.43	141
Tabela 4.45	Resultados de um planejamento fatorial 2^3 aplicado à síntese assistida em forno de microondas da sílica mesoporosa ordenada cúbica como gaiola FDU-1, variável dependente S_{BET}	142
Tabela 4.46	Estimativas dos efeitos calculados; Variável : V_{MP} ; $R^2 = 0.64349$; Adj: 0.33155 (Planilha 1) Fatorial 2^3 ; $MQ_{ep} = 0.029025$; Var. Dep.: V_{MP}	143
Tabela 4.47	Resultados de um planejamento fatorial 2^3 aplicado à síntese assistida em forno de microondas da sílica mesoporosa ordenada cúbica como gaiola FDU-1.	144
FIGURA 4.48	Estimativa dos Efeitos calculados; Variável; V_{PT} ; $R^2 = 0.7352$; Adj: 0.50351 (Planilha 1) Fatorial 2^3 ; $MQ_{ep} = 5724,875$; Var. Dep.; V_{PT}	145
FIGURA 4.49	Resultados de um planejamento fatorial 2^3 aplicado à síntese assistida em forno de microondas da sílica mesoporosa ordenada cúbica como gaiola FDU-1, variável dependente V_{MP}	146
FIGURA 4.50	Estimativas dos efeitos calculados; Variável : V_{MP} ; $R^2 = 0.64349$; Adj: 0.33155 (Planilha 1) Fatorial 2^3 ; $MQ_{ep} = 0.029025$; Var. Dep.: V_{MP}	147
FIGURA 4.51	Resultados de um planejamento fatorial 2^3 aplicado à síntese assistida em forno de microondas da sílica mesoporosa ordenada cúbica como gaiola FDU-1, variável dependente V_{mp}	148
FIGURA 4.52	Estimativas dos efeitos calculados; Efeito: Temperatura; $R^2 = 0.35644$; Adj: 0 (Planilha 1) Fatorial 2^3 ; $MQ_{ep} = 0.0008955$; Var. Dependente: V_{mp}	149
FIGURA 4.53	Resultados de um planejamento fatorial 2^3 aplicado à síntese assistida em forno de microondas da sílica mesoporosa ordenada cúbica como gaiola FDU-1, variável dependente W_p	150
FIGURA 4.54	Estimativas dos efeitos calculados; Efeito: W_p ; $R^2 = 0.35644$; Adj: 0 (Planilha 1) Fatorial 2^3 ; $MQ_{ep} = 0.0008955$; Var. Dependente: W_p	151

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

$\varnothing$	Diâmetro
ξ'	Constante dielétrica
ξ''	Perda Dielétrica
λ	Comprimento de onda
ν	Bandas de estiramento
σ	Bandas de deformação
5D_0	Quinteto D_0
7F_J (J = 0,1,2,3 e 4)	Septeto J (0 a 4)
d_{hkl}	Distâncias interplanares
a	Parâmetro de Rede
θ_{hkl}	Ângulo de incidência dos raios X
ε	Absortividade molar
FIA	Análise de injeção em fluxo
QL	Quimilumunescencia
FT	Fotocatálise heterogênea
$e^-_{(bc)}$	Elétrons da banda de condução
$H^+_{(bc)}$	Vacâncias na banda de condução
e^-/h^+	Par e^-/h^+ presentes na superfície do semiconductor
S_{BET}	Área superficial BET
V_{PT}	Volume de poro total
V_{MP}	Volume de mesoporos
V_{mp}	Volume de microporos
W_p	Tamanho dos poros
b	Espessura de parede dos poros
DBdB	Teoria de Derjaguin-Broekhoff-de Boer
h, k e l	Índices de Mueller

M41S	Primeira família de peneiras moleculares descoberta por pesquisadores da Mobil Corporation em 1992
MCM-41	Sílica mesoporosa hexagonal
MCM-48	Sílica mesoporosa cúbica
MCM-50	Sílica mesoporosa lamelar
SBA-11	Sílica mesoporosa cúbica
SBA-12	Sílica mesoporosa hexagonal 3D
SBA-15	Sílica mesoporosa hexagonal
SBA-16	Sílica mesoporosa cúbica como gaiola
FDU-1	Sílica mesoporosa cúbica como gaiola
PSU-1	Sílica mesoporosa cúbica como gaiola obtida pela mistura de dois moldes distintos, sendo um surfatante catiônico e o outro um copolímero tribloco neutro em forno de microondas
PEO-PPO-PEO	Copolímero tribloco
PEO-PBO-PEO	Copolímero tribloco
ZSM-5	Zeólita de alumino-silicato
TMAOH	Haleto de alquil trimetilamônio
LCT	<i>Liquid Crystal Templating</i> (moldagem por cristal líquido)
S ⁺	Surfatante catiônico
I ⁻	Espécie inorgânica aniônica
S ⁺ I ⁻	Organização de uma espécie inorgânica catiônica e um surfatante aniônico
S ⁰	Grupo cabeça de uma alquilamina
I ⁰	TEOS hidroxilado
S ⁰ I ⁰ , N ⁰ I ⁰	Complexos orgânico-inorgânico obtido como uma espécie anfifílica com um grupo cabeça volumoso
ETS-4	Engelhard titanossilicato-4
SMO	Sílica mesoporosa ordenada
DBdB	Teoria de Derjaguin-Broekhoff-de Boer
TG/DTG	Termogravimetria/TermogravimetriaDerivada
SAXRD	Difração de raios X a baixo ângulo
AE	Análise elementar
TEM	Microscopia eletrônica de transmissão
HRTEM	Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução
RBS	Espectrofotometria de Rutherford por retro espalhamento

APTES	3-aminopropiltrietoxisilano
DMF	N,N-dimetilformamida
TR	Terras raras
ASV	Voltametria anódica por stripping
MT	Zeólita natural montmorilonita
SH	Substâncias húmicas
AH	Ácido húmico
TS-1	Zeólita titanossilicato-1
GOX	Enzima glicose oxidase
FAT	Dinucleotídeo adenina flavina
HRP	Enzima Peroxidase
TMB	1,3,5 trimetil-benzeno
PSD	Distribuição de tamanho de poros

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

No início da década de 90 foi descoberta uma nova família de peneiras moleculares denominadas M41S (KRESGE^{a,b} et al., 1992, BECK et al., 1992) por pesquisadores da Mobil Oil Corporation, estes materiais (alumino) silicatos mesoporosos, com tamanhos de poros na faixa de 2 a 10 nm, com áreas superficiais extremamente altas, ($>1000 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) ultrapassaram a barreira do tamanho de poros das zeólitas microporosas. No ano de 1998 Stucky e colaboradores desenvolveram trabalhos empregando uma nova abordagem de sínteses através do uso de novos moldes, ou seja, os surfatantes não iônicos em meio ácido. Foram identificadas como estruturas; cúbica (SBA-11), hexagonal 3D (SBA-12), hexagonal (SBA-15) e cúbica como gaiola (SBA-16) com tamanhos de poros na faixa de 5 a 30 nm (ZHAO et al., 1998^{A,B}). Em 2000 Yu e colaboradores em 2000, utilizando um copolímero tribloco com seguimento PBO mais hidrofóbico, contido no copolímero tribloco PEO-PBO-PEO, como molde, produziu em condições ácidas, uma estrutura cúbica, altamente ordenada como gaiola, ultra hidrotermicamente estável com $\varnothing$ de poro de 12 nm denominada FDU-1, utilizando inicialmente a fonte de sílica, tetraetil ortossilicato (TEOS) em trabalho posterior a sílica FDU-1 foi sintetizada utilizando a fonte de sílica, silicato de sódio que é a mais barata. Sintetizou-se uma sílica mesoporosa em um tempo de 6 h contra o tempo de 24 h de tratamento hidrotermico original, houve também avanços na determinação da estrutura da sílica, anteriormente ela foi caracterizada como cúbica de corpo centrada e em seguida Matos e colaboradores desvendaram a estrutura do material como cúbica de face centrada utilizando instrumentos mais sofisticados (YANG et al., 1999; YU et al., 2000 e 2001, Matos et al., 2002 e Matos et al., 2003). A síntese da sílica mesoporosa ordenada cúbica como gaiola assistida por microondas foi realizada em 2004 e apresentou excelentes propriedades texturais e estruturais em tempos de 15, 30, 45 e 60 minutos a 100 °C (FANTINI et al. 2004). O objetivo deste trabalho foi verificar algumas possibilidades de aplicação como suporte para complexos de európio, utilizando para isso a sílica FDU-1 pura e modificada com 3-aminopropiltriethoxissilano com os complexos, $[\text{Eu}(\text{dbm})_3.\text{TPPO}]$ e $[\text{Eu}(\text{pic})_3.2\text{Leu}.5\text{H}_2\text{O}]$. (SILVA et al., 2006). Outra importante aplicação foi o

desenvolvimento da sílica FDU-1 incorporada com ácido húmico na sua estrutura para adsorção de íons Cd^{2+} (Silva et al., 2005). Sintetizar a sílica FDU-1 fazendo uso do mesitileno como dilatador de poros e usá-la como suporte para imobilização da enzima glicose oxidase e determinar sua atividade por quimiluminescência. Sintetizar a sílica FDU-1 introduzindo a zeólita titanossilicato-1 (TS-1) a fim de estudar seu potencial como catalisador de fenol em fotocatalise. Síntese aplicando o planejamento fatorial utilizando um novo molde, Vorasurf 504[®] (Dow Co) a fim de viabilizar o uso de um novo copolímero tribloco na substituição do B50-6600 que teve sua produção descontinuada pelo Vorasurf 504[®].

2. CONSIDERAÇÕES GERAIS

A partir dos avanços alcançados nas sínteses *template-driven* das várias sílicas, que conduziram a zeólitas altamente seletivas no formato, como a ZSM-5 nos anos 70 (KOKOTAILO et al.; 1978), as estratégias de síntese de materiais usando um agente direcionador de estruturas, passaram a ser empregadas de forma sistemática. Essa abordagem de síntese propiciou, no início da década de 90, aos pesquisadores da Mobil Oil Corporation a descoberta de uma nova família de peneiras moleculares denominadas M41S (KRESGE^{a,b} et al., 1992, BECK et al., 1992), com isso abriu-se um grande leque para novas pesquisas. Estes materiais (alumino) silicatos mesoporosos, com tamanhos de poros na faixa de 2 a 10 nm, ultrapassaram a barreira do tamanho de poros das zeólitas microporosas. As áreas superficiais extremamente altas, ($>1000 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) e o refinamento dos tamanhos dos poros estão entre as muitas propriedades desejáveis, o que tornou estes materiais alvo de grande interesse em diversas áreas do conhecimento. A descoberta dos materiais da família M41S trouxe uma nova abordagem para os procedimentos de síntese de materiais onde, ao invés do uso de moléculas simples como molde (como na síntese das zeólitas), emprega-se a auto-interação de agregados moleculares ou as interações supramoleculares como agentes direcionadores de estrutura. A preparação dos silicatos mesoporosos requer pelo menos três reagentes em quantidades apropriadas: uma fonte de sílica, um surfatante e um solvente (usualmente água). Outros reagentes, tais como: ácidos, bases, sais, agentes dilatadores e co-solventes também podem ser utilizados. Dependendo das condições de síntese, quando se utiliza surfatantes catiônicos do tipo alquilamônio os materiais obtidos podem consistem de uma fase hexagonal denominada MCM-41, uma fase cúbica conhecida como MCM-48 e uma fase lamelar instável ao tratamento térmico, chamada de MCM-50. Os projetos e sínteses de materiais orgânicos, inorgânicos e poliméricos com estruturas de poros controladas são importantes temas acadêmicos e industriais (GONZÁLES et al., 1997). As zeólitas, peneiras moleculares, argilas, carbonos porosos e polímeros são exemplos comuns de tais materiais. Um material poroso ideal deve apresentar as seguintes propriedades (SAYARI et al., 1997): a) estreita

distribuição de poros, "exigência crítica para que o mesmo seja aplicado em catálise seletiva de forma ou em separações de gases e misturas de líquidos baseados no tamanho molecular"; b) tamanhos de poros ajustáveis de modo a serem combinados com exigências de aplicação, além das propriedades mais comuns de substância química como: alta pureza, estabilidade térmica, hidrotérmica e mecânica; tamanho de partícula apropriado; área superficial e volume de poros alto, etc. Zeólitas e zeotipos, freqüentemente preenchem os requisitos acima e conseqüentemente, encontram aplicações importantes em adsorção e separação de gases (DYER et al., 1988), troca iônica (TOWNSEND et al., 1991) e catálise (HOLDERICH., 1991; SIE et al., 1994). Outras aplicações potenciais incluem a tecnologia de fabricação de intrazeólitas, tais como a encapsulação de clusters semicondutores, materiais avançados com excelentes propriedades eletrônicas e óticas (DAVIS et al., 1991; OZIN et al., 1989; SARDANOV et al., 1994; SCHULZ-EKLOFF, 1994; BEHRENS e STUCKY, 1993). As zeólitas são utilizadas para várias aplicações importantes onde se exige um sistema microporoso bem definido, porém o pequeno tamanho dos poros limita suas aplicações. Em vista disso, houve uma crescente demanda por materiais mesoporosos cristalinos devido as suas potenciais aplicações como: a) catalisadores em processos de hidrocrackeamento de óleos pesados e conversão catalítica de moléculas grandes; b) peneiras moleculares, c) suporte de moléculas volumosas para aplicação em materiais avançados. O sucesso dos cientistas do Grupo Mobil gerou um grande interesse entre químicos, engenheiros e cientistas de materiais, especialmente para aqueles que atuam na área de catálise. Durante os anos seguintes a essa descoberta, muitos estudos foram dedicados à síntese, caracterização, mecanismo de formação e potenciais aplicações de tais materiais. Pouco tempo depois dessa descoberta, Stucky e colaboradores (HUO et al., 1994^{a,b}; CIESLA et al., 1994) demonstraram que o método podia ser estendido para a síntese de materiais mesoestruturados, diferentes da sílica. No ano de 1998 Stucky e colaboradores desenvolveram trabalhos empregando uma nova abordagem de sínteses através do uso de novos agentes direcionadores de estruturas (moldes), ou seja, os surfatantes como poli(óxido de etileno), alquilenos

não iônicos e copolímeros bloco de poli(óxidos de alquilenos), esses surfatantes, são normalmente utilizados como emulsificantes, antiespumantes, tintas, espessantes, solventes, agentes de limpeza, lubrificantes, demolhantes, produtos para indústrias farmacêuticas, carbo e petroquímicas e para aplicações domésticas. Apresentam excelentes propriedades de estabilidade interfacial, são de baixo custo, atóxicos e biodegradáveis e podem ser reciclados. Para a síntese de materiais compósitos, os copolímeros bloco não iônicos fazem parte de uma interessante classe de agentes direcionadores de estrutura com características de auto-organização e conduzem a formação de estruturas cineticamente satisfatórias. Essa classe de moldes possui a vantagem de apresentar propriedades de organização facilmente ajustáveis, através da composição dos solventes, massa molecular ou arquitetura do copolímero. Também permitem o preparo de soluções que apresentam características estruturais amplas, além daquelas possíveis com surfatantes de baixo peso molecular. A nova família de estruturas de sílica mesoporosa altamente ordenada foi sintetizada através do uso de surfatantes oligoméricos de poli (óxidos de etileno) (PEO) alquilenos não iônicos e copolímeros bloco em meio ácido foram identificadas como estruturas cúbica (SBA-11), hexagonal 3D (SBA-12), hexagonal (SBA-15) e cúbica em forma de gaiola (SBA-16). (ZHAO et al., 1998^a e b), com tamanhos de poros na faixa de 5 a 30 nm, Essa mesoestruturas com alta ordenação apresenta paredes mais espessas e são hidrotermica e termicamente estáveis. Surfatantes desse tipo, copolímeros tribloco, também possibilitam a síntese de estruturas de óxidos metálicos com poros largos, tais como: TiO_2 , ZrO_2 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , Al_2O_3 , SiO_2 , SnO_2 , WO_3 , HfO_2 , e óxidos mistos SiAlO_3 , Al_2TiO_y , ZrTiO_y , SiTiO_y , ZrW_2O_y (YANG et al., 1999). Entre as estruturas apresentadas, as mesoporosas cúbicas 3D, tais como, MCM-48, SBA-1, SBA-16 apresentam vantagens quando comparadas com as estruturas mesoporosas hexagonais com canais unidimensionais. Entretanto estas estruturas são sintetizadas somente sob condições restritas. O SBA-16 calcinado, sintetizado com o copolímero tribloco (PEO-PPO-PEO), entre as estruturas de sílica cúbicas é aquele que apresenta um grande tamanho de poro (5,4 nm). Mas pode somente ser sintetizado com largos segmentos PEO

anfífilos de copolímeros bloco, tal como o F127 ($\text{EO}_{106}\text{PO}_{70}\text{EO}_{106}$) em uma estreita faixa de composição da reação. A pequena diferença de hidrofobicidade/hidrofobicidade entre os segmentos PEO e PPO à temperatura ambiente, pode ser uma das razões que limita o tamanho de poro. Em 2000 Yu e colaboradores em 2000, utilizando um copolímero tribloco com segmento PBO mais hidrofóbico, contido no copolímero tribloco PEO-PBO-PEO, como agente direcionador de estrutura produziu em condições ácidas, uma estrutura cúbica, altamente ordenada como gaiola, ultra hidrotermicamente estável com tamanho de poro de 12 nm denominada FDU-1. Esta nova estrutura pode ser de grande valor na eletroquímica, catálise e separação de grandes moléculas (YANG et al., 1999; YU et al., 2000 e 2001).

2.1. MECANISMOS DE FORMAÇÃO DAS SMOs

As várias propostas de modelos para esclarecer a formação de materiais mesoporosos, fornecendo base para o estabelecimento de várias rotas de síntese. Estes modelos inicialmente foram propostos a partir das soluções de surfatantes na orientação da formação das estruturas dos precursores inorgânicos solubilizados (LAWRENCE, 1994). Semelhantes às sínteses das zeólitas, moléculas orgânicas (surfatantes) funcionam como moldes para formar um material compósito orgânico-inorgânico ordenado. Através da calcinação o surfatante é removido, restando à estrutura porosa de silício. Ao contrário das zeólitas, os moldes não são moléculas orgânicas simples, isto é, esses surfatantes são moléculas grandes, compostos de uma calda longa hidrofóbica e um grupo cabeça hidrofílica em uma mesma molécula, que se auto-agrega de modo a minimizar o contato entre as pontas incompatíveis. A maneira como o precursor inorgânico interage com o surfatante torna-se um assunto no qual os modelos divergem quanto à formação e as classes de materiais mesoporosos. A família original de peneiras moleculares mesoporosas M41S foi sintetizada, de maneira geral, pela combinação de quantidades apropriadas de uma fonte de silício (TEOS), um surfatante (haleto de alquil trimetilamônio), uma base (TMAOH) e água. A mistura foi aquecida a temperaturas superiores a 100°C de 24 a 144 h,

resultando num precipitado. O produto obtido foi filtrado, lavado com água e seco ao ar. Em seguida, foi calcinado à 540°C sob atmosfera dinâmica de N₂/ar para eliminação do surfatante, obtendo assim o material mesoporoso.

Um mecanismo *templating* cristal líquido (LCT) foi proposto pelos pesquisadores da *Water* (KRESGE et al., 1992^a; BECK et al., 1992; KRESGE et al., 1992b), baseado na similaridade entre as agregações cristal-líquido de surfatantes (fases liotrópicas) e formação dos materiais da família M41S. As características comuns foram de mesoestruturas que dependiam do comprimento da cadeia do hidrocarboneto do grupo pertencente à cauda do surfatante (BECK et al., 1994), da variação da concentração do molde, da temperatura e influência dos agentes dilatadores orgânicos. Num sistema binário simples de água-surfatante, as moléculas do surfatante se auto-organizam de acordo com o aumento da concentração, conforme é mostrado na Figura 2.1.

Figura 2.1. Dois caminhos mecanísticos possíveis de formação do MCM-41(Beck et al, 1992).

Em baixas concentrações elas existem energeticamente como monomoléculas. Com o aumento da concentração, se agregam umas as outras para formarem micelas, diminuindo a entropia do sistema. A concentração limite em que agregados de moléculas formam micelas isotrópicas é chamada de concentração micelar crítica (CMC). Prosseguindo com o aumento da concentração, surgem arranjos hexagonais que produzem as fases hexagonais. A

etapa seguinte do processo é denominada de coalescência do adjacente, onde cilindros paralelos produzem a fase lamelar. A fase cúbica consiste de cadeias entrelaçadas de agregados em forma de cilindros.

Para o MCM-41 (que tem estrutura hexagonal), como o material representativo da família M41S, dois caminhos mecanísticos (Figura 2.2) foram propostos pelos pesquisadores da Móbil (KRESGE et al., 1992^a; BECK et al., 1992; KRESGE et al., 1992^b).

Figura 2.2. Mecanismo *Templating* cooperativo (FIROUZI et al., 1995).

O primeiro é aquele em que as moléculas do surfatante sofrem uma auto-agregação formando a fase cristal-líquido atuando como molde. As espécies silicatos adicionados polimerizam formando uma camada rígida ao redor das partes hidrofílicas dos agregados surfatantes. No segundo caminho proposto, as espécies silicato adicionadas à mistura de reação, influenciam a ordenação das micelas isotrópicas e desenvolvem uma função mais ativa em direcionar a

formação da mesofase orgânica-inorgânica através do balanço das cargas com os íons surfatantes, como por exemplo, na formação da fase hexagonal.

Essas propostas mecanísticas surgiram a partir da impressionante semelhança entre a morfologia dos silicatos da família M41S e as conhecidas fases cristal-líquido de surfatantes de cadeia longa em soluções aquosas. Além disso, o bem sucedido uso de dilatadores orgânicos que permitem produzir estruturas com poros mais largos, também, é indicativo da ocorrência de uma química micelar. Estudos posteriores desenvolvidos pelo mesmo grupo (BECK et al., 1994; VARTULLI et al., 1994^a e b) e outros (HUO et al., 1994; CHENG et al., 1995) forneceram amplas evidências que não é necessária a pré existência da fase cristal-líquido para a formação dos silicatos M41S.

Algumas das razões são: i) é possível fazer qualquer uma das três fases previamente mencionadas, variando apenas as quantidades da fonte de sílica, sem alterar mais nada; ii) materiais mesoporosos podem ser feitos na presença de concentrações de surfatantes bem abaixo da concentração necessária para formar a fase cristal-líquido, e mesmo abaixo da concentração micelar crítica; iii) Silicatos MCM-41 podem ser sintetizados na presença de surfatantes de cadeias curtas, tal como $C_{12}H_{25}N(CH_3)_3OH$, que não forma cilindros micelares em água; iv) os silicatos MCM-41 e MCM-48 podem ser formados a temperaturas acima de 70°C onde os cilindros micelares não são estáveis. Uma das contribuições mais importantes para a elucidação do mecanismo de formação dos silicatos mesoporosos modelados por surfatantes foi dada por Stucky e col. (HUO et al., 1994; CIESLA et al., 1994; MONNIER et al., 1993; FIROUZI et al., 1995; FIROUZE et al., 1997). Eles propuseram o chamado mecanismo *Templating* cooperativo.

Esquemáticamente mostrado na Figura 2.3, usando um surfatante catiônico (S^+) sob condições onde as espécies inorgânicas são de natureza aniônica (I^-). Antes da adição do silicato, o surfatante apresenta um equilíbrio entre as micelas esféricas ou cilíndricas e as moléculas simples.

Quando se adiciona a fonte de sílica, as espécies de silicatos multicarregadas deslocam os contra íons dos surfatantes para a formação de pares iônicos orgânico-inorgânicos que inicialmente se auto-organizam dentro de uma mesofase silicatrópica seguida pelo *cross-linking* da sílica. A natureza da mesofase é controlada pela interação multidentada via empacotamento denso da interface.

Figura 2.3. Mecanismo *Templating* neutro (TANNEV et al., 1995b).

Além disso, um processo de organização cooperativa não é limitado aos pares iônicos formados entre surfatantes catiônicos (S^+) e as espécies inorgânicas aniônicas (I^-), mas pode ser generalizada para incluir outros três caminhos (YANG et al., 1999; YU et al., 2000). O caminho S^-I^+ envolve a organização de uma espécie inorgânica catiônica e um surfatante aniônico.

Além desses mecanismos baseados em interações eletrostáticas, Pinnavaia et al. (TANNEV et al., 1995^a e b; TANNEV et al., 1996; BAGSHAW et

al.,1995) introduziram os mecanismos de *templating* neutro (S^0I^0) e não iônica (N^0I^0) para preparar silicatos com mesoporos cilíndricos denominados HMS e MSU, respectivamente.

No primeiro caso, eles mostraram que sílicas mesoporosas podiam ser preparadas a partir de um grupo cabeça de uma alquilamina (S^0) e TEOS hidroxilado (I^0). Como pode ser visto na Figura 2.4 a espécie neutra formada pela hidrólise parcial do TEOS interage com o grupo cabeça do surfatante via ligação de hidrogênio.

O complexo orgânico-inorgânico obtido pode ser considerado como uma espécie anfifílica com um grupo cabeça volumoso. A ocorrência de um grupo cabeça volumoso aumenta a probabilidade para a formação de micelas similares a cilindros com uma tendência natural de se auto-organizar a partir de um empacotamento hexagonal. Isto é, seguido pela condensação de grupos silanóis e formação de paredes rígidas de sílica.

Porém, os materiais obtidos apresentaram falta de ordenação dos poros de longo alcance e tinham uma quantidade de microporosidade interpartículas mais alta, por causa da ausência dos efeitos de longo alcance das interações eletrostáticas, que controlariam o empacotamento dos cilindros micelares. Esta rota de síntese *Templating* neutra produziu silicatos mesoporosos com paredes mais espessas e estabilidade térmica mais alta comparada aos silicatos derivados da rota LCT (NEWALKAR et al.,2001).

A estruturação do silicato na mesofase resultante era eletricamente neutra, de modo que os surfatantes podiam ser removidos por extração com solvente.

A proposta de Vartuli e colaboradores em 1998 se deu através do conceito de “*supramolecular templating*” com agregados moleculares dos surfatantes proposta como uma chave mecanística nas etapas de formação destes materiais.

Estas etapas propostas foram divididas em três caminhos mecanísticos para formar o MCM-41 (Figura 2.4). O primeiro fala do empilhamento dos cilindros micelares, o segundo sobre a formação de um intermediário micelar e o terceiro da formação da bicamacada de silicato (VARTULI et al., 1999).

Figura 2.4. Os três caminhos mecanísticos propostos para formação do MCM-41(VARTULI et al.,1998).

Na outra rota de síntese, por ligação de hidrogênio, eles usaram copolímeros bloco com grupo cabeça de poli (óxido de etileno). Devido ao comprimento do grupo cabeça e do grupo cauda, poder-se-ia ajustar poros tão grandes quanto 5,4 nm, sem a necessidade da utilização de agentes dilatadores.

Stuck e colaboradores (HUO et al.,1996; ZHAO et al.,1998; SCHMIDT-WINKEL et al.,1999) a partir da rota de síntese *template* sintetizaram estruturas mesoporosas usando copolímeros bloco em meio fortemente ácido. Na solubilização de copolímeros bloco em meio aquoso ocorre a associação de moléculas de água com os agrupamentos óxido de alquilenos via ligação de hidrogênio (curto alcance), porém em meio fortemente ácido os íons H^+ , ao invés da água, estão associados aos átomos de oxigênio do alquilenos, e assim aumentam as interações eletrostáticas de longo alcance para o processo de co-agregação.

Como esses materiais são agregados sob condições fortemente ácidas, ocorrem interações, mediadas pelo contra-íon, do tipo $(\text{N}^0\text{H}^+)(\text{X}^-\text{I}^+)$, onde X^- é o contra íon (Cl^-) e I^+ é o ácido silícico protonado, derivado de um reagente alcoóxido de silício. Quando o molde é trocado, as interações entre o surfatante (S) e o componente inorgânico (I) são modificadas (S^+I^- , $\text{S}^+\text{X}^-\text{I}^+$, S^0I^0 , S^-I^+); as propriedades dos materiais resultantes são afetadas, tais como a química da parede do poro, concentração de silanol na superfície, estabilidade térmica e hidrotérmica e tamanho do poro. As investigações meticolosas sobre os mecanismos de síntese do conjunto destes materiais tornaram possíveis a partir da avaliação de fatores e condições experimentais, como; temperatura, pH, precursores, aditivos, surfatantes e concentração dos reagentes. Certamente esses fatores e condições experimentais, afetam a química de interface na mistura de reação e, portanto a natureza físico-química dos produtos. Muitos mecanismos de síntese foram propostos a partir de um grande número de técnicas de caracterização e várias rotas de sínteses. (KRESGE^{A,B} et al., 1992; BECK et al., 1992; BEHRENS e STUCKY, 1993; CIESLA et al., 1994; TANNEV et al., 1995^{A,B}; VARTULI et al. 1998).

2.2. SÍNTESE DE MATERIAIS MESOPOROSOS ASSISTIDOS POR MICROONDAS

2.2.1. MICROONDAS

Microondas são radiações eletromagnéticas, com um λ na faixa de 1 mm até 1 m e ν na faixa de 0,3 até 300 GHz. A maior parte do espectro das microondas é usada para propósitos de comunicação e somente uma estreita faixa deste, entre 900 MHz e 2,45 GHz é aplicada para aquecimento (RAO et al., 1999). As microondas são produzidas por magnétrons, que são constituídos principalmente por diodos termiônicos com os cátodos aquecidos atuando como fonte de elétrons (MEEK et al., 1987). O efeito do aquecimento por radiação microondas ocorre através de processos de perda dielétrica (MINGOS e BAGHURST, 1991).

A interação dos materiais dielétricos com as microondas leva ao que, geralmente, é descrito como aquecimento dielétrico (GABRIEL et al., 1998). Dipolos elétricos presentes em tais materiais respondem pelo campo elétrico aplicado por microondas. A reorientação dinâmica dos dipolos no campo alternado aplicado é significativa para o aquecimento por microondas. Nos líquidos nos quais a rotação dos dipolos ocorre livremente, a frequência rotacional dos dipolos determina a dissipação da energia originária do campo aplicado (RAO et al., 1999). O dielétrico torna-se polarizado e também se carrega no meio alvo, podendo migrar, conduzindo aos resultados tão esperados. Um efeito do aquecimento surge como um retardamento da fase causada pela incapacidade de se induzir mudanças seguidas de reversões rápidas do campo elétrico e também em regiões que podem ocorrer condução, geração de calor pela resistência ôhmica.

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

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

2.2.2. SÍNTESE DE SMOs EM FORNO DE MICROONDAS

A sílica mesoporosa da família M41S (MCM-41) foi sintetizada em uma temperatura considerada ótima de 150°C pelo tempo de 1 h e o material obtido apresentou boa estabilidade térmica. O benefício atribuído ao efeito do aquecimento por microondas foi o da aceleração da reação de condensação da estrutura do silicato (WU e BEIN, 1996).

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

Yao e colaboradores encapsularam fluoresceína dentro da peneira molecular mesoporosa MCM-41 pelo método de sol-gel sob radiação de microondas e obtiveram um material com um espectro de fluorescência que teve seu tempo de vida ampliado. Foram investigadas, a falta de agregação a altas concentrações e os efeitos da interação entre o hospede-hospedeiro (YAO et al., 2001).

Newalkar e colaboradores em 2001 realizaram pesquisas em sínteses assistidas por microondas na estrutura do SBA-15 fazendo-se o controle da interconexão microporosa pela adição de NaCl (NEWALKAR et al., 2000) e sínteses assistidas por microondas de SBA-15 com Zr e Ti substituídos, obtendo-se estruturas mesoporosas de boa qualidade em curtos períodos de tempo na temperatura de 100°C (NEWALKAR^{A,B} et al., 2001).

Síntese da sílica mesoporosa estável hidrotérmicamente livre de microporos, onde utilizou a mistura de precursores (silicato de sódio e TEOS) na

presença do etanol como co-solvente, pequena quantidade de NaCl sob condições hidrotérmica-microondas a 100°C por 120 minutos. (NEWALKAR et al., 2002).

Em 2003 foi desenvolvida um novo material o PSU-1 onde foi utilizada a mistura de dois moldes distintos, sendo um surfatante catiônico e o outro um copolímero tribloco neutro. A síntese foi realizada diretamente em um forno de microondas obtendo um material com boas propriedades texturais em poucos minutos (NEWALKAR et al., 2003).

A síntese da sílica mesoporosa ordenada cúbica como gaiola assistida por microondas em tempos de 15, 30, 45 e 60 minutos na temperatura de 100°C foi realizada em 2004, o material isolado apresentou excelentes propriedades texturais (FANTINI et al. 2004; SILVA, 2004). Silva e colaboradores em 2005 sintetizaram em forno de microondas uma sílica mesoporosa cúbica como gaiola 3D pura e incorporada com ácido húmico para comparação da capacidade de adsorção de íons cádmio. As sílicas FDU-1 incorporadas com ácido húmico apresentaram propriedades estruturais compatíveis à sílica FDU-1 pura, também submetida ao processo de extração do molde por solvente (Silva et al., 2005).

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

Em 2006 surgiram mais dois trabalhos de síntese de SMOs assistidos por microondas, um deles revisou muitos estudos a respeito das sínteses de óxidos nanoporosos e analisou artigos que explicavam diferenças nas reações assistidas por microondas (TOMPSETT et al., 2006). O segundo trabalho abordou a síntese em forno de microondas a 235 °C durante 50 min. do Engelhard titanossilicato (ETS-4) pela deposição por pulsos “Lazer” e tratamento em forno de microondas

para a preparação de filmes finos depositados em substrato de alumina (COUTINHO et al., 2006).

Além disso, cientistas têm conseguido sintetizar filmes finos (YANG et al., 1996), esferas (STEIN, 2001), fibras (HUO et al., 1997) e materiais monolíticos (KIM et al., 2006) de sílica mesoporosa, utilizando técnicas sol-gel e química das emulsões (VELEV et al., 1997; SCHSCHT et al., 1996; OGAWA et al., 1996).

2.3. SÍNTESE DE MATERIAIS MESOPOROSOS ORDENADOS

Em trabalhos recentes tem-se descrito a utilização de fontes de sílica de baixo custo, tal como o silicato de sódio (KIM e STUCKY, 2000; MATOS et al., 2002), para obtenção de estruturas cúbicas altamente ordenadas, ajuste dos tamanhos de poros por tratamento térmico (KRUK et al., 2002) e a melhor definição quanto à estrutura da sílica mesoporosa ordenada como gaiola FDU-1. Este material, inicialmente foi caracterizado como uma estrutura cúbica Im3m (YU et al., 2000; YU et al., 2001) e depois através de técnicas mais apuradas, foi caracterizada como estrutura cúbica Fm3m (MATOS et al., 2003). Pesquisas de adsorção de argônio e N₂ foram feitas utilizando MCM-41 e FDU-1, onde comparando as isotermas de adsorção de Ar a 77, 87 K e isotermas de adsorção de N₂ a 77 K, verificaram que a isoterma de dessorção de Ar é bastante apropriada na obtenção de informações que conduz a determinação dos gráficos de distribuição de tamanho de poros (PSD). Porém nas demais isotermas os dados obtidos são adequados em diferentes gases diferentes temperaturas (77 e 87K) no mesmo gás (JARONIEC e KRUK, 2003). Ainda no ano de 2003 foi feito um estudo onde os pesquisadores utilizaram isotermas de adsorção de argônio como ferramenta para elucidar a conectividade em materiais ordenados com mesoporos como gaiola, o autor explica que a utilização do argônio fornece informações que não podem ser obtidas com a isoterma de adsorção de N₂ a 77K. O método discutido é baseado no fenômeno de bloqueio do poro na dessorção. A natureza deste fenômeno é que a evaporação capilar que ocorre para um poro em particular é retardada até que qualquer outro poro desenvolva um acesso para os gases ao redor por um caminho pelos poros semi preenchidos. A isoterma de

adsorção de argônio a 77 K, essa histerese é observada para uma ampla faixa de tamanho de poros, nos poros cilíndricos ela é mais ampla do que a isoterma de N₂, é freqüentemente superior na elucidação da conectividade, permitindo um exame detalhado no tamanho da entrada do poro abaixo de ~4 nm (comparado aos ~5 nm no caso da isoterma de N₂ a 77 K), conforme estimado quando utilizamos sílicas ordenadas com mesoporos cilíndricos. O mérito do uso da isoterma de Ar foi demonstrado para a sílica FDU-1. (KRUK e JARONIEC, 2003).

Estudos utilizando isotermas de adsorção de Ar e N₂ em sílicas FDU-1 mudando a conectividade de grandes mesoporos ordenados como gaiola durante o tratamento hidrotérmico. Neste artigo as isotermas de dessorção de Ar foram superiores na obtenção de dados sobre a conexão dos poros nas amostras de FDU-1 exceto para aquelas sílicas obtidas em longos períodos de tempo e altas temperaturas onde os autores obtiveram amostras com conectividade e volume de poros muito maiores que não puderam ser medidos. Foi observado que para amostras que apresentam poros numa faixa de ~ 15 – 20 nm a isoterma de adsorção de N₂ é melhor do que para amostras que apresentam faixas de tamanho de poros de 100 a 200 nm. É tão boa ou melhor que o método para avaliar a conexão dos poros pela isoterma de dessorção de Ar (KRUK et al., 2004).

As sílicas mesoporosas cúbicas ordenadas como gaiolas possuem uma extraordinária estabilidade térmica e hidrotérmica quando comparada com as outras SMOs. Após estudos em água em ebulição por períodos de tempo que variaram de 3h até 32 dias e por calcinações a temperaturas de 800 – 1000 °C exibiram estas propriedades.

A sílica FDU-1 submetida à imersão em água e sob aquecimento à ebulição continua apresentando mesoporos uniformes mesmo após 32 dias, indicando que ela é de 1 a 2 ordens de grandeza maior do que as outras SMOs mais estáveis. Esta excepcional estabilidade é atribuída a sua grande espessura de parede de poro e sua natureza tridimensional continua da sua parede grossa. Quando a amostra de sílica FDU-1 foi submetida a calcinação a temperatura de 1000 °C

ocorreu uma diminuição de até 70% do volume dos mesoporos primários em um tempo relativamente curto de 30h (KRUK et al., 2004).

Utilizou-se a teoria de Derjaguin-Broekhoff de Boer (DBdB) aprimorada, usada normalmente para condensação e evaporação capilar de N_2 em cavidades esféricas com o objetivo de analisar o tamanho de poros das sílicas mesoporosas ordenadas cúbicas como gaiolas. A proposta dos autores melhorou a teoria DBdB para ser usada como ferramenta na caracterização das estruturas internas das sílicas mesoporosas e materiais relacionados. (KOWALCZYK et al., 2005).

Nowac e Jaroniec estudaram a síntese da peneira molecular mesoporosa cúbica 3D FDU-1 contendo Nb e avaliaram a dependência da fonte de Nb para as propriedades estruturais e texturais pelas diferentes espécies de Nb incorporados às paredes da sílica FDU-1, verificaram que as amostras obtidas apresentaram a estrutura cúbica $Fm\bar{3}m$ típica do material sílica FDU-1. (NOWAK e JARONIEC, 2005).

A síntese da sílica FDU-1 na presença de NaCl onde se controlou a distribuição de tamanho de poros e da entrada dos poros obtendo-se materiais com grandes mesoporos como gaiolas, uniformes na faixa de ~9.5 até 14.5 nm e com o diâmetro da entrada dos mesoporos com tamanhos na faixa de (<4 nm até 8 nm) este design estrutural da sílica FDU-1 foi conseguido pelos autores a partir do simples ajuste de tempo e temperatura na presença de sais inorgânicos, neste caso o NaCl (KRUK et al., 2005).

Outro artigo discute síntese de sílica FDU-1 dobrando a quantidade de molde, cloreto de sódio e diminuindo a concentração de ácido clorídrico obtiveram amostras de FDU-1 em menor tempo (GRUDZIEN e JARONIEC, 2005). Estudos da estabilidade térmica do FDU-1 demonstraram que a integridade estrutural é mantida mesmo após a amostra ser submetida por um período de 5 h a temperaturas entre 950 – 1000 °C, os estudos de adsorção de N_2 confirmaram que a estrutura se manteve. O diâmetro dos mesoporos diminui com o aumento da temperatura (CELER et al., 2005).

A sílica mesoporosa cúbica ordenada com gaiola 3D FDU-1 foi utilizada como molde na síntese de carbono mesoporoso e a poliacrilamida como precursor

de carbono. Estes materiais apresentaram alto volume de poro total ($1.5 - 1.8 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$), baixa microporosidade, baixa mesoporosidade secundária, e grandes diâmetros de poro (8 – 12 nm) e estruturas semi grafiticas (KRUK et al., 2005).

O efeito da razão molde/TEOS na formação da sílica mesoporosa ordenada cúbica como gaiola 3D foi estudado mostrando que a variação da mistura de reação variou de 0.0037 até 0.0148. Estudos utilizando-se das técnicas de caracterização de SAXRD, isoterma de adsorção-dessorção de Ar e termogravimetria de alta resolução indicaram a concentração ótima em torno de 0.0074 (GRUDZIEN et al., 2006)

Os materiais mesoporosos ordenados, como por exemplo o MCM-41 foi testado inicialmente em catálises ácidas (PU et al., 1997), entretanto, independente da quantidade de Al na estrutura dos materiais mesoporosos, estes apresentavam somente uma fraca acidez quando comparada a aluminossilicatos amorfos. Portanto, eles somente são promissores em reações que não requerem uma acidez muito forte. Para melhorar o potencial catalítico, vários íons metálicos têm sido incorporados como por exemplo: titânio (KOYANO e TATSUMI, 1997), zircônio (TUEL et al., 1996), vanádio (CHAO et al., 1997), ferro (ECHCHAHED et al., 1997), cobalto (JENTYS et al., 1996), boro (SAYARI et al., 1995), estanho (CHAUDHARI et al., 1999) e platina (JUNGES et al., 1995). Outro método utilizado é o da substituição por *grafting* com agentes sililantes metálicos dentro sílica mesoporosa. São usados diferentes métodos, para a encapsulação de enzimas (DIAZ et al., 1996) na estrutura mesoporosa, demonstrando uma clara relação com o tamanho da enzima, sugerindo que os mesoporos participam do processo de imobilização.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1.1. MATERIAIS

Os materiais empregados e as respectivas procedências estão listados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1. Relação dos equipamentos e reagentes utilizados neste projeto e sua procedência de fabricação ou forma de obtenção.

REAGENTES	PROCEDÊNCIA
Copolímero Tribloco (EO) ₃₉ (BO) ₄₇ (EO) ₃₉ (B50-6600) M = 6800	Dow Chemicals Co
Copolímero Tribloco Vorassurf 509 [®] Fórmula não fornecida M = 6800	Dow Chemicals Co
HCl 36%	Merck
Tetraetil Ortossilicato (TEOS) 98%	Aldrich
3-aminopropiltrietoxissilano – (APTES)	Aldrich
Dibenzoilmetanoato de Európio – [Eu(dbm) ₃]	Gao et al., 2003
Óxido de Trifenilfosfina – (TPPO)	Aldrich
Ácido Picrico	Merck
L-leucina 98%	Sigma
Etanol 99%	Merck
Acetona	Merck
Éter de Petróleo	Merck
Clorofórmio	Merck
N,N Dimetilformamida (DMA)	Aldrich

continuação da Tabela 3.1

Sal de sódio de ácido Húmico	Aldrich
NaOH	Merck
NaHCO ₃	Merck
Trimetil benzeno (mesitileno).	Aldrich
Glicose oxidase com baixa concentração em catalase Cód G-0543/50.000 u.	Aldrich
Reator de vidro capacidade para 150 mL com conexões para banhos termostáticos.	Amitel
Banho Termostático da marca Láctea com faixa de trabalho de -20 até 120 °C	Láctea
Solução de luminol 4,5 mmol L ⁻¹ em meio tamponado com K ₂ CO ₃ pH=10,5	Aldrich/Merk
Peróxido de Hidrogênio 30%	Merck
Solução de K ₄ [Fe(CN) ₆] 25 mmol L ⁻¹	Merck
Peróxido de Hidrogênio 30%	Merck
Agitador mecânico	Fisatrom, modelo 713
Haste para agitação de vidro	Confeccionado no IQ/USP
Base de aquecimento e agitação magnética	Fisatrom, modelo 752
Bomba peristáltica	Ismatec IPC 8
Sistema de injeção em Fluxo (FIA)	Bergamin Fº, H. e Boaventura, F.R., 1993
Espectrofotômetro monocanal	Marca Fento, mod. 422
Barra de agitação magnética	Amitel
Copo Becker de 250 mL	Pirex
Bastão de Vidro	Pirex
Termômetro digital	Sunbean
Funil de Buchner com 70 mm de Ø da placa.	Chiarotti

continuação da Tabela 3.1

Kitassato de 2000 mL	Pirex
Trompa de vácuo	Alpax
Forno de Microondas, <i>Microwave irradiation was performed using a Microsynth Labstation for Microwave Assisted Synthesis</i>	Milestone Inc.
Forno de Microondas com cavidade	Mod. Multiwave 3000 da Anton Parr.
Forno Tubular, faixa de trabalho de 25 até 1200 °C e rampas de aquecimento de 1 a 30 °C min ⁻¹ .	EDG
Sistema de extração Soxhlet	Amitel
Cartucho médio para extratores Soxhlet	Millipore

3.2. MÉTODOS DE SÍNTESE

3.2.1. SÍNTESE E MODIFICAÇÃO DA SUPEFÍCIE DA SILICA MESOPOROSA ORDENADA (SMO) COM 3-AMINOPROPILTRIETOXISILANO (APTES).

As amostras de sílica mesoporosa ordenada do tipo FDU-1 foram sintetizadas usando o copolímero tribloco (EO)₃₉(BO)₄₇(EO)₃₉ [B50-6600] como agente direcionador de estrutura em meio ácido. Em uma típica síntese (Yu et al., 2000), 2 g do copolímero B50-6600 foram dissolvidos em 120 g de uma solução de ácido clorídrico 2M sob agitação mecânica e magnética. Após completa dissolução, foram adicionados 8,32 g de TEOS sob vigorosa agitação. A agitação mecânica e magnética foi mantida por um período de 24 h, durante esse período ocorreu o processo de polimerização e precipitação da sílica. O sólido obtido foi transferido para um recipiente fechado de Teflon[®] de média pressão para microondas e levado para um forno de microondas por um período de 60 min. O produto foi isolado por filtração, lavado várias vezes com água destilada e secado

à temperatura ambiente. O sólido resultante foi levado a um forno tubular e calcinado em atmosfera dinâmica de N_2 com uma vazão de $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e razão de aquecimento de $2^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ até 540°C , mantido em isoterma por 2 h, a atmosfera foi mudada para ar com vazão de $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e mantida por mais 4h. O material calcinado foi resfriado até a temperatura ambiente, acondicionado e levado para um dessecador contendo sílica gel. A modificação da sílica mesoporosa ordenada foi executada de acordo com o seguinte método: Foi adicionado 2,4 mL de 3-aminopropiltietoxisilano (APTES) para 1g de sílica FDU-1 em meio de clorofórmio; a mistura foi agitada por 24 h a temperatura ambiente. O produto resultante foi filtrado, lavado com clorofórmio e secado em estufa a 60°C , resfriado e levado a um dessecador contendo sílica gel.

3.2.2. SÍNTESE DOS COMPLEXOS DE EURÓPIO

Para a síntese do complexo $[\text{Eu}(\text{dbm})_3\cdot\text{TPPO}]$, foi utilizada uma solução de clorofórmio de Dibenzoilmetanoato de Európio $[\text{Eu}(\text{dbm})_3]$ e Óxido de Trifenilfosfina (TPPO) na razão molar de 1:1 sob refluxo agitação por 6h. Após evaporação do solvente, o produto foi recristalizado por acetona/éter de petróleo e secado sob pressão reduzida. O complexo de picrato de Európio com L-leucina, $[\text{Eu}(\text{pic})_3\cdot 2\text{Leu}\cdot 5\text{H}_2\text{O}]$, foi preparado na razão molar de 1:2 (sal:ligante). A L-leucina foi dissolvida em uma solução etanólica (50%), aquecida a 60°C e foi adicionado o picrato de európio (sólido); esta mistura (sal e ligante) foi agitada a temperatura ambiente por muitos dias até ser observada a total precipitação após aproximadamente duas semanas. O precipitado formado foi filtrado e depois secado sob um dessecador contendo sílica gel sob pressão reduzida.

3.2.3. MÉTODO DE ENCAPSULAÇÃO DOS COMPLEXOS DE Eu ÀS SÍLCAS MESOPOROSAS ORDENADAS

O complexo $[\text{Eu}(\text{dbm})_3\cdot\text{TPPO}]$ e $[\text{Eu}(\text{pic})_3\cdot 2\text{Leu}\cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ foram incorporados dentro dos mesoporos da sílica em uma razão molar de 7.4% e 7.8% para cada complexo (1% do íon Európio) para 92.6% e 92.2% de FDU-1 puro e modificado com APTES, respectivamente. Os complexos de terras raras foram dissolvidos em

N,N-dimetilformamida (DMF) e adicionados a uma suspensão de sílica mesoporosa FDU-1 em clorofórmio. A mistura foi agitada a temperatura ambiente por 48 h, o produto resultante foi filtrado, lavado com clorofórmio e secado sob pressão reduzida em um dessecador contendo CaCl_2 . As amostras foram denominadas conforme segue: FDU-1 pura: F, FDU-1 modificada com APTES: FA, para as amostras incorporadas com os complexos $[\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{TPPO}]$ e $[\text{Eu}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Leu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ em F e FA serão denominadas FeuD e FAEuD; FeuP e FAEuP, respectivamente.

3.2.4. PREPARAÇÃO DO ÁCIDO HÚMICO

Foram dissolvidas 15 g de sal de sódio de ácido húmico em 100 mL de uma solução de NaOH 0,1 M sob atmosfera de N_2 . Após 15 minutos 1000 g da suspensão foi centrifugada por 30 minutos e a fase sobrenadante foi acidificada com uma solução de HCl 6 M até pH 1,0. A suspensão foi centrifugada e o precipitado de AH foi lavado quatro vezes com água deionizada para a remoção do excesso de sal. Finalmente, a fase sólida composta por AH foi novamente colocada em suspensão em 250 mL da água deionizada. A concentração do AH nesta suspensão conservada em estoque foi de $28,0 \pm 0,6 \text{ g L}^{-1}$ (base cinza livre), determinados através do peso seco de 1,00 mL de material. O teor de cinzas era de $(8,0 \pm 0,5)\%$, para uma amostra de ácido húmico seco que apresentou uma composição elementar de: $(49,7 \pm 0,1)\%$ de C, $(4,3 \pm 0,1)\%$ de H e $(0,65 \pm 0,02)\%$ de N, determinados usando o equipamento de ELEMENTAL ANALISER da marca Perkin Elmer (modelo 2400). Para facilitar a manipulação da suspensão do AH, e sua posterior incorporação em FDU-1, o pH de uma alíquota de 25,00 mL foi ajustado para 7,5 usando 1,0 mol de solução de NaHCO_3 0,1 M, seguida pela diluição a 50,00 mL, resultando uma concentração do AH de $14,0 \text{ g L}^{-1}$.

3.2.5. SÍNTESE DE FDU-1 E FDU-1/ AH_x

A síntese da sílica mesoporosa ordenada do tipo FDU-1 foi conduzida utilizando a mesma composição molar do gel reportada por (Yu et al.;2000 e 2001): 1 TEOS: 0.00735 B50-6600:6 HCl:155 H₂O. Onde para as amostras de FDU-1/Ahx foram utilizadas porções médias de 1, 1.5 e 2.0 mMol de AH para cada material sintetizado.

De maneira geral, numa síntese (Yu et al., 2000 e 2001), 2 g do copolímero B50-6600 foram dissolvidos em 120 g de uma solução de HCl 2M sob agitação mecânica e magnética. Após dissolução completa, foram adicionados 8,32 g de TEOS para o material puro; na seqüência para as sínteses dos materiais híbridos, além da adição do TEOS foram adicionados também 22.8; 34.3 e 45.7 mL de uma solução de AH 14 g L⁻¹, respectivamente e deixados sob vigorosa agitação por um período de 24 h. A precipitação foi observada de 30-40 minutos após a adição do TEOS e da solução de AH. A mistura obtida foi transferida para um frasco de TEFLON® de media pressão e aquecida sob pressão autógena por 120 min. à 100°C em um forno de microondas.

O tratamento por microondas utilizado para esta síntese foi feito em um forno *Microsynth Labstation for Microwave assisted Synthesis* (Milestone Inc). Finalmente, o precipitado foi filtrado, lavado com uma solução de 2 mol.L⁻¹ HCl e secado a temperatura ambiente. O molde para 1 g de material obtido foi removido por extração em solvente em extrator de *soxhlet*, aquecendo até a temperatura de ebulição e mantendo por 12 h utilizando etanol, obtendo assim FDU-1/AH e FDU-1. As amostras foram denominadas: O material puro foi denominado FDU-1, Os materiais incorporados com AH foram chamados de FDU-1/Ahx (onde x = 10, 15 e 20 que representa a concentração inicial do gel de síntese com AH, respectivamente, 1; 1,5 e 2 mMol).

3.2.6. PROCEDIMENTO DE SÍNTESE PARA A SÍLICA FDU-1 CALCINADA COM POROS EXPANDIDOS (CPE)

A amostra de sílica mesoporosa cúbica altamente ordenada como gaiola tipo FDU-1 foi sintetizada usando o copolímero tribloco $(EO)_{39}(BO)_{47}(EO)_{39}$ [B50-6600] como molde em meio ácido. Em uma síntese típica (Yu et al.; 2000 e 2001), 2 g do copolímero B50-6600 foram dissolvidos em 120 g de uma solução de HCl 2 M sob agitação mecânica e magnética. Após completa dissolução, foi adicionado 60 μ L de trimetil-benzeno (mesitileno), o que equivale a quantidade em volume na proporção molar (1:1) do agente dilatador de poros. Em seguida foram adicionados 8,32 g de TEOS sob vigorosa agitação mecânica e magnética por 24 h. Durante esse período ocorreu o processo de polimerização e precipitação da sílica. O sólido obtido foi transferido para um frasco de Teflon[®] e levado para uma estufa à 100°C por 24 h (Yu et al., 2000 e 2001). O produto sólido obtido foi isolado por filtração, lavado por 3 vezes com água destilada e secado a temperatura ambiente. O material resultante foi levado em um forno tubular e calcinado em atmosfera dinâmica de N₂ com uma vazão de 100 mL.min⁻¹ e razão de aquecimento de 2 °C.min⁻¹ até 540°C e foi mantido em isoterma por 2 h, na sequência, a atmosfera foi mudada para ar com vazão de 100 mL.min⁻¹ e mantida por mais 4 h. O material calcinado foi resfriado até temperatura ambiente, acondicionado em frasco de vidro e levado para um dessecador contendo sílica gel.

3.2.7. IMOBILIZAÇÃO DA ENZIMA GLICOSE OXIDASE (GOX) EM SÍLICA FDU-1 (CPE)

Suspenderam-se 100 mg da sílica mesoporosa em tampão acetato 0,1 mol L⁻¹ de com pH 4,5 e a seguir foi adicionada 100 u de Gox em um reator acoplado a um sistema de refrigeração, sendo que a enzima foi adicionada quando a suspensão estava a uma temperatura de 4 °C e mantida sob agitação magnética por 12 h. Ao final deste período a suspensão foi filtrada em sistema Millipore com uma membrana de 0,45 μ m. A solução sobrenadante foi coletada em um tubo de

fundo chato alojado em kitassato e, em seguida, mantido sob refrigeração (DÍAZ et al., 1996).

3.2.8. SÍNTESE DAS AMOSTRAS TS-1/FDU-1

Na preparação da zeólita as soluções precursoras com unidades de estrutura primária da zeólita TS-1 foram preparadas pela adição de 30 mL de uma solução de hidróxido de tetrapropil amônio [TPAOH] (25%) com 60 mL de H₂O, seguida por 1.5 mL de butóxido de titânio [Ti(OC₄H₉)₄] e 28 mL de TEOS sobre vigorosa agitação. A mistura é então transferida para um frasco de Teflon de média pressão e levada para uma estufa a 45 °C sob agitação magnética por um período de 4 dias, obtendo-se no final uma solução límpida de (TiO₂/SiO₂/TPAOH/C₂H₅/H₂O, onde a composição molar da mistura foi: 1.0/30/8/120/1500). As amostras de titanossílicato mesoporoso ordenado do tipo TS-1/FDU-1, foram sintetizadas usando o copolímero tribloco Vorasurf 504[®] como agente direcionador de estrutura em meio ácido. Para essa síntese, 2 g do copolímero tribloco Vorasurf 504[®], foram previamente dissolvidos em uma quantidade de etanol absoluto suficiente para a obtenção de uma solução límpida e transparente. Em seguida foram adicionados 120 g de uma solução de HCl 2 M sob agitação mecânica e magnética. Após completa dissolução, foram adicionados 45 mL da solução precursora a essa mistura, que foi mantida sob agitação por 24 h à temperatura ambiente. O sólido obtido foi transferido para um recipiente fechado de Teflon[®] de média pressão para microondas e levado para um forno de microondas ajustado a 100°C por tempos (15, 30, 60, 120 min). Os produtos foram isolados por filtração, lavados várias vezes com água destilada e secados à temperatura ambiente. O sólido resultante de cada uma das rotas, foi levado a um forno tubular e calcinado em atmosfera dinâmica de N₂ com uma vazão de 100 mL.min⁻¹ e razão de aquecimento de 2°C min⁻¹ até 540°C, mantido em isoterma por 2 h, a atmosfera foi mudada para ar com vazão de 100 mL min⁻¹ e mantida por mais 4h. O material calcinado foi resfriado até a temperatura ambiente, acondicionado em frasco de vidro e levado para um dessecador contendo sílica gel. Uma outra síntese foi feita nas mesmas condições citadas

anteriormente empregando o tempo de microondas de 60 minutos devido as propriedades texturais e estruturais obtidas, comparadas as da sílica pura obtida pelo processo convencional. A amostra resultante não foi submetida ao processo de filtração e lavagem, simplesmente optou-se pela evaporação do solvente para evitar as perdas de TiO_2 por lavagem.

3.2.9. SÍNTESE DE SÍLICA MESOPOROSA ORDENADA UTILIZANDO O PLANEJAMENTO FATORIAL COMPOSTO CENTRAL

As amostras de sílica mesoporosa altamente ordenada como gaiola, tipo FDU-1, foram sintetizadas usando o copolímero tribloco Vorasurf 504[®] como agente direcionador de estrutura em meio ácido. Para essa síntese, 2 g do copolímero tribloco Vorasurf 504[®], foram previamente dissolvidos em uma quantidade de etanol absoluto suficiente para a obtenção de uma solução límpida e transparente. Em seguida, foram adicionadas 120 g de uma solução de HCl 2M sob agitação mecânica e magnética. Após completa dissolução, foram adicionados 8,32 g de TEOS sob vigorosa agitação, durante esse período ocorreu o processo de polimerização e precipitação da sílica por um período variando de $4,6 \text{ h} < t_{\text{st}} < 27,3 \text{ h}$ para cada síntese. O sólido obtido foi transferido para um recipiente fechado de Teflon de média pressão para microondas e levado para um forno de microondas por $\approx$ s tempos variando de $(48 \text{ min} < T_{\text{mo}} < 132 \text{ min})$ para cada rota de síntese conforme mostrado na Tabela 3.2. Os produtos foram isolados por filtração, lavados várias vezes com água destilada e secados à temperatura ambiente. O sólido resultante de cada uma das rotas, foi levado a um forno tubular e calcinado em atmosfera dinâmica de N_2 com uma vazão de $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ e razão de aquecimento de $2^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ até 540°C , mantido em isoterma por 2 h, a atmosfera foi mudada para ar com vazão de $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ e mantida por mais 4h. O material calcinado foi resfriado até a temperatura ambiente, acondicionado em frasco de vidro e levado para um dessecador contendo sílica gel. Todas as sínteses foram feitas em uma ordem aleatória para todos os fatores investigados.

Tabela 3.2. Representação do planejamento composto central utilizado para estudar a superfície de resposta na síntese da sílica mesoporosa cúbica altamente ordenada como gaiola utilizando como variáveis o tempo de agitação e o tempo de exposição a microondas.

Síntese	Tempo de agitação (h)	Tempo de Microondas (min)	X ₁	X ₂
1	6	60	-1	-1
2	24	60	1	-1
3	6	120	-1	1
4	24	120	1	1
5	15	90	0	0
6	15	90	0	0
7	15	90	0	0
8	4,6	90	-1,414	0
9	15	132	0	1,414
10	27,3	90	1,414	0
11	15	48	0	-1,414

3.2.10. SÍNTESE DE SÍLICA MESOPOROSA UTILIZANDO O PLANEJAMENTO FATORIAL 2³

As amostras de sílica mesoporosa altamente ordenada como gaiola tipo FDU-1, foram sintetizadas usando o copolímero tribloco Vorasurf 504[®] como agente direcionador de estrutura em meio ácido. Para essa síntese, 2 g do copolímero tribloco Vorasurf 504[®], foram previamente dissolvidos em etanol ou em uma quantidade de etanol absoluto suficiente para a obtenção de uma solução límpida e transparente para essa variável escolhida, para a outra variável não se utilizou álcool. Em seguida foram adicionados 120 g de uma solução de HCl com concentrações de 0,2 e 2 mol L⁻¹ sob agitação mecânica e magnética. Após completa dissolução, foram adicionados 8,32 g de TEOS sob vigorosa agitação mecânica e magnética, mantida por períodos de 24 h, durante esse período ocorreu o processo de polimerização e precipitação da sílica após 40 minutos. O sólido obtido foi transferido para um recipiente fechado de Teflon[®] de média pressão e levado para um forno de microondas por 60 minutos, conforme planejamento Fatorial composto central mostrado na Tabela 3.3.

Os produtos foram isolados por filtração, lavados várias vezes com água destilada e secados à temperatura ambiente. O sólido resultante de cada uma das rotas, foi levado a um forno tubular e calcinado em atmosfera dinâmica de N₂ com uma vazão de 100 mL min⁻¹ e razão de aquecimento de 2°C min⁻¹ até 540°C, mantido em isoterma por 2 h, a atmosfera foi mudada para ar com vazão de 100 mL min⁻¹ e mantida por mais 4 h. O material calcinado foi resfriado até a temperatura ambiente, acondicionado em frasco de vidro e levado para um dessecador contendo sílica gel. Todas as sínteses foram feitas em duplicata e em ordem aleatória para todos os fatores investigados conforme mostrado na Tabela 3.3. O que determinou o emprego do planejamento fatorial 2² foi o resultado de SAXRD obtido para a amostra 7, que não apresentou picos característicos da estrutura da sílica FDU-1.

Tabela 3.3. apresentação do Planejamento Fatorial 2³ aplicado na síntese assistida por microondas da sílica mesoporosa cúbica altamente ordenada como gaiola FDU-1 utilizando como variáveis a concentração de HCl, síntese com ou sem etanol e a temperatura de síntese.

Síntese	1	2	3	X ₁	X ₂	X ₃
1	0.2	Sem	60	-	-	-
2	2.0	Sem	60	+	-	-
3	0.2	Com	60	-	+	-
4	2.0	Com	60	+	+	-
5	0.2	Sem	100	-	-	+
6	2.0	Sem	100	+	-	+
7	0.2	Com	100	-	+	+
8	2.0	Com	100	+	+	+

3.3. MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

3.3.1. ANÁLISE ELEMENTAR

A determinação quantitativa de C e H nos materiais, foram determinadas no Laboratório da Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de São

Paulo (IQ-USP), utilizando o equipamento ELEMENTAL ANALYZER CHN, modelo 2400 da marca Perkin Elmer.

3.3.2(a). TERMOGRAVIMETRIA/TERMOGRAVIMETRIA DERIVADA (TG/DTG)

As curvas TG foram obtidas em uma termobalança da marca Shimadzu modelo TGA-50, sob atmosfera dinâmica de ar (50 mL/min), razão de aquecimento de 10°C/min até 900°C, utilizando uma massa de amostra de aproximadamente 5 mg em cadinho de platina. Para verificar a performance da Termobalança, antes dos ensaios, fez-se uma curva em branco (ocorre um ganho de massa de aproximadamente 0,1 mg no conjunto estribo/cadinho, isoladamente, devendo ser subtraído da curva TG da amostra) para subtrair da linha base e em seguida uma curva TG/DTG de uma amostra padrão de oxalato de cálcio monohidratado conforme norma ASTM (E1582 – 93).

3.3.2(b). TERMOGRAVIMETRIA/TERMOGRAVIMETRIA DERIVADA (TG/DTG)

As curvas TG foram obtidas em uma termobalança da marca Shimadzu modelo TGA-51, sob atmosfera dinâmica de ar (50 mL/min), razão de aquecimento de 5°C/min até 540°C, mantendo em isoterma por 30 minutos e em seguida aquecer a uma $\beta = 5^\circ\text{C min}^{-1}$, utilizando uma massa de amostra de aproximadamente 15 mg em cadinho de platina. Para verificar a performance da Termobalança, antes dos ensaios, fez-se uma curva em branco (ocorre um ganho de massa de aproximadamente 0,1 mg no conjunto estribo/cadinho, isoladamente, devendo ser subtraído da curva TG da amostra) para subtrair da linha base e em seguida uma curva TG/DTG de uma amostra padrão de oxalato de cálcio monohidratado conforme norma ASTM (E1582 – 93).

3.3.3. ESPECTRO DE ADSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (FTIR)

Os espectros de adsorção de infravermelho foram obtidos na temperatura ambiente em uma faixa de número de onda $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ em pastilha de KBr usando um Espectrofotômetro de Infravermelho Fourier Transformer (FTIR) da marca Nicolet modelo Magna 550, nos laboratórios de analítica da empresa Oxiten.

3.3.4. MEDIDAS DE ESPECTROFOTOMETRIA DE RUTHERFORD POR RETRO ESPALHAMENTO (RBS)

Para determinar a composição do material, foram feitas com um raio de He^+ com uma energia E de 2.2 MeV, carga $Q = 20 \text{ } \mu\text{C}$, corrente $I = 30 \text{ nA}$ e o ângulo de detecção de 170° . Dados de RBS foram analisados pelo método de rotina SIMRA (MAYER, 1991) e foram obtidas as densidades atômicas (átomos cm^{-2}) do Si, O, Cl, Eu e Ti.

3.3.5. DIFRAÇÃO DE RAIOS X A BAIXO ÂNGULO (SAXRD)

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

3.3.6. DIFRAÇÃO DE RAIOS X A BAIXOS ÂNGULOS NA LINHA DE SAS-LNLS

As medidas de difração de raios X a baixos ângulos foram feitas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), Campinas, SP, Brasil, usando a linha D11A-SAXS (Kellermnn et al, 1992, Craievich, 2001). O feixe de fótons branco foi extraído do anel através de um caminho de alto vácuo. Após passar através de uma fina janela de berílio, o feixe foi monocromatizado, focalizado horizontalmente, por um monocristal de silício (111). O comprimento de onda selecionado foi de 1.608 Å. O foco foi localizado no plano de detecção. A intensidade espalhada foi coletada por um detector sensível à posição unidimensional (PSD), posicionado a 736,5 mm da amostra ($0,03^\circ < 2\theta < 5^\circ$).

Um detector de ionização monitorou a intensidade do feixe incidente. Os dados foram corrigidos pela homogeneidade do detector, intensidade do feixe incidente, absorção da amostra e subtração do suporte (placas com dois filmes finos de mica). As medidas foram conduzidas com um tempo de exposição de 15 min. Os experimentos de difração das estruturas cúbicas mostram picos em ângulos relacionados à Lei de Bragg:

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta_{hkl}$$

onde:

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

O valores de d_{hkl} são as distâncias interplanares e parâmetro de rede e h , k e l são os índices de Miller.

3.3.7. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DE N₂ À 77K

As medidas de adsorção de N₂ das amostras calcinadas foram realizadas utilizando um analisador de adsorção, marca Micromeritics, modelo ASAP 2010 (Norcross, GA). Antes da realização das medidas as amostras são submetidas a degaseificação sob vácuo à temperatura de 200°C por 2 h. As isotermas de

adsorção foram medidas a 196°C, sobre um intervalo de pressão relativa de 10^{-6} a 0,995, usando N₂ com 99,998% de pureza. As áreas superficiais específicas foram avaliadas usando o método BET variando a pressão relativa (P/P^0) de 0,02 a 0,15 (SING *et al.*, 1985). O volume total do poro é calculado da quantidade adsorvida para a pressão relativa de cerca de 0,99. O volume do mesoporo primário (definido como uma soma de volumes de poros ordenados e complementares) e a área superficial externa foram avaliadas usando o método α_s plot (KRUK *et al.*, 1997) A distribuição do tamanho de poros foi calculada pelo método BJH (BARRET *et al.*, 1951).

3.3.8. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO DE ALTA RESOLUÇÃO (HRTEM)

As imagens geradas das amostras de sílica mesoporosa altamente ordenada cúbica em forma de gaiola FDU-1 foram obtidas em um microscópio eletrônico de transmissão de alta resolução HRTEM modelo JEM 3010 URP, 300 kV, resolução de 0.17 nm do Laboratório de microscopia eletrônica do Laboratório nacional de luz síncrotron LME/LNLS Campinas, Brasil. As amostras foram dispersas em acetona e dispersas em um equipamento de ultra-som por 10 minutos e a suspensão foi depositada sobre uma grade de cobre de 400 mesh recoberta com um filme de carbono. Foram suportadas em um porta amostras do tipo ST2.

3.3.9. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (TEM)

Microscópio Eletrônico De Transmissão Leo 906e, do Laboratório de Biologia Celular do Instituto Butantã. A amostra de Ti-FDU-1 foi coletada em uma ponta de palito de Madeira ou em uma ponta de uma agulha e colocada dentro do furo da cápsula do feixe nº 1 . Então a cápsula foi preenchida com resina epóxi (Embed-812, Electron Microscopy Sciences) e centrifugada a 14000 rpm durante 2 minutos em uma centrífuga Jouan A14. A polimerização da resina foi conduzida em uma estufa a 60° C por 4 dias. Foram obtidas seções ultrafinas de aproximadamente 60 nm obtidas no Ultramicrotono MT6000 Sorvall, posta sobre

uma grade de cobre de 300 mesh e então examinada no LEO 906E transmission electron microscope (TEM) a 80 ou 100 kV.

3.3.10. ESPECTROS DE EMISSÃO E EXCITAÇÃO NA REGIÃO DO VISÍVEL DO COMPOSTO DE EURÓPIO

Os espectros de emissão e excitação na região do visível para as amostras, foram obtidos através de um espectrofluorímetro SPEX-Fluorolog-1681. O composto foi excitado com radiação de comprimento de onda de 394 nm com monocromador de 0,22mm de grade dupla, à temperatura de 25°C e do N₂ líquido (196 °C), utilizando como fonte de excitação uma lâmpada de xenônio de 450 W.

3.3.11. TERMOGRAVIMETRIA/TERMOGRAVIMETRIA DERIVADA (TG/DTG)

As curvas TG foram obtidas em uma termobalança da marca Shimadzu modelo TGA-50, sob atmosfera dinâmica de ar (50 mL min⁻¹), razões de aquecimento de 10°C min⁻¹ até 900°C, utilizando uma massa de amostra de aproximadamente 5 mg em cadinho de platina. Para verificar a performance da TG, antes dos ensaios, fez-se uma curva em branco (ocorre um ganho de massa de aproximadamente 0,1 mg no conjunto estribo/cadinho, isoladamente, devendo ser subtraído da curva TG da amostra) e em seguida uma curva TG/DTG de uma amostra de oxalato de cálcio monohidratado conforme norma ASTM (E1582 – 93).

3.3.12. ADSORÇÃO DO CADMIO EM FDU-1 E FDU-1/AHx

O pH da suspensão de 10.0 g L⁻¹ do FDU-1 (A) e os três materiais sintetizados FDU-1/Ahx (C-E) foram ajustados para 6.0 ± 0.1 com uma solução de NaOH 0.1 M. Depois, uma alíquota de 5.00 mL de cada suspensão previamente homogeneizada foi transferida para cinco tubos para centrifuga de polipropileno (15 mL), mais 0.25 mL do tampão de ácido 2-[N-morfolina]-etanesulfônico 0.1 M (MES, pK_a 6.15), pH 6.0. Foram adicionados incrementos de volume de 100 µmol L⁻¹ de solução estoque de Cd²⁺ aos tubos de centrifuga na seqüência afim de obter concentrações entre 0.50 e 10.0 µmol de Cd²⁺ para um volume total de 10.0 mL.

Isto foi importante para mostrar que o tampão MES forma somente complexos lábeis com o ion Cd^{2+} (LAI et al., 2002), que não interfere com a determinação voltamétrica do Cd^{2+} . Um experimento em branco foi conduzido em paralelo com cada uma das amostras. Todos os tubos foram fechados e mantidos sob suave agitação por 24 h. Após este tempo o pH foi checado e corrigido se necessário. Os tubos foram centrifugados a 2600 rpm por 15 min, e a solução sobrenadante foi estocada para a posterior determinação do cádmio.

3.3.13. ANÁLISE DO ION Cd^{2+}

A determinação da concentração de equilíbrio do Cd^{2+} foi conduzida por voltametria anódica por *stripping* (ASV) utilizando um potenciostato da EG&G (Princeton, NJ, USA) acoplado a um eletrodo de mercúrio estático modelo 303^a também da EG&G, usando uma gota do mercúrio com raio de 0.46 mm. Um eletrodo de referência de Ag/AgCl e um fio de Pt foram usados para completar a célula eletroquímica. A aquisição dos dados foi feita com o *Research Electrochemistry Software* modelo 270/250 da EG&G. O capilar de mercúrio foi ajustado para um fluxo através da célula previamente descrito por Abate e colaboradores em 2002. Antes das análises a solução de Cd^{2+} foi tamponada, sendo analisada na presença de um tampão de acetato de sódio/ácido acético 0.050 M (pH 4.7) e NaNO_3 0.10 M, usados como eletrólito suporte. A Acumulação do Cd^0 na gota de Hg foi feita sobre fluxo contínuo durante um tempo de deposição de 60 s. O equipamento foi calibrado usando cinco padrões de Cd^{2+} com concentrações entre 0.05 e 1.00 μmol . A voltametria de onda quadrada (SWV) foi usada como a técnica para varredura do potencial e corrente, utilizando os seguintes parâmetros experimentais : frequência = 60 Hz, altura do pulso = 25 mV, potencial de deposição = -900 mV, tempo de deposição = 60 s, fluxo durante o tempo de deposição = 3.5 mL min^{-1} , potencial final = -100 mV. A varredura do potencial foi realizada nas condições de fluxo-parada (*stopped-flow*), isto é, com a solução em repouso (*quiescent*). Estas condições experimentais produziram um limite de quantificação de 0,02 μmol de Cd^{2+} .

3.3.14. DETERMINAÇÃO DA ATIVIDADE DA ENZIMA GLICOSE OXIDASE (GOX) POR ESPECTROFOTOMETRIA

Uma solução de glicose oxidase (GOX) foi preparada dissolvendo-se 200 μL da solução de GOX (~ 100 unidades) em 50 mL de uma solução tampão acetato $0,05 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH} = 4,5$, a 4°C num reator de vidro acoplado a um banho termostático. Uma alíquota de 20 μL desta solução foi transferida para uma cúbeta de quartzo DE 1,00 cm, contendo uma solução com os seguintes reagentes: 2,50 mL de solução de $0,066 \text{ mg o-dianizidina-HCl mL}^{-1}$ em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de tampão fosfato $\text{pH} = 7$, 0,50 mL de uma solução de 100 mg mL^{-1} de D-Glicose e 10 μL da solução de 2 mg mL^{-1} da enzima peroxidase. Os espectros UV-Vis foram registrados em um espectrofotômetro da marca HTACHI modelo U3000.

3.3.15. DETERMINAÇÃO DA ATIVIDADE DA GOX IMOBILIZADA EM MATRIZ DE SÍLICA DO TIPO FDU-1 COM PORO EXPANDIDO

Foi utilizado um módulo de análise em fluxo, tubos de polietileno de 0,8 mm de diâmetro interno e confluências feitas de acrílico. O injetor, consiste de 3 barras de acrílico presas por parafusos, sendo as barras laterais fixas e a central móvel.

A propulsão dos fluidos foi efetuada por uma bomba peristáltica (Ismatec IPC-4), equipada com tubos de Tygon com $\varnothing_{\text{ext}} = 0,8 \text{ mm}$. Para a medida da radiação emitida, foi empregado o detector de um espectrofotômetro monocanal (Femto, modelo 422), equipado com uma célula de fluxo construída com um tubo de polietileno (espessura $\sim 0,1 \text{ mm}$, $\varnothing_{\text{int}}$ de 0,8 mm) enrolado em espiral, foi utilizada uma cela de 100 cm de comprimento. O feixe de radiação do espectrofotômetro foi interrompido posicionando-se um anteparo em frente à janela de saída. Um banho termostático da marca Tecnal e modelo TE 184 foi utilizado para manter a temperatura da reação enzimática.

A reação enzimática foi processada em um reator tipo camisa conectado ao banho termostático com temperatura ajustada em $35,0 \pm 0,2^\circ\text{C}$. A alíquota de 200 mL da solução de glicose $3,90 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ficou por 15 min a 35°C para atingir o

equilíbrio térmico. Em seguida a sílica obtida após processo de imobilização foi adicionada a solução de glicose e em seguida o cronômetro foi acionado. Um tubo inserido no interior do reator permitia a amostragem de alíquotas da mistura reacional, a inserção das amostras era feita em intervalos de um min (ROCHA et al., 2004). Também foi medida a atividade da amostra da solução de GOX e da solução sobrenadante obtida após filtração da GOX imobilizada na sílica FDU-1.

3.3.16. CONTROLE ANALÍTICO

A percentagem de redução da concentração de fenol e a mineralização foi determinada comparando-se as amostras de fenol/efluente após diferentes tempos de tratamentos com soluções nas mesmas condições reacionais antes das respectivas etapas de tratamento (redução = C/C_0).

3.3.17. DETERMINAÇÃO DA DEGRADAÇÃO (REDUÇÃO DE FENOL)

A quantificação da degradação, ou seja, a redução na concentração inicial de fenol que compõem tanto o efluente fenólico quanto as soluções sintéticas de fenol foi avaliada por meio da técnica de espectroscopia de UV-Vis. Foi utilizada a metodologia 5530 D do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, que consiste na reação do fenol com 4-amino-antipirina, em pH 10, na presença de persulfato de potássio. Nestas condições, forma-se o corante amino-antipirina e a intensidade da coloração, proporcional à concentração dos compostos fenólicos reativos a amino-antipirina, é medida em espectrofotômetro a 510 nm.

3.3.18. DETERMINAÇÃO DA MINERALIZAÇÃO

A análise do teor de mineralização, ou seja, a completa oxidação da matéria orgânica (no caso, do fenol ou efluente) em dióxido de carbono, água e ácidos inorgânicos, foi avaliada por meio da medida da concentração de carbono orgânico total (COT), seguindo o método padrão 5310 B do *Standard Methods for*

the Examination of Water and Wastewater. A técnica é baseada na oxidação da matéria orgânica pela introdução da amostra numa câmara de reação aquecida a uma temperatura de aproximadamente 680°C empregando-se um catalisador de platina adsorvido sobre óxido de alumínio. Desta forma, a água é vaporizada e o carbono do analito transformado em CO_2 , sendo posteriormente quantificado em um analisador de infravermelho não dispersivo. O carbono inorgânico é medido utilizando-se uma câmara de reação que contém ácido fosfórico, que permite a sua transformação em CO_2 , que é quantificado da mesma forma descrita anteriormente. O carbono orgânico total é então deduzido pela diferença entre o carbono total e o inorgânico. Em todos os experimentos foi utilizado um analisador de COT da marca Shimadzu TOC – 5000^a.

3.3.19. SISTEMA DE REMEDIAÇÃO

Os experimentos de tratamento, tanto para a solução de fenol quanto para o efluente fenólico, foram realizados em um reator cilíndrico com volume de 400 mL, com dimensões de 20 cm de altura por 7 cm de diâmetro, dotado de sistema de controle de temperatura, agitação magnética, borbulhamento de O_2 e camisa interna de quartzo (Figura 12). Para os experimentos de fotocatalise heterogênea foi utilizado um fluxo de gás de 15 L h^{-1} . Todos os experimentos foram realizados empregando-se o catalisador em suspensão.

Figura 3.1. Esquema do reator empregado no processo de fotocatalise heterogênea.

3.3.20. FONTE DE RADIAÇÃO UV

A fonte de radiação UV utilizada tanto na foto-redução dos metais quanto nos experimentos de fotocatalise heterogênea foi uma lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão de 125 W com o bulbo (externo) removido. Tais lâmpadas apresentaram uma fluência na região do UVA (320 a 400 nm) de 1,25 mW cm⁻² e na região do UVC (200 a 280 nm)⁷ de 0,361 mW cm⁻² (estes valores foram determinados posicionando-se a fonte luminosa exatamente a 20 cm do detector dos radiômetros – UV Light Meter Instrutherm, modelos MRUR 200 e MRUR 202).

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. COMPLEXOS DE EURÓPIO LUMINESCENTES ENCAPSULADOS EM SÍLICA DO TIPO FDU-1

4.1.1. INTRODUÇÃO

As terras raras as quais utilizamos o símbolo TR, correspondem aos elementos que vão do lantânio (La, $Z = 57$) ao lutécio (Lu, $Z = 71$) entre os quais, o ítrio (Y, $Z = 39$) e o escândio (Sc, $Z = 21$). Conforme recomendações da IUPAC devem usar os termos lantanídeos para designar os elementos do La ao Lu e terras raras quando incluimos o Sc e o Y. A expressão terras raras é imprópria para designar esses elementos, que foram denominados dessa forma por causa da semelhança dos seus óxidos aos materiais conhecidos como terras. A designação “raras” também não é apropriada para denominar tais elementos, pois os lantanídeos são mais abundantes que muitos elementos.

O primeiro elemento das terras raras foi o cério, descoberto em 1751 por A. F. Cronstedt, mineralogista sueco, quando obteve um mineral pesado conhecido como cerita.

Por apresentarem propriedades físicas, químicas semelhantes, exigir um imenso trabalho para sua separação e assim obter as espécies relativamente puras, este grupo de elementos foi pouco explorado durante muito tempo e apenas em 1907 é que todas as TR foram conhecidas. As propriedades espectroscópicas, magnéticas entre outras, abriu um imenso leque de aplicações das TR. As propriedades físicas e químicas são muito semelhantes em consequência de sua configuração eletrônica, onde todos os átomos neutros possuem em comum a configuração eletrônica $6S^2$ e o nível 4f que é ocupado variavelmente, exceto o La que não possui elétrons no subnível f em seu estado fundamental. Na maioria das vezes o estado de oxidação da maior parte dos compostos das TR é o trivalente, sendo o mais estável termodinamicamente, dependendo também do balanço entre as energias de ionização, reticular, de ligação, solvatação para as soluções.

Os lantanídeos são classificados de acordo como conceitos de Pearson como ácidos duros, coordenando-se preferencialmente com bases duras, especialmente aquelas contendo oxigênio e N_2 como átomos doadores.

A luminescência dos íons lantanídeos tem atraído a atenção de pesquisadores de muitas áreas, entre elas, a química, física e biologia. A luminescência é a emissão de radiação eletromagnética por sistemas excitados através de processos que não incluem a energia térmica. A luminescência por excitação direta do íon lantanídeo é pouco eficiente porque os íons lantanídeos não têm altas absorvidades molares, para contornar essa situação utiliza-se um ligante que absorve luz e transfere essa energia ao íon lantanídeo que emite sua luminescência. Essa transferência de energia do ligante ao íon central na linguagem dos espectroscopistas é conhecida como “efeito antena” (MARTINS, 2004).

Os lantanídeos são usados praticamente em quase todos os possíveis aspectos da vida e suas aplicações são devido as suas propriedades excepcionais, magnéticas e principalmente espectroscópicas (MARTINS, 2004; XIAO et al., 2001; HORROCKS e SUDNICK, 1981; HORROCKS e SUDNICK, 1979; FALKNER et al., 2005; MARTINS e ISOLANI, 2005).

Os quelatos de lantanídeos com beta-dicetonatos são estudados desde o início da década de 80. O interesse nestes compostos deve-se a sua aplicação como agentes na extração de solventes, reagentes de deslocamento para RMN, materiais para Laser, fluorimunoensaios e em testes não invasivos (FORSBERG, 1981; BUNZLI e CHOPPIN, 1989; DIAMANDIZ e CHRISTOPOULOS, 1980). Por outro lado, estudos da química de coordenação de íons de terras raras com aminoácidos são de grande importância em sistemas biológicos.

Anions picratos para aplicações luminescentes atuam como uma “antena”, absorvendo e transferindo energia de forma eficiente para os íons de terras raras e conseqüentemente aumentando sua luminescência (MATINS et al., 2002; MARTINS et al; 2003; ISOLANI et al., 2000).

Entretanto, algumas vezes estas aplicações são limitadas devido a pobre estabilidade térmica destes complexos. Estas propriedades podem ser

melhoradas através da encapsulação, impregnação e *graftings* dentro dos mesoporos desta classe de materiais.

Podem ser destacados alguns grupos de pesquisa que investigaram as propriedades de complexos inseridos dentro de materiais mesoporos ordenados: MCM-41 hexagonal (FU et al., 2001), MCM-48 cúbica (MENG et al., 2003), SBA-15 hexagonal (CURRIU et al., 2003; PENG et al., 2005), funcionalização da estrutura de organossilica mesoporosa (BESSON et al., 2005) e FDU-1 cúbica como gaiola (SILVA et al., 2006).

4.1.2. ANÁLISE ELEMENTAR (AE) E TERMOGRAVIMETRIA/TERMOGRAVIMETRIA DERIVADA (TG/DTG)

No item 3.2.3 foi descrito o método empregado para a incorporação dos complexos de európio nos mesoporos da sílica FDU-1 pura (F) e modificada com APTES (FA) conforme item 3.2.1. Os materiais obtidos foram então codificados como: FeuP e FAEuP, quando o complexo incorporado foi o $[\text{Eu}(\text{dbm})_3.\text{TPPO}]$ e FeuD e FAEuD, quando o complexo incorporado foi $[\text{Eu}(\text{pic})_3.2.\text{Leu}.5\text{H}_2\text{O}]$. As curvas TG/DTG obtidas conforme método descrito no item 3.3.2 (a) para os materiais F, FA, FeuD e FAEuD estão apresentadas na FIGURA 4.1. Enquanto as curvas TG/DTG dos materiais F, FA, FeuP e FAEuP estão apresentadas na FIGURA 4.2. As curvas TG/DTG da amostra de sílica pura (F) evidenciaram, entre 25 e 100°C, uma única perda de massa correspondente à eliminação de água fisiosorvida. No caso da amostra FA, FDU-1 modificada com 3-aminopropiltrietoxissilano (APTES), a quantidade do agente sililante é de aproximadamente 16,5% ($8,0 \pm 0,1\%$ de C). Este dado está de acordo com a medida termogravimétrica, visto que as curvas TG/DTG mostraram uma perda de massa de aproximadamente 17%, entre 252 e 870°C, que corresponde à decomposição térmica total do APTES. Em relação aos materiais encapsulados, as curvas TG/DTG evidenciaram que a etapa primeira perda de massa (1,6 – 2,9%) corresponde à liberação de água fisiosorvida na faixa de temperatura 25 – 100 °C. A outra etapa de perda de massa que ocorreu entre 100 – 800°C é característica da liberação do solvente [clorofórmio (CHCl_3) e dimetilformamida

(DFM)], da decomposição térmica do 3-aminopropiltrietoxissilano (APTES) e do respectivo complexo de európio. Para as amostras FEuD e FEuP a decomposição térmica iniciou-se em 320 e 295°C e terminou em 880 e 850°C, respectivamente. Por outro lado, a decomposição térmica das amostras FAEuD e FAEuP começou em 229 e 245°C, respectivamente, e a temperatura final do processo correspondeu a 850 °C, para ambas. A decomposição térmica dos complexos $[\text{Eu}(\text{ddm})_3.\text{TPPO}]$ e $[\text{Eu}(\text{pic})_3.2\text{Leu}.5\text{H}_2\text{O}]$, ocorreu entre 156 e 208 °C e finalizou em 525 e 555°C, respectivamente. Estes dados mostram que a temperatura da decomposição térmica dos complexos de európio aumenta após sua encapsulação na sílica FDU-1. A comparação entre as curvas TG/DTG das amostras encapsuladas e não encapsuladas confirmam a presença do APTES e dos complexos de Eu na sílica FDU-1. As curvas TG/DTG da amostra FAEuD evidenciaram 17% de perda de massa, esse valor é praticamente o mesmo encontrado para a amostra FA. Porém, devido a encapsulação do complexo de Eu, a perda de massa deveria ser maior. Por outro lado, as curvas TG/DTG do complexo $[\text{Eu}(\text{dbm})_3.\text{TPPO}]$ mostraram várias etapas de decomposição térmica que não finalizaram até 927°C. Como no material FAEuD a estabilidade térmica do complexo aumentou e a decomposição térmica ocorreu somente de forma parcial, esse fato explica a coincidência entre os valores de perda de massa total observadas para as amostras não encapsulada e encapsulada com o referido complexo.

Figuras 4.1. (a) Curves TG da sílica FDU-1, sílica FDU-1 modificada por APTES, complexo de $[\text{Eu}(\text{dbm})_3.\text{TPPO}]$ encapsulado em sílica FDU-1 modificada e não- modificada (b) Complexo de $[\text{Eu}(\text{dbm})_3.\text{TPPO}]$.

Figuras 4.2. (a) Curves TG da sílica FDU-1, sílica FDU-1 modificada por APTES, complexo de $[\text{Eu}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Leu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ encapsulado em sílica FDU-1 modificada e não-modificada (b) Complexo de $[\text{Eu}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Leu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$.

4.1.3. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO (IR)

Os espectros de absorção no infravermelho de todas as amostras descritas no item 3.3.3, são similares ao espectro da sílica amorfa (MATOS et al., 2001). As bandas de deformação do TPPO são sobrepostas pelas bandas da sílica a $\sim 1000 \text{ cm}^{-1}$. As bandas de estiramento do CO, características dos acetilacetatos não aparecem na região de aproximadamente 1597 cm^{-1} . Provavelmente, elas estão encobertas pelas bandas δ_{OH} das moléculas de água (presentes como água fisiosorvida) que aparecem próximo a 1630 cm^{-1} e ainda a quantidade de európio na composição final é de aproximadamente 1%.

4.1.4. MEDIDAS DE ESPECTROFOTOMETRIA DE RUTHERFORD RETRO ESPALHADAS (RBS)

Os resultados de RBS descritos no método 3.3.4 são mostrados na Tabela 4.1. A alta eficiência da encapsulação dos complexos de Eu com diacetatos comparados aos complexos de picratos é evidente. A concentração em massa de

Eu no complexo de diacetonato é igual ao valor nominal determinado no processo de síntese (cerca de 1%). As quantidades relativas de O e Si são concordantes com a estequiometria esperada dos principais compostos, SiO_2 . As medidas de RBS indicaram a presença de Cl (devido ao clorofórmio) nas amostras funcionalizadas com APTES. Entretanto, a funcionalização com esse agente sililante não contribuiu para a eficiência na encapsulação do complexo de Eu, visto que em ambas as amostras FeuD e FAEuD a % de Eu é praticamente a mesma.

Tabela 4.1. Percentagem em massa dos elementos determinados através dos dados de RBS.

Amostras	% [Si]	%[O]	%[Cl]	%[Eu]
FDU-1 + $[\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{TPPO}]$ (FeuD)	44,7	54,0	-	1,3
FDU-1 + APTES + $[\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{TPPO}]$ (FAEuD)	40,2	55,5	3,2	1,1
FDU-1 + $[\text{Eu}(\text{pic})_3\text{2Leu.5H}_2\text{O}]$ (FeuP)	45,6	54,2	-	0,2
FDU-1 + APTES + $[\text{Eu}(\text{pic})_3\text{2Leu.5H}_2\text{O}]$ (FAEuP)	40,2	57,2	2,4	0,2

Erro estimado de 10%

4.1.5. DIFRAÇÃO DE RAIOS X A BAIXO ÂNGULO (SAXRD)

Os difratogramas de raios X a baixo ângulo (SAXRD) descrito no item 3.3.5, para as amostras de F, FeuD, FeuP estão mostradas na Figura 4.3 e para as amostras FA, FAEuD e FAEuP na Figura 4.4. Os dados de SAXRD para a amostra de sílica FDU-1 mostraram reflexões que puderam ser indexadas como (111), (220), (311) e (420) características da estrutura cúbica de face centrada (fcc). O padrão de SAXRD destas amostras foram similares àquelas reportadas anteriormente para sílica FDU-1, sintetizadas por tratamento hidrotérmico com aquecimento convencional (MATOS et al., 2003) e usando forno microondas (FANTINI et al., 2004).

Os dados de SAXRD para a série de amostras denominada F (Figura 4.3) confirmam que após a encapsulação dos complexos de Eu a estrutura não foi destruída. A diminuição observada nas intensidades difratadas nas amostras de

FDU-1 encapsuladas com os complexos de Eu é atribuída à diminuição do contraste eletrônico entre a sílica e o meio mesoporoso, ou seja, que ocorre com a entrada dos complexos nos poros. A menor intensidade observada para a amostra FeuD quando comparada a amostra FeuP é atribuída ao maior grau de encapsulação do Eu, como detectado por RBS. O parâmetro de rede (**a**) calculado para hkl (111) não evidencia uma mudança significativa quando se compara as amostras F e FeuP, entretanto para a amostra FEuD o valor de **a** é maior (Figura 4.3). Neste último caso, verificou-se que o material expandiu após a encapsulação do complexo $[\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{TPPO}]$, em concordância com as evidências de que há uma quantidade maior dessa espécie no interior dos mesoporos. No caso da série das amostras denominadas FA, os dados de SAXRD (Figura 4.4) evidenciaram uma menor intensidade de difração em relação às amostras da série F. Isto é um indicativo que o agente sililante, APTES, usado para a modificação de superfície, também está no interior dos mesoporos. Todavia, o aumento de **a** para as amostras da série FA em relação à série F é outra evidência da presença de uma maior quantidade de espécies no interior dos mesoporos. Após a encapsulação dos complexos de Eu, a intensidade diminui, como esperado, mas em menor extensão para as amostras da série FA. Neste caso os parâmetros de rede permanecem inalterados (Figura 4.4). A encapsulação dos complexos de Eu não provoca expansão do volume devido ao efeito de exclusão de volume, causado pela presença do APTES dentro dos poros. A maior diminuição da intensidade de difração observada para a amostra FAEuD em relação a FAEuP é consistente com uma maior quantidade do complexo de Eu encapsulado na amostra FAEuD, conforme determinado por RBS.

Figuras 4.3. SAXRD da sílica FDU-1, complexos de $[\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{TPPO}]$ e $[\text{Eu}(\text{pic})_3\cdot 2\text{Leu}\cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ encapsulados em sílica FDU-1 não modificada.

Figuras 4.4. SAXRD da sílica FDU-1 modificada por APTES, complexos de $[\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{TPPO}]$ e $[\text{Eu}(\text{pic})_3\cdot 2\text{Leu}\cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ encapsulados em sílica FDU-1 modificada.

4.1.6. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DE N₂

As isotermas de adsorção de N₂ a 77K descritas no item 3.3.7 foi obtida para as amostras de sílica FDU-1 calcinada (F) e sílica FDU-1 modificada com APTES (FA) são mostradas na Figura 4.5. Ambas as amostras exibiram um alto grau de ordem estrutural, como deduzida através da etapa de condensação capilar na isoterma de adsorção. A amostra FA exibiu uma área superficial específica (S_{BET}) de 44 m²g⁻¹, volume de poro total de 0,09 cm³g⁻¹ em concordância a valores relatados na literatura (ANTOCHSHUK et al., 2003); a capacidade de adsorção e a posição da etapa de condensação capilar foram similares àquelas comumente observadas para sílicas FDU-1 pura e modificada com APTES (YU et al., 2000; YU et al., 2002; MATOS et al., 2003; ANTOCHSHUK et al., 2003).

Figura 4.5. (a) Isoterma de adsorção de N₂ das amostras de sílica FDU-1 (F) e **(b)** sílica FDU-1 modificada com APTES (FA).

4.1.7. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO DE ALTA RESOLUÇÃO (HRTEM)

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão foram medidas conforme item 3.3.8. Todas as amostras apresentaram parâmetros estruturais concordantes com aqueles relatados por Matos et al. (2002 e 2003). O arranjo mesoporoso regular e as características da sílica FDU-1 calcinada foram confirmadas pelas imagens de HRTEM e difração eletrônica (ED), como apresentada nas Figuras 4.6 (a) e (b). Os parâmetros de célula unitária determinada pelos padrões de SAXRD e ED foram 19,7 e 21,4 nm, respectivamente. A FIGURA 4.18 (b) mostrou o padrão de ED para hkl [111] forneceu evidências da existência da fase cúbica. As diferenças obtidas entre SAXRD e ED são aceitáveis (MATOS et al., 2003).

Figuras 4.6 (a) Imagem de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM) e **(b)** Padrão de difração eletrônica da amostra de sílica FDU-1 (F).

4.1.8. ESPECTROS DE EMISSÃO EXCITAÇÃO DOS COMPLEXOS DE EURÓPIO

Os espectros de emissão, a 298 e 77K, das amostras dos complexos de Eu puro e daqueles das amostras de sílica encapsuladas são similares. Os espectros das amostras dos complexos encapsulados na sílica foram obtidos conforme método 3.3.10 e exibiram perfis parecidos e o mesmo comprimento de onda máximo de excitação dos complexos de Eu puros. Porém, para os complexos de Eu encapsulados na sílica, os espectros exibiram menor intensidade do que aqueles nos complexos de Eu puros. Todos os espectros dos complexos puros e dos complexos encapsulados apresentaram as bandas de emissão características do íon Eu^{3+} , as transições (Figura 4.7 e 4.8) $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J = 0, 1, 2, 3$, e 4). Os espectros dos complexos de Eu encapsulados na sílica não mostraram nenhuma diferença significativa em relação à posição dos picos quando comparada com aqueles dos complexos puros, somadas ao erro experimental.

A intensidade de emissão permite uma avaliação da quantidade de complexo encapsulado na matriz da sílica. Isto pode ser observado na Figura 4.8 onde a intensidade de emissão para a sílica modificada (FAEuD) é significativamente menor do que para a sílica não modificada (FEuD). Como os dados de RBS mostraram uma grande semelhança na encapsulação do Eu nestas amostras, a diminuição da luminescência apresentada pela FAEuD foi atribuída ao conteúdo de água. O conteúdo de moléculas de água neste material, determinado a partir das curvas TG/DTG, foi de aproximadamente 3% e sua presença pode ser confirmada para os modos de estiramento e de deformação da água, respectivamente, em 3300 e 1630 cm^{-1} no espectro de absorção na região do infravermelho. As moléculas de água contribuíram para a desexcitação do íon Eu^{3+} no estado-excitado.

A transferência de energia não radioativa para os estados de excitação do Eu^{3+} para as vibrações **OH**, contribuíram para uma distribuição das moléculas de água na primeira esfera de coordenação. É bem conhecido que grupos **OH**, ligados à primeira esfera de coordenação do íon Eu^{3+} , conduz uma queda brusca da luminescência (Xiao et al., 2001; Horrocks e Sudnick, 1981; Horrocks e Sudnick, 1979; Faulkner et al., 2005; Isolani et al. 2000 e Hnatejko et al., 2000).

Figura 4.7. Espectro de excitação (monitorado a 615 nm) e espectro de emissão (excitado a 394 nm) do complexo de európio encapsulado em FA, F e no correspondente complexo $[\text{Eu}(\text{dbm})_3 \text{TPPO}]$ puro.

O espectro de excitação, a 298 e 77K, dos complexos de Eu puros e encapsulados na sílica mesoporosa (Figuras 4.8 e 4.9) exibiram pequenas diferenças, devido ao estreitamento das bandas que ocorre em baixas temperaturas. Os espectros de emissão das amostras dos complexos

encapsulados na sílica FDU-1 não modificada e modificada, evidenciaram mudança na intensidade dos picos, porém a posição desses picos permaneceu a mesma, dentro do erro experimental (CARNALL et al.,1971).

A amostra FAEuP não apresentou nenhuma emissão, provavelmente devido a pequena quantidade de Eu encapsulado, conforme comprovado pelos resultados de RBS e devido ao maior teor água, conforme os dados de TG/DTG, presente em relação a amostra FEuP. Como anteriormente relatado, o grupo **OH** da água provoca uma diminuição na intensidade de emissão em matrizes contendo o íon Eu (III).

Figura 4.8. Comparação entre os espectros de emissão do complexo [Eu(dbm)₃TPPO] puro e do complexo [Eu(dbm)₃TPPO] encapsulado na sílica FDU-1 sem modificação (F) e na sílica FDU-1 modificada (FA).

Figura 4.9. Espectro de excitação (monitorado a 615 nm) e espectro de emissão (excitado a 394 nm) do complexo $[\text{Eu}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Leu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ encapsulado em F e o correspondente complexo $[\text{Eu}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Leu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$.

4.2. SÍLICA MESOPOROSA FDU-1 INCORPORADA COM ÁCIDO HÚMICO SINTETIZADA EM FORNO DE MICROONDAS APLICADA PARA ADSORÇÃO DE IONS Cd^{2+}

4.2.1. INTRODUÇÃO

A matéria orgânica natural que compõe solos e sedimentos também está presente em ambientes aquáticos, podendo ser dividida em dois grupos:

1-Compostos que podem ser decompostos facilmente por microorganismos, como; carboidratos, aminoácidos, ácidos orgânicos, ligninas, resinas, entre outros.

2-Substâncias húmicas que são divididas em ácidos húmico, fúlvico e humina que apresentam difícil decomposição. Essa divisão está relacionada à solubilidade aparente desses compostos. Os ácidos húmicos são solubilizados em meio alcalino, e precipitados em meio ácido; os ácidos fúlvicos permanecem solúveis em ambas condições de pH e as huminas são insolúveis nos dois meios. O grupo das substâncias húmicas tem papel fundamental na retenção de água e minimização do processo de lixiviação de nutrientes em solos, além de influenciar o transporte e biodisponibilidade de íons de metais pesados, herbicidas e outros poluentes orgânicos ou inorgânicos (STEVENSON, 1994)

As substâncias húmicas (SH) estão entre as fases mais importantes e abundantes de materiais orgânicos naturais nos solos, sedimentos e águas. Eles são formados no meio ambiente por decomposição química e biológica de plantas, raízes e animais e pela atividade metabólica de microorganismos (STEVENSON, 1994; HAYES e CLAPP, 2001). Uma das propriedades de maior interesse em relação à SH são os processos de interação com íons de metais pesados, esta característica tem atraído a atenção de um enorme número de pesquisadores ao redor do mundo. Essas propriedades são devido a grande quantidade de grupos funcionais contendo oxigênio, podendo-se citar os grupos fenólicos, carboxílicos, hidroxila e carbonilas.

As SH também possuem uma forte interação com poluentes, influenciando sua mobilidade e biodisponibilidade no ambiente (STEVENSON, 1994). As ligações são representadas por complexos de coordenação, formando fortes ligações covalentes ou iônicas, essa interação pode ser considerada como

adsorção química (ABATE, 2003). Fatores como eletronegatividade, relação carga/raio iônico (Z/r) e tendência de formar espécies hidroxiladas como $[\text{Cu}(\text{OH})]^+$ e $[\text{Pb}(\text{OH})]^+$, aumentam a afinidade de íons metálicos com os grupos funcionais presentes nas SH. Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} formam complexos facilmente com a matéria orgânica.

Os íons trivalentes como Al^{3+} , Fe^{3+} e Cr^{3+} , apresentam maior relação Z/r entre outros fatores que devem ser considerados são: a natureza química dos ligantes orgânicos; o pH e a força iônica. (McBRIDE, 1994). Adicionalmente, eles são capazes de formar agregados com partículas minerais, promovendo a adsorção ou complexação de metais pesados, um fato que pode ser atribuído à formação de complexos superficiais ternários (BUERG-WEIRICH et al., 2002). Assim, o entendimento do comportamento das SH em fases minerais atualmente tem sido extensivamente investigado (MURPHY e ZACHARA, 1995; ABATE e MASINI, 2003), especialmente na remoção de contaminantes em água. Liu e Gonzalez (LIU e GONZALES, 1999) conduziram um estudo de remoção de Cu^{2+} , Pb^{2+} e Cd^{2+} por montmorilonita (MT) na presença e ausência de ácido húmico (AH), observando que a presença dos cátions de metais pesados bivalentes aumenta a adsorção do AH. Além disso, a presença do AH promove a adsorção de metais por MT e de acordo com os autores, estes íons podem trabalhar como pontes entre MT e HA. Lai e colaboradores (LAI et al., 2002) demonstraram que areia recoberta com goetita removeu eficientemente íons Cd^{2+} acima de pH 6, porém em valores inferiores de pH, a interação foi quase desprezível.

A modificação desta fase mineral com AH levou a um aumento significativo da capacidade de adsorção, igual em pH próximo de 2,5, um comportamento que pode ser explicado pela forte adsorção do AH por fases minerais em meio ácido (ABATE e MASINI, 2003). Além disso, a remoção do Cd^{2+} foi mais eficiente na fase mineral previamente tratada com AH do que no material não modificado em uma solução contendo Cd^{2+} previamente complexado por AH. (ABATE, 2003).

Nos itens 3.2.4 e 3.2.5 foram descritos os procedimentos de síntese da sílica mesoporosa altamente ordenada cúbica como gaiola 3D FDU-1 e do material híbrido de sílica incorporada com diferentes concentrações de AH, empregando no tratamento hidrotérmico o forno de microondas. Esses materiais

foram caracterizados por TG/DTG, SAXRD, isoterma de adsorção de N_2 e HRTEM, comprovando a obtenção de estruturas de boa qualidade. O item 3.3.12 descreve o procedimento empregado no estudo da adsorção de Cd^{2+} em pH 6 para as amostras de FDU-1 e FDU-1/AHx, uma condição favorável para retenção do Cd^{2+} por SH, sem uma contribuição significativa das espécies $CdOH^+$ e $Cd(OH)_2$. Este estudo foi feito por método em batelada usando baixas concentrações de Cd^{2+} , em uma condição muito semelhante a concentração utilizada nas plantas de tratamento de águas após remoção primária por precipitação alcalina (Silva et al., 2005). No item 3.3.13 foi descrito o procedimento de determinação do íon Cd^{2+} após etapa de adsorção. A seguir estão apresentados os resultados de caracterização dos materiais e de adsorção de Cd^{2+} .

4.2.2. TERMOGRAVIMETRIA/TERMOGRAVIMETRIA DERIVADA (TG/DTG)

As amostras obtidas foram isoladas como um sólido na forma de um pó fino e muito leve. As amostras sintetizadas com AH apresentaram cores que variaram do bege claro ao marrom, dependendo da quantidade de AH utilizada. Durante o processo de extração do molde, foram observadas alterações na cor do solvente, indicando uma remoção parcial do AH junto com o molde. As curvas termogravimétricas foram obtidas conforme método descrito no item 3.3.11. As amostras como sintetizadas apresentaram como primeira etapa de perda de massa a liberação de água fisiossorvida (Δm_1) a temperatura acima de 100 °C (Figure 1). Entre 150 e 750 °C ocorreu a decomposição do molde e do AH incorporado. De acordo com as curvas DTG (Figura 4.2.1), a incorporação de AH na estrutura da sílica influencia diretamente na decomposição térmica do molde. A decomposição térmica do molde na sílica pura (FDU-1) foi definida pela presença de um pico largo na curva DTG. No caso dos materiais híbridos (FDU-1/AHx) o processo foi deslocado para temperaturas maiores, ocorrendo em dois estágios (dois picos DTG, Tabela 4.2), este efeito é mais evidente para os materiais que tem quantidades maiores de AH na estrutura. A Tabela 4.2 mostra as perdas de

massa (Δm_1 e Δm_2) e as temperaturas dos picos da DTG (T_1 e T_2) relativas à decomposição térmica do molde e do AH nas amostras sintetizadas.

Tabela 4.2. Dados dos ensaios de TG/DTG das amostras FDU-1 e FDU-1/AHx como sintetizadas.

Amostras como sintetizadas	$\Delta m_1(\%)$	$\Delta m_2(\%)$	Picos DTG ($^{\circ}\text{C}$)	
	(298 – 373 K)	(373 – 1023 K)	T_1	T_2
FDU-1 AS	8,2	42,1	187	-
FDU-1/AH10 AS	9,7	43,0	226	244
FDU-1/AH15 AS	4,9	46,1	248	262
FDU-1/AH20 AS	9,7	48,1	244	271

Figura 4.10. (a) e (b). Curvas TG/DTG das amostras de FDU-1 e FDU-1/AHx como sintetizadas.

4.2.3. DIFRAÇÃO DE RAIOS X A BAIXO ÂNGULO (SAXRD)

Os difratogramas de raios X a baixo ângulo (SAXRD) realizado conforme método 3.3.5 para as amostras de FDU-1 e FDU-1/AH₁₅, foram obtidos através de extração por solvente são mostradas na Figura 4.11. O padrão de difração para o FDU-1 apresenta três picos de reflexão que podem ser indexados como (111), (220) e (311). A amostra FDU-1/AH₁₅ (a melhor amostra híbrida obtida) apresentou até sete reflexões indexadas como (111), (220), (311), (400), (420), (333, 511) and (600, 442), os padrões de SAXRD para estas duas amostras foram bastante similares àqueles padrões de XRD reportados recentemente para estruturas com simetria cúbica de face centrada para estruturas de FDU-1 (MATOS et al., 2003) sintetizadas por tratamento hidrotérmico em forno convencional. Os padrões de SAXRD para as amostras incorporadas com uma concentração média limite de 1,5 mM apresentou o material melhor estruturado.

As Figuras 4.12 até 4.17 mostram os difratogramas dos materiais mesoporosos antes (como sintetizada, AS) e após remoção do molde (FDU-1 EX e FDU-1/AHx EX). Após extração do molde há uma tendência à mudança para parâmetros de rede menores, que pode estar relacionado com o encolhimento da estrutura porosa durante o processo de extração. A respeito das amostras como sintetizadas (AS), as amostras com AH apresentaram intensidades dos picos de difração menores quando comparadas com a amostra de FDU-1 (AS), isto ocorre devido à presença de AH dentro dos poros que diminui o contraste eletrônico entre o composto dentro dos poros e a estrutura mesoporosa. Isto pode ser observado pois a amostra que possui maior quantidade de AH (2,0 mmol), apresenta menor ordem na estrutura, indicando a influencia do AH na formação da estrutura mesoporosa.

Observando os difratogramas das amostras antes e após extração do molde, ocorre um aumento na intensidade dos picos, comparando as amostras como sintetizadas (AS), este fenômeno é atribuído ao aumento do contraste eletrônico, devido à remoção do molde inicialmente dentro dos poros. Além disso, a amostra com a maior concentração média de AH (2,0 mmol) é a menos estruturada.

Figura 4.11 Difratogramas a baixo ângulo (SAXRD) das amostras de FDU-1 e FDU-1/AH₁₅.

Figura 4.12. Difratogramas de raios X a baixo ângulo (SAXRD) da amostra de FDU-1 and FDU-1/AH₁₀ (AS) antes da extração do molde.

Figura 4.13. Difratoigramas de raios X a baixo ângulo (SAXRD) da amostra de FDU-1 and FDU-1/AH₁₀ após a extração do molde.

Figura 4.14. Difratoigramas de raios X a baixo ângulo (SAXRD) da amostra de FDU-1 and FDU-1/AH₁₅ (AS) antes da extração do molde.

Figura 4.15. Difratoigramas de raios X a baixo ângulo (SAXRD) da amostra de FDU-1 and FDU-1/AH₁₅ após a extração do molde.

Figura 4.16. Difratoigramas de raios X a baixo ângulo (SAXRD) da amostra de FDU-1 and FDU-1/AH₂₀ (AS) antes da extração do molde.

Figura 4.17. Difratogramas de raios X a baixo ângulo (SAXRD) da amostra de FDU-1 and FDU-1/AH₂₀ após a extração do molde.

4.2.4. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DE N₂ A 77 K

As medidas das isotermas de adsorção de N₂ realizadas conforme item 3.3.7 para as amostras após extração com solvente ilustram a alta capacidade de adsorção destas amostras [Figura 4.18 (a)]. Uma grande porção relativa de microporos esta relacionada à interconexões entre os mesoporos como gaiola tão bem como a microporosidade presente nas paredes dos mesoporos [Figura 4.18 (b)]. O aumento na etapa de condensação capilar na pressão relativa de ~0,8 indicou uniformidade no tamanho dos poros. Comparando as amostras de sílica FDU-1 sem e com AH, mostrou que um aumento na quantidade de AH incorporado resultou em uma mudança estrutural favorável das amostras, por exemplo, causou um aumento na capacidade de adsorção, volume de poro, e tamanho de poros para as amostras FDU-1/AH₁₀ EX e FDU-1/AH₁₅ EX (Tabela

4.3). O *loop* de histerese externo, o qual se encontra a pressão relativa de $\sim 0,45$, é característica para materiais mesoporos em forma de gaiola tal como FDU-1, indicando uma grande diferença entre o tamanho dos mesoporos e suas entradas. Um aumento na porção de AH incorporado no FDU-1 acima de 1,5 mmols não causou uma mudança visível no tamanho da entrada do poro. A condensação capilar e o atraso na etapa da evaporação capilar ocorreram na mesma pressão relativa para as amostras de FDU-1 sem e com AH. Para a amostra FDU-1/AH₂₀ EX, pode-se observar que a maior quantidade de AH quase causou uma total deterioração estrutural da sílica [Figura 4.18 (a)]. A isoterma de adsorção de N₂ ampliada em 4X [Figura 4.18 (a)] para esta amostra mostrou pela etapa de condensação e evaporação capilar que ocorreu um decréscimo na ordenação estrutural refletida pela não uniformidade do tamanho e entrada dos poros. Também, a capacidade de adsorção desta amostra foi de aproximadamente 85-90% menor em relação às demais amostras estudadas.

Figura 4.18. (a) Gráfico das isotermas de adsorção de N₂ a 77K e das (b) distribuições de tamanho de poros das amostras de sílica FDU-1 e FDU-1/AH_x após extração por solvente.

Tabela 4.3. Propriedades texturais da sílica FDU-1 EX e FDU-1/AHx EX

Amostras após extração por solvente	Área superficial específica (m^2g^{-1})	Volume de poro (cm^3g^{-1})	Tamanho do poro (nm)
FDU-1 EX	326	0,37	9,6
FDU-1/AH ₁₀ EX	302	0,44	10,9
FDU-1/AH ₁₅ EX	343	0,49	10,7
FDU-1/AH ₂₀ EX	32	0,07	10,8

4.2.5. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO DE ALTA RESOLUÇÃO (HRTEM)

As imagens de HRTEM obtidas para a amostra FDU-1/AH₁₅ após remoção do molde por extração com solvente conforme método apresentado no item 3.3.8, mostram uma estreita distribuição de tamanho de poros, com um diâmetro de aproximadamente 10 nm e uma excelente ordenação, como pode ser observado na Figura 4.19, para a imagem escolhida como representativa.

Figura 4.19. Imagem de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM) da amostra FDU-1/AH₁₅ após extração por solvente.

4.2.6. ADSORÇÃO DO Cd^{2+}

Os ensaios de adsorção indicado no item 3.3.12, indicaram que a sílica FDU-1 removeu aproximadamente 33% da concentração inicial do Cd^{2+} (Figura 4.20), com a curva de adsorção assemelhando-se a uma isoterma do tipo-C, sugerindo uma energia de partição constante de (ABATE et al., 2002) como mostrado na FIGURA 4.18.

Em pH 6,0 a superfície das espécies SiOH são parcialmente desprotonadas, de acordo com a reação 1:

Cargas negativas do SiO^- facilitam a atração eletrostática do Cd^{2+} , um mecanismo que pode explicar a remoção observada. Devido ao efeito da polarização, o grupo SiO^- se comporta como uma base fraca de Lewis e, como consequência, a quimiossorção dos traços de metais não é favorável na sílica (ABATE et al., 2002), um fato que pode ser explicado pelo pequeno grau de adsorção observado.

Os valores de pH originais observados em todas as suspensões de FDU-1/AHx foram próximos de 4,4, o qual favorece a adsorção do AH quando comparado ao pH 6, visto que a diminuição no valor do pH induz o desenvolvimento de cargas positivas na superfície do FDU-1. Isso propicia a ocorrência do mecanismo de ligação de troca iônica entre os grupos carboxila do AH e as hidroxilas na superfície inorgânica, produzindo um complexo de esfera de coordenação interna, que parece ser estável em pH constante e meio fortemente iônico (MURPHY & ZACHARA, 1995). Portanto, a dessorção de substâncias húmicas pode ser ignorada sob pequenas variações de pH, embora grupos funcionais como $-\text{COOH}$ e $-\text{COH}$ possam sofrer dissociação para $-\text{COO}^-$ e $-\text{CO}^-$, respectivamente, como um resultado do aumento do pH (LAI et al., 2002). A determinação dos íons Cd^{2+} foi conduzido por voltametria anódica por stripping (ASV) conforme item 3.3.13. A FIGURA 4.20 mostra que a ordem de remoção para o FDU-1/AHx foi: $\text{FDU-1/AH}_{15} > \text{FDU-1/AH}_{20} > \text{FDU-1/AH}_{10}$. Os primeiros pontos das curves do FDU-1/AH_{15} e FDU-1/AH_{20} não foram considerados porque a concentração estava abaixo do limite de quantificação do Cd^{2+} ($0,02 \mu\text{mol L}^{-1}$).

Vale a pena observar que mesmo em uma concentração inicial mais elevada ($10 \mu\text{mol L}^{-1}$), o Cd^{2+} remanescente após o tempo de equilíbrio, foi de apenas $0,073 \mu\text{mol L}^{-1}$ para a amostra de FDU-1/AH₁₅, isto é, 99,3% da concentração inicial de Cd^{2+} utilizado nos experimentos, mostrando a excelente capacidade da remoção deste metal. Embora o índice do AH no FDU-1/AH₂₀ fosse mais elevado do que em FDU-1/AH₁₅, a capacidade de remoção do primeiro foi ligeiramente menor. Este fato certamente está relacionado à diminuição no grau de ordenação, da área superficial e do volume de poros da sílica em consequência da maior quantidade de AH presente, conforme indicado pelos resultados de isoterma de adsorção de N_2 . Na faixa de concentração estudada os perfis das curvas mostradas na FIGURA 4.21 sugerem a ocorrência de forte interação do adsorvente-adsorbato, que são responsáveis pela grande afinidade do adsorvente FDU-1/AH_x pelo Cd^{2+} .

Figura 4.20. Porcentagem de Remoção do Cd^{2+} para as fases em suspensão aquosas das amostras FDU-1 FDU-1/AH_x, pH 6 (MES 2.5 mM), tempo de equilíbrio de 24 h. Concentração inicial do Cd^{2+} entre 0.5 e 10.0 μM .

Figura 4.21. Isoterma de adsorção para o Cd^{2+} que corresponde aos dados apresentados na Figura 4.2.6.1.

4.3. IMOBILIZAÇÃO DA ENZIMA GLICOSE OXIDASE (GOX) EM MATRIZ DE SÍLICA MESOPOROSA ORDENADA CÚBICA FDU-1 COM POROS EXPANDIDOS

4.3.1. INTRODUÇÃO

Yu et al., 2000 e 2001, utilizaram copolímeros tribloco PEO-PBO-PEO contendo o segmento Poli (óxido de butileno) que é mais hidrofóbico como agente direcionador de estrutura. Esse copolímero propiciou a obtenção de sílicas com estrutura mesoporosa altamente ordenada e ultra-hidrotermicamente estável, com tamanho de poro uniforme (12 nm). Esses materiais codificados como FDU-1 possuem muitas vantagens em relação às peneiras moleculares da família M41S (YU et al., 2000 e 2001), as suas áreas superficiais específicas elevadas, grandes volumes de mesoporos, diâmetros de poro ajustáveis, maior espessura de paredes de poros, tornaram esses materiais muito atrativos do ponto de vista de aplicações, como por exemplo, na área de catálise, separações, adsorção, imobilização de biomoléculas, fabricação de componentes eletrônicos, sensores e dispositivos óptico. Em muita dessas aplicações exigem-se materiais com elevada estabilidade hidrotérmica e/ou térmica (KRUK et al. 2004).

A fixação de espécies biologicamente ativas dentro de materiais inorgânicos combina a alta seletividade das reações enzimáticas com as propriedades mecânicas do suporte. Esta união foi importante para muitas novas aplicações no campo dos sensores químicos e biocatálise. Os métodos de imobilização física de enzimas incluem, atração covalente, ou adsorção na superfície do suporte, membranas semipermeáveis ou entrapamento por sol-gel e microencapsulação. A técnica de imobilização deve permitir que a enzima mantenha sua atividade catalítica e possa atenuar outros processos que são prejudiciais à enzima, tais como a autólise (por exemplo, processo de desnaturação). O suporte deve permitir a imobilização de grande quantidade de enzima, permitindo um bom contato enzima-substrato, tão bem como manter um ambiente físico e químico robusto. Essa classe de materiais possibilita projetar suportes adequados para a imobilização de moléculas grandes de acordo com o seu tamanho. As excelentes características sílicas mesoporosas ordenadas, além do comportamento

hidrofóbico ou hidrofílico e interações eletrostáticas, se enquadram perfeitamente no elenco de materiais adequados para os processos de imobilização de enzimas. A imobilização de espécies biologicamente ativas dentro destes materiais combina a alta seletividade das reações enzimáticas com as propriedades mecânicas do suporte. Esta combinação é importante e abre um leque para muitas das novas aplicações nos campos de sensores químicos e biocatálise (DÍAZ et al., 1996).

A glicose oxidase (GOX), (EC 1.1.3.4) catalisa a oxidação da β -D-Glicose pelo oxigênio para ácido glicônico e H_2O_2 . Essa espécie é uma proteína dimérica com massa molecular de 160 KDa, contendo uma forte interação não covalente do dinucleotídeo adenina flavina (FAD) por monômero como cofator e glicosilada por um carboidrato contendo 16% (m/m). A GOX tem um grande número de aplicações industriais devido a sua habilidade de remover glicose e oxigênio ou na produção de ácido glicônico e H_2O_2 . A GOX é usada na remoção de açúcar de ovos, produção de vinhos por álcool reduzidos, remoção de O_2 e controle do escurecimento visando aumentar o tempo de estocagem de sucos de frutas, purês, maioneses e alimentos enlatados. A GOX é também usada como alternativa na produção do H_2O_2 , alvejante têxtil ou na pasteurização do leite. O ácido glicônico e seus derivados têm sido produzidos pelo uso da GOX em grandes quantidades para aplicações industriais e farmacêuticas. A imobilização da GOX pode oferecer muitas vantagens além de sua reutilização, isto é, a fácil aplicação para ambos os sistemas contínuos e banhos, a possibilidade de melhor controle de reações, a facilidade na remoção do meio reacional e o aumento da sua estabilidade (OZYILMAZ et al., 2005).

A atividade enzimática pode ser determinada por quimiluminescência. A luminescência é um termo empregado para descrever a emissão de radiação quando um átomo ou molécula no estado excitado decai para o estado fundamental (LEITE et al., 2004). Já a quimioluminescência (QL) é o fenômeno que se refere à produção de luz no curso de uma reação química, conforme ilustrado na FIGURA 4.22. Os sistemas de QL são altamente eficientes e baseados nas moléculas QL sintéticas com o luminol e seus derivados, dioxetanos e ésteres de acridíneo (RODA et al., 2003).

Figura 4.22. Reação de oxidação do luminol em meio alcalino na presença da peroxidase.

A detecção por QL depende da medida de intensidade da luminescência gerada entre o analito de interesse na amostra e o reagente QL específico. Como técnica analítica a QL apresenta as seguintes vantagens: alta sensibilidade, e uso de uma instrumentação simples, mas por outro lado a QL depende da forma de obtenção do sinal pelo tempo e da seletividade. A principal desvantagem da detecção por QL é a necessidade de um tempo estritamente adequado entre a mistura das soluções e a detecção, uma tarefa que deve levar em conta a condução eficiente das diferentes variáveis existentes no sistema de Análise por Injeção em Fluxo (FIA). Para aliviar o problema de seletividade na detecção por QL, é necessário isolar o analito da matriz da amostra complexa. Esta etapa de separação é tipicamente conduzida pelas técnicas de cromatografia ou de eletroforese. Mas estas são lentas e utilizam instrumentação cara. Um caminho simples e mais atraente, para adquirir a desejada seletividade, é o acoplamento da detecção por QL com uma reação enzimática que é inerentemente seletiva. Desde que seja possível realizar as reações enzimáticas em variados tipos de fluxos, podem-se desenvolver poderosos métodos analíticos enzimáticos para detecção por QL (ECONOMOU et al., 2006).

No item 3.2.6 foi descrito o procedimento de síntese empregado para a obtenção da sílica FDU-1 com poros expandidos. Inicialmente o material conforme sintetizado FDU-1 (ASPE) foi estudado por termogravimetria para um melhor entendimento do processo de decomposição térmica do molde e do agente dilatador de poros e definição das melhores condições de calcinação para

obtenção da sílica FDU-1 calcinada com poros expandidos (FDU-1CPE). Esse material após calcinação foi utilizado para a imobilização da GOX e o procedimento está descrito no item 3.2.7. Várias técnicas físico-químicas e analíticas foram empregadas para a caracterização dos materiais. Os resultados e discussão estão apresentados nos itens seguintes.

4.3.2. TERMOGRAVIMETRIA/TERMOGRAVIMETRIA DERIVADA (TG/DTG)

As curvas TG/DTG da amostra de FDU-1 (ASPE) estão ilustradas na Figura 4.23 descrita no item 3.3.2 (a). Essas curvas evidenciaram três etapas de perda de massa. A primeira etapa, com $\Delta m = 9,3\%$, ocorreu entre 25 e 150 °C (T_{pico} na DTG = 55 °C) e corresponde à eliminação de água fisiossorvida. O segundo evento de perda de massa ($\Delta m = 17,9\%$) ocorreu entre 150 e 220 °C (T_{pico} na DTG = 215 °C) e o terceiro ($\Delta m = 11,6\%$) entre 220 e 330 °C (T_{pico} na DTG = 270 °C), os quais correspondem ao processo de volatilização e/ou decomposição térmica do copolímero tribloco (molde) e mesitileno (dilatador de poros), com a parcial carbonização, com formação de material carbonáceo. Esse material carbonáceo é eliminado lentamente entre 330 e 900 °C ($\Delta m = 4,1\%$). Porém, fazendo-se uma isoterma na temperatura de 540 °C por 60 min. (FIGURA 4.24) é possível eliminá-lo completamente para obtenção do material calcinado FDU-1 (CPE), pronto para imobilização da enzima.

Figura 4.23. Curvas TG/DTG da amostra de FDU-1ASPE obtidas em atmosfera de ar, $\beta = 10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, de 25 até 900 $^{\circ}\text{C}$, massa de $\sim 15\text{ mg}$ em cadinho de Pt.

As curvas T/TG/DTG estão ilustradas na Figura 4.24 descrita no item 3.3.2 (b) evidenciaram quatro etapas distintas de perdas de massa. A primeira etapa ocorreu entre 25 e 100 $^{\circ}\text{C}$ ($\Delta m = 8,0\%$ e $T_{\text{pico DTG}} = 50^{\circ}\text{C}$) pode ser atribuída à liberação de água fisiosorvida. A segunda ($\Delta m = 18,9\%$ e $T_{\text{pico DTG}} = 199^{\circ}\text{C}$) e terceira ($\Delta m = 13,5\%$ e $T_{\text{pico DTG}} = 236^{\circ}\text{C}$) perdas de massa que ocorreram entre 100 e 540 $^{\circ}\text{C}$, após 10 minutos de isoterma, corresponderam a evaporação e decomposição térmica do copolímero e dilatador de poros com carbonização parcial e, finalmente, a eliminação de material carbonáceo (entre 330 e 540 $^{\circ}\text{C}$). A quarta etapa de perda de massa ocorreu entre 620 e 1200 $^{\circ}\text{C}$ ($\Delta m = 1,6\%$) pode ser atribuídas à eliminação de grupos silanóis, com libertação de água e formação de grupos siloxanos.

Figura 4.24. Curvas TG/DTG e T obtidas $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até 540°C com isoterma de 2h a 540°C e $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até 1200°C e sob atmosfera dinâmica de ar da amostra FDU-1(ASPE).

4.3.3. DIFRAÇÃO DE RAIOS X A BAIXOS ÂNGULOS (SAXRD)

O difratograma de raios X a baixo ângulo descrito pelo método 3.3.5, apresenta a Figura 4.25 que representa a amostra de FDU-1 com os poros expandidos como sintetizado, codificados, respectivamente por FDU-1 (ASPE) e FDU-1 (CPE). A posição dos picos de difração são as mesmas daquelas observadas nas estruturas cúbicas fcc semelhantes às sílicas mesoporosas cúbicas como gaiola FDU-1 (MATOS et al., 2003). A partir dos picos de difração (111), (220) e (311) foram calculados os parâmetros de rede, que para a amostra calcinada são menores do que para a amostra FDU-1 (ASPE), devido à remoção do molde que provoca um encolhimento da estrutura. A inserção do mesitileno (dilatador de poros) durante a síntese causou um aumento médio de 2 nm no tamanho do poro em relação à síntese convencional, conduzida na mesma condição sem o uso de dilatadores (Valores inseridos na FIGURA 4.25). Para uma melhor visualização

dos picos, procedeu-se à remoção de *Background* (BG) linear e os picos de menor intensidade foram multiplicados por um fator de 4X.

Figura 4.25. Difração de raios X a baixos ângulos das amostras de FDU-1 (ASPE) e FDU-1 (CPE)

4.3.4. ISOTERMA DE ADSORÇÃO DE N₂

A isoterma de adsorção e dessorção de N₂ descrita no item 3.3.7, para a amostra de FDU-1CAPE sintetizadas utilizando um agente dilatador de poros (TMB), via tratamento hidrotérmico em estufa a 100 °C está ilustrada na FIGURA 4.26(a). Essa isoterma indicou que esse material apresenta mesoporos grandes, uniformes, como gaiolas, que possuem entradas estreitas em relação à cavidade (MATOS et al., 2003). Durante a adsorção o interior da cavidade do poro vai controlar a condensação capilar, enquanto que na dessorção é a saída estreita que controla a evaporação do líquido. Isso porque a evaporação capilar ocorreu a pressões relativas menores (0,45-0,50) do que à condensação capilar $[(P/P_0)_{ads} > (P/P_0)_{des}]$ e conduziu a um *loop* de histerese do tipo H₂, neste caso apresentou uma deformação característica de materiais com o tamanho das interconecções e entrada dos poros aumentado. Se a estrutura do poro fosse mais aberta, como

nos casos similares a canais ou cilindros (sem constrições), o *loop* de histerese também seria observado acima da menor pressão limite da histerese de adsorção-dessorção (P/P^0 de 0,4-0,5 para o N_2 a 77 K), mas, usualmente, este *loop* é estreito (MATOS et al., 2003). O evidente atraso na evaporação capilar que ocorre para esses materiais com poros em forma de gaiola está relacionado à falta de acesso direto do adsorbato (gás) condensado no interior dos poros em relação às vizinhanças da fase gasosa, devido à presença do adsorbato condensado nas conexões formadas por poros mais estreitos. Sabe-se que a evaporação capilar, a partir do interior de um poro em forma de gaiola, ocorre à mesma pressão a partir de qualquer interconexção dos poros, ou ao menor limite da histerese de adsorção-dessorção. A amostra apresentou área superficial BET de $684 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, volume de poro por *single-point* de $0,80 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$; pela análise α -plot determinou-se um volume de poro total de $0,89 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, área superficial externa $49 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ e volume de microporos de $0,09 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. A partir da análise da distribuição de tamanho de poros (PSD) determinou-se o volume de poro total de $0,79 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, volume de microporo de $0,25 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ e o tamanho do poro 11,7 nm. O gráfico da distribuição de tamanho de poros está representado na FIGURA 4.26(b) foi obtido através do método de análise de distribuição de tamanhos de poros (PSD).

Figura 4.26. (a) Isoterma de adsorção e dessorção de N_2 e (b) distribuição de tamanho de poros (PSD) para a amostra de FDU-1 (CPE).

4.3.5. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (TEM)

A obtenção da micrografia da amostra de FDU-1 (CPE) foi descrita no item 3.3.9. A Figura 4.27 ilustra a imagem de TEM da amostra que corresponde à sílica mesoporosa ordenada cúbica como gaiola FDU-1 (CPE). Foi observado um arranjo de poros bem ordenado, orientado na direção [111], com diâmetro de poro de aproximadamente 12 nm.

Figura 4.27. Imagem de microscopia eletrônica de transmissão da amostra FDU-1 (CPE) na direção [111].

4.3.6. DETERMINAÇÃO DA ATIVIDADE DA GOX IMOBILIZADA NA MATRIZ DE FDU-1 (CPE)

4.3.6.1. ESPECTROFOTOMETRIA

As curvas das soluções de GOX, solução sobrenadante foram registrados em um comprimento de onda (λ) de 436 nm conforme descrito pelo método 3.3.14 em uma solução de tampão fosfato de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$; pH = 7,0 a 25°C na presença dos seguintes reagentes: Enzima peroxidase (HRP), sol, de glicose 100 mg L^{-1} e o-dianizidina conforme descrito no item 3.3.14. A curva da absorbância em função do tempo é mostrada na Figura 4.28. As Figuras 4.29 e 4.30 mostram a atividade da amostra, isto é, da solução de GOX. Os dados obtidos para traçar as curvas da concentração do H_2O_2 foram calculados a partir da Lei de Beer, pela equação: $A = \epsilon b c$, onde A = absorbância, b = caminho ótico e ϵ = absortividade molar. Para esse caso $\epsilon = 0,83 \text{ cm}^2 \mu\text{mol}^{-1}$. A atividade da enzima GOX foi estimada em 601 unidades g^{-1} conforme equação obtida no gráfico da Figura 4.30.

Figura 4.28. Curva da medida da absorbância da GOX em função do tempo.

Figura 4.29. Curva da medida da concentração da GOX em função do tempo

Figura 4.30. Curva da medida da concentração da GOX em função do tempo

4.3.6.2. QUIMILUMINESCÊNCIA

O espectrofotômetro monocanal da FENTO modelo 422 foi adaptado a um sistema de análise por injeção em fluxo (FIA) para determinação de H_2O_2 , pela reação de oxidação de luminol em meio tamponado com K_2CO_3 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ utilizando como catalizador o $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, reação representada na Figura 4.22 segue o método descrito no item 3.3.15. A radiação produzida é proporcional à concentração de H_2O_2 formada durante a seguinte equação de reação (1):

Os sinais transientes obtidos com as soluções de referência de H_2O_2 estão representados na Figura 4.31. A resposta linear foi obtida em uma faixa de 25 até $200 \mu\text{mol L}^{-1}$ de H_2O_2 com a qual se obteve a equação: $I = 0,11t + 0,35$, (onde I = intensidade e t = tempo) relacionando o sinal com a concentração é apresentada na Figura 4.32. A Figura 4.33 apresenta o gráfico da concentração de H_2O_2 em função do tempo, representando a atividade da enzima imobilizada na sílica FDU-1 (CPE), da solução de GOX e da solução de GOX sobrenadante, onde podemos observar um comportamento linear até o tempo de aproximadamente 5 minutos e em seguida nos dois minutos seguintes ocorreu uma oscilação do sinal nas amostras da solução de GOX e GOX imobilizada na sílica FDU-1. O comportamento linear observado para a atividade da amostra da solução de GOX sobrenadante se mantém até 13 min. Após o período de 7 e 13 minutos as amostras de GOX, GOX imobilizada na sílica e na solução sobrenadante de GOX começam a aparecer oscilações (Figura 4.33). A atividade da enzima GOX imobilizada na sílica FDU-1 (CPE), da solução sobrenadante e da solução de GOX foram estimadas em 233, 391 e 629 unidades g^{-1} , respectivamente, calculadas a partir das equações obtidas na Figura 4.34. O resultado encontrado para a atividade da GOX parece consistente quando comparado ao valor da GOX calculado através dos resultados de espectrofotometria com o reagente o-dianizidina.

Figura 4.31. Sinais transientes obtidos para soluções de H_2O_2 no intervalo de 50 a 200 $\mu\text{mol L}^{-1}$

Figura 4.32 Curva analítica relacionando a intensidade e a concentração de H_2O_2

Figura 4.33. Curva da $[\text{H}_2\text{O}_2]$ em função do tempo de reação, determinada experimentalmente para amostra de Gox imobilizada na matriz da sílica FDU-1 CPE.

Figura 4.34. Curvas de Atividade Enzimática em função do tempo de reação em minutos, determinada experimentalmente para amostra de GOX imobilizada na matriz da sílica FDU-1 (CPE), da solução sobrenadante e da solução de GOX.

4.4. SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÕES CATALÍTICAS DA TS-1/FDU-1 NA DEGRADAÇÃO DO FENOL

4.4.1. INTRODUÇÃO

Os materiais que apresentam estruturas cúbicas 3D, tais como: MCM-48, SBA-1, SBA-16 e FDU-1 devido à sua estrutura e formato característicos, apresentam muitas vantagens quando comparadas com as estruturas mesoporosas hexagonais com canais unidimensionais. Uma das possíveis aplicações para esta classe de materiais de estrutura cúbica 3D seria sintetizar uma estrutura mesoporosa com zeólita incorporada nas paredes do material conforme realizado com o MCM-41 (CORMA et al., 1994 e BLASCO et al., 1995) e o SBA-15 (HAN et al., 2003), ambos com estrutura hexagonal.

O titanossilicato-1 (TS-1) foi descoberto por Enichem (TARAMASSO et al., 1983). É uma peneira molecular com estrutura MFI (BRAGA e MORGON, 2007), no qual sítios de titânio isolados na estrutura da zeólita agem como sítios ativos para a oxidação de uma variedade de substratos orgânicos utilizando H_2O_2 com agente oxidante. TS-1 é um conhecido catalisador para hidroxilação aromática, epoxidação de alcenos, oxidação de cetonas, álcoois, alcanos e o iniciador de uma intensa variedade de pesquisas em peneiras moleculares redox (KIM et al., 2003). O interesse deste trabalho é verificar a possibilidade de aplicação da sílica mesoporosa cúbica ordenada como gaiola FDU-1 incorporada com a zeólita TS-1 nas paredes, afim de aplicá-la como catalisador na degradação de fenol, um importante poluente, verificando sua eficiência em fotocatalise heterogênea (FT).

A FT está incluída dentro de uma classe de processos conhecidos como Processos Oxidativos Avançados (POA) (LEGRINE et al., 1993). Os POAs têm em comum a geração de radicais hidroxilas, os quais são responsáveis pela oxidação de compostos orgânicos poluentes.

A FT baseia-se na geração de radicais hidroxilas através da oxidação de O_2 e H_2O pelo par e^-/h^+ fotogerados presentes na superfície do semiconductor. O princípio da FT sustenta-se na excitação eletrônica do fotocatalisador (semiconductor) através da incidência de radiação composta por fótons com

energia maior ou igual à sua energia de *band-gap* do semiconductor. Assim tem-se a formação de elétrons na banda de condução ($e^-_{(bc)}$) e de vacâncias na banda de condução ($h^+_{(bv)}$) (LINSEBIGLER et al., 1995). A geração dos radicais hidroxilas pode ocorrer por uma grande variedade de reações de redução e oxidação de moléculas de H_2O , O_2 e OH^- adsorvidas na superfície das partículas dos semicondutores e os mecanismos definitivos de formação dos radicais hidroxilas ($OH^\cdot$) não são consenso no meio científico. Entretanto algumas reações podem exemplificar a geração de radicais pelo processo de fotocatalise heterogênea (LEGRINE et al., 1993; LINSEBIGLER et al., 1993 e LITTER et al., 1999), equações de reação 1, 2 e 3.

Uma vasta quantidade de semicondutores pode ser empregada como fotocatalisadores no processo de FT, tais como: ZnO , TiO_2 , CdS , etc. entretanto o TiO_2 é o semiconductor mais vastamente empregado devido a algumas de suas propriedades que são de grande importância como a insolubilidade em água, estabilidade em uma ampla faixa de pH e sua atoxicidade (DIEBOLD et al., 2003).

Sendo esse tipo de fotocatalise um processo heterogêneo alguns parâmetros mostram-se muito importantes para a interação do catalisador com os precursores dos radicais hidroxilas, H_2O e O_2 , principalmente as propriedades superficiais dos catalisadores como área superficial, presença de defeitos de superfície e a morfologia das partículas dos fotocatalisadores (LINSEBIGLER et al., 1993 e LITTER et al., 1999).

Assim, as alterações das características superficiais dos fotocatalisadores podem produzir uma melhoria no processo de fotocatalise heterogênea gerando uma melhor eficiência na degradação de compostos poluentes orgânicos.

4.4.2. ASPECTOS GERAIS

Os materiais sintetizados foram isolados como sólidos na forma de um pó leve e muito fino de coloração branca e em todas as sínteses indicou a ausência de degradação térmica do copolímero durante o tratamento hidrotérmico em forno de microondas em todos os diferentes tempos. No item 3.2.8 foi descrito o procedimento de síntese empregado para a obtenção da sílica mesoporosa ordenada com a zeólita TS-1 incorporada em suas paredes e denominada TS-1/FDU-1. Inicialmente o material conforme sintetizado TS-1/FDU-1 foi estudado por termogravimetria para um melhor entendimento do processo de decomposição térmica dos moldes (TPAOH e Vorasurf 504[®]). Esse material foi utilizado para estudar as propriedades catalíticas para a degradação do Fenol conforme o procedimento descrito nos itens 3.3.16 a 3.3.20. Várias técnicas físico-químicas e analíticas foram empregadas para a caracterização dos materiais. Os resultados e discussão estão apresentados nos itens seguintes.

Para facilitar a apresentação dos resultados, as amostras foram identificadas por TMOxAS, TMOxEX, TMOxC, TMOxTT e TS-1/FDU-1. A Tabela 4.4 esclarece cada notação utilizada.

Tabela 4.4. Notação utilizada na descrição das amostras

Notação	Descrição das amostras
TS-1	Zeólita titanossilicato-1
TS-1/FDU-1	Zeólita titanossilicato-1 incorporada nas paredes da sílica FDU-1
TMO	Amostra obtida após tratamento hidrotérmico em Forno de microondas.
x	Tempo de exposição em min. (15, 30, 60, 120) usado no tratamento hidrotérmico em forno de microondas.
AS	Amostra como sintetizada.
EX	Amostra após extração com solvente em extrator de soxhlet.
C	Amostra submetida a calcinação com $\beta = 2 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até 450°C por 2h em N ₂ e ar.
TT	Amostra submetida a tratamento térmico com $\beta = 10 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até 600 °C em ar.

4.4.3. TERMOGRAVIMETRIA E TERMOGRAVIMETRIA DERIVADA (TG/DTG)

No item 3.2.8 foi descrito o procedimento de síntese das amostras de titanossilicato-1 incorporado às paredes da sílica mesoporosa ordenada cúbica FDU-1, codificada como TS-1/FDU-1. Essas amostras foram obtidas em diferentes tempos de tratamento térmico em forno de microondas (15, 30, 60 e 120 min.).

Para os estudos relacionados às propriedades catalíticas utilizando o processo de fotocatalise heterogênea foi escolhida a amostra sintetizada em forno de microondas tratada hidrotérmica por 60 minutos após extração por solvente, calcinada e submetida a tratamentos térmicos após extração (TMO60EX, TMO60C e TMO60TT) isto é devido as suas propriedades texturais e extruturais serem muito próximas das amostras sintetizadas pelo método convencional.

Os ensaios termogravimétricos foram realizados com o objetivo de verificar o comportamento térmico dos materiais incorporados com a Zeólita TS-1 e ainda estimar a eficiência do processo de extração dos moldes (copolímero e TPAOH). Para isso foram obtidas as curvas TG/DTG das amostras como sintetizadas (AS) e da corresponde amostra submetida ao processo de extração com solvente (EX). A curva TG/DTG dessa amostra está ilustrada na Figura 4.35 escolhida para representar as curvas TG/DTG, as demais curvas são mostradas no APÊNDICE A e os dados obtidos das respectivas curvas foram listados nas Tabelas 4.5 e 4.6. As curvas TG/DTG evidenciaram perda de massa (Δm_1) da temperatura ambiente até a faixa entre 80 e 90°C para as amostras AS e entre 179 e 200°C para as amostras EX, essa etapa corresponde a eliminação de água fisiossorvida. A temperatura do 1º pico DTG das amostras AS variou de 38 a 50°C, enquanto para as amostras EX variou de 56 a 63°C. No caso das amostras AS são observadas duas etapas distintas de perda de massa (Δm_2 e Δm_3) que ocorrem, respectivamente, entre 90 a 265°C e 265 a 600°C e são devido à decomposição térmica dos moldes. Enquanto para a amostra EX essa eliminação dos moldes ocorre em apenas uma etapa (Δm_2), entre 190 a 600°C. A temperatura onset referente a esse evento variou entre 167 e 173°C para as amostras AS e entre 246 e 268°C para as amostras EX. As temperaturas de pico nas curvas DTG variaram entre 199 e 213°C

e entre 267 e 315 °C para as amostras AS e entre 301 e 324 °C para as amostras EX (Tabela 4.6). Para ambos os casos observa-se uma lenta e gradativa perda de massa entre 600 e 900 °C que corresponde a desidroxilação dos grupos silanóis. A partir da perda de água fisiossorvida (Δm_1) foi possível ajustar a eliminação dos moldes de cada tipo de amostra para a base seca. Por comparação entre as curvas TG/DTG das amostras AS com aquelas das correspondentes EX, até a temperatura de 600 °C, foi possível estimar quanto dos moldes foram removidos e assim encontrar a eficiência do método de extração em percentagem. Por exemplo, no caso das amostras TMO15AS e TMO15EX os valores de Δm_1 foram, respectivamente, 3 e 8% e do total de moldes 38 e 8%. Normalizando para a base seca tem-se um teor de moldes de 39 e 9%, respectivamente, para as amostras TMO15AS e TMO15EX. Esses dados indicam que 30% do molde foi removido, revelando uma eficiência de extração de 81% (Tabela 4.5).

Tabela 4.5. Porcentagem de molde extraído por etanol em extrator de *soxhlet*.

Amostras	Teor de molde (%)	Teor extraído (%)
	39	
TMO15EX (TS-1/FDU-1)	9	81
TMO30AS (TS-1/FDU-1)	39	
TMO30EX (TS-1/FDU-1)	8	83
TMO60AS (TS-1/FDU-1)	40	
TMO60EX (TS-1/FDU-1)	9	82
TMO60AS2 (TS-1/FDU-1)	40	
TMO60EX2 (TS-1/FDU-1)	9	85
TMO120AS (TS-1/FDU-1)	39	
TMO120EX (TS-1/FDU-1)	7	82

Tabela 4.6. Resultados da análise térmica para as amostras de TS-1/FDU-1 de TMOxAS e TMOxEX.

Amostras (TS-1/FDU-1)	Δm_1 (%)	Δm_2 (%)	Δm_3 (%)	T_{onset} (°C)	1ª T_{pico} DTG (°C)	2ª T_{pico} DTG (°C)	3ª T_{pico} DTG (°C)
TMO15AS	3	18	20	173	38	203	284
TMO15EX	8	8	-	274	63	307	-
TMO30AS	2	19	19	172	48	213	315
TMO30EX	7	9	-	262	56	324	-
TMO60AS	1	23	17	167	50	203	299
TMO60EX	8	8	-	268	57	317	-
TMO60AS2	1	22	18	168	50	199	267
TMO60EX2	7	8	-	266	59	301	-
TMO120AS	2	20	18	172	48	208	280
TMO120EX	6	7	-	267	59	324	-

Figura 4.35. Curvas TG/DTG das amostras sintetizadas TS-1/FDU-1 obtidas por tratamento hidrotérmico em forno convencional (Estufa) por 24 h obtendo-se a amostra TMO60AS2 e após extração por solvente a amostra TMO60EX2.

4.4.4. MEDIDAS DE ESPECTROFOTÔMETRIA DE RUTHERFORD RETRO ESPALHADAS (RBS)

O procedimento do ensaio de RBS para determinação da composição da mostra (TMO60EX2), está descrito no item 3.3.4. O resultado obtido para amostra TS-1/FDU-1 sintetizada por tratamento hidrotérmico a 100 °C por um período de 60 minutos em forno de microondas foi de 1,8 % para o TiO_2 .

4.4.5. DIFRAÇÃO DE RAIOS X A BAIXO ÂNGULO (SAXRD)

A Figura 4.36 apresenta o difratograma de raios X a baixo ângulo (SAXRD) que utilizou a metodologia do item 3.3.5 para a amostra de TS-1/FDU-1 (TMO60AS2 e EX2) sintetizada utilizando como fonte de calor para tratamento hidrotérmico um forno de microondas. A remoção do polímero foi feita por extração com solvente, os demais difratogramas estão incluídos no APÊNDICE A. As posições dos picos de difração das amostras como-sintetizadas e após extração por solvente são compatíveis com aquelas de uma estrutura ordenada cúbica em forma de gaiola, tipo FDU-1 conforme Matos et al. em 2003 e Fantini et al. em 2005. Podemos inferir a presença de fases hexagonais, que pode explicar a diferença de 5% nos cálculos de parâmetros de rede obtidos com os picos (111), (220) e (310) conforme Fantini et al. em 2005.

A Tabela 4.7 apresenta os dados obtidos para as distâncias interplanares e os parâmetros de rede da estrutura cúbica das amostras. Todas as amostras sintetizadas em todos os tempos de exposição a microondas e estufa possuem uma estrutura de mesoporos ordenada. Os parâmetros de rede mostram que esses materiais possuem propriedades texturais similares e de boa qualidade, pois foram obtidos valores de “a” entre 20 nm e 26 nm. Os parâmetros de rede das amostras após extração com solvente são menores que aqueles dos materiais como-sintetizados, devido ao encolhimento da estrutura de mesoporos, tal qual se observa após calcinação. Entretanto, materiais calcinados apresentam um maior encolhimento (Fantini et al., 2005), o que mostra a eficácia do processo de extração por solvente. Os maiores parâmetros de rede foram obtidos para a amostra TMO120AS e TMO120EX. Para uma melhor visualização dos picos de

difração de menor intensidade, houve a remoção de background linear (BG) e as menores intensidades foram multiplicadas por 4. Os difratogramas de raios X das amostras TMOxEX mostram perfis semelhantes. As intensidades dos picos de difração (111) das amostras sintetizadas em forno microondas são, em alguns casos, equivalentes à intensidade obtida para a amostra TMO60EX2. Porém, as intensidades (I) das amostras TMO30EX ($I=104,9$) e TMO120EX ($I=116,0$) são maiores que a da amostra TMO60EX2 ($I= 88,1$). A análise quantitativa das intensidades difratadas ainda necessita de maiores estudos para ser finalizada. O pico (111) da amostra TMO120AS apresentou um formato diferente de todas as outras amostras. Esse perfil pode ser devido a dois tamanhos diferentes de mesoporos ordenados, que colapsam após a remoção do molde. Após a extração por solvente o perfil deste pico torna-se idêntico ao das outras amostras, demonstrando que o processo de extração por solvente influencia na formação destes materiais. Esse comportamento ainda necessita de mais estudos para ser explicado. Relacionando os dados de SAXRD com os de adsorção de N_2 a 77 K, puderam se obter informações sobre as propriedades texturais dos sistemas TS-1/FDU-1 sintetizados.

Tabela 4.7 Tabela das distancias interplanares [$d_{(hkl)}$] e parâmetros de rede “a” das amostras de TS-1/FDU-1 sintetizadas em forno de microondas por 15, 30, 60 e 120 min.

Amostras		$d_{(hkl)}$ (nm)			a (nm)	
Picos	(111)	(220)	(311)	(111)	(220)	(311)
TMO15AS	14,1	7,4	7,0	24,4	20,9	23,2
TMO15EX	13,8	7,2	6,8	23,9	20,4	22,6
TMO30AS	14,7	7,6	7,1	25,4	21,4	23,5
TMO30EX	14,7	7,7	7,2	25,4	21,8	23,9
TMO60AS	14,7	7,4	7,0	25,4	21,0	23,3
TMO60EX	14,2	7,8	7,3	24,7	22,1	24,2
TMO120AS	15,3	8,1	7,3	26,5	23,0	24,2
TMO120EX	15,3	8,1	7,3	26,5	23,0	24,2
TMO60AS2	14,9	8,3	7,5	25,8	23,4	24,9
TMO60EX2	15,2	8,1	7,7	26,2	23,0	25,5

Figura 4.36. Difração de raios X a baixos ângulos das amostras de TS-1/FDU-1, (TMO60AS2 e TMO60EX2).

4.4.6. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DE N₂

As isotermas de adsorção de N₂ feitas conforme método descrito no item 3.3.7, para as amostras de sílica sintetizadas via tratamento hidrotérmico em forno de microondas para o tempo de síntese de 60 minutos é apresentada na Figura 4.37, as isotermas das demais amostras estão incluídas no APÊNDICE A. As isotermas desses materiais se caracterizam por apresentar mesoporos grandes, uniformes e em forma de gaiola (MATOS et al., 2003), Esses mesoporos possuem entradas muito mais estreitas do que o seu interior (MATOS et al., 2003). Durante a adsorção o interior da cavidade do poro vai controlar a condensação capilar, enquanto que na dessorção é a estreita saída que controla a evaporação do líquido, porque a evaporação capilar (a pressões relativas de 0,45-0,50) foi significativamente atrasada em relação à condensação capilar $[(P/P_0)_{ads} > (P/P_0)_{dês}]$ e conduziu a um loop de histerese do tipo H₂. Se a estrutura do poro

fosse mais aberta, como nos casos similares a canais ou cilindros (sem constrições), o loop de histerese também seria observado acima da menor pressão limite da histerese de adsorção-dessorção (P/P^0 de 0,4-0,5 para o N_2 a 196°C), mas, usualmente, este *loop* é estreito (KRUK et al., 1997). O evidente atraso na evaporação capilar observado em materiais com poros em forma de gaiola está relacionado à falta de acesso direto do adsorbato (gás) condensado no interior dos poros em relação a fase gasosa às vizinhanças, devido à presença do adsorbato condensado nas conexões formadas por poros mais estreitos (Ravikovich e Neimark, 2002). Sabe-se que a evaporação capilar, a partir do interior de um poro em forma de gaiola, ocorre à mesma pressão a partir de qualquer interconexão dos poros, ou ao menor limite da histerese de adsorção-dessorção. O comportamento observado para as amostras sintetizadas em forno de microondas corresponde ao da descrição relatada, a qual evidência que os poros têm o formato de gaiola e o tamanho da entrada desses é relativamente pequeno. Com base em estudos recentes de adsorção-dessorção para poros cilíndricos (KRUK et al., 2000; MATOS et al., 2003), concluiu-se que um atraso na evaporação capilar do N_2 a 77 K, a partir de poros em forma de gaiola para um limite de pressão abaixo da histerese, o diâmetro de entrada de poros tem que ser abaixo de cerca de 5 nm. A isoterma de adsorção de N_2 está representada na Figura 4.37, como TMO60EX2 é característica da isoterma do tipo IV e loop de histerese tipo H_2 , similar àquelas obtidas de amostras sintetizadas por tratamento hidrotérmico em forno convencional à temperatura de 100°C . Porém, as isotermas das amostras obtidas, após tratamento em forno de microondas nos tempos de 120 e mais pronunciadamente em 60 minutos (TMO120EX e TMO60EX), apresentaram um *loop* de histerese tipo H_2 , um pouco deformado, tendendo para uma histerese do tipo H_1 . Os dados obtidos nas análises das isotermas de adsorção de N_2 estão listados nas Tabelas 4.8 e 4.9. Os gráficos da distribuição de tamanho de poros estão representados na Figura 4.38, foram obtidos através do método de análise de distribuição de tamanhos de poros (PSD).

Figura 4.37. Isotermas de adsorção e dessorção de N_2 da amostra TS-1/FDU-1 (TMO60EX2).

Figura 4.38. Gráfico da distribuição de tamanho de poros (PSD) das amostras TMO15EX, TMO30EX, TMO60EX, TMO120EX e TMO60EX2.

Tabela 4.8. Dados de adsorção para as amostras TMOxEX

Amostras	S_{BET}	V_{P}	Análise	α_s -plot	Análise (PSD)			
		<i>Single point</i>	V_{pt}	V_{mp}	S_{sext}	V_{TP}	V_{MP}	W_{p}
	(m^2g^{-1})	cm^3g^{-1}	cm^3g^{-1}	cm^3g^{-1}	m^2g^{-1}	cm^3g^{-1}	cm^3g^{-1}	nm
TMO15EX	717	0.74	0.73	0.09	525	0.69	0.41	10.0
TMO30EX	770	0.82	0.94	0.08	589	0.75	0.45	10.0
TMO60EX	778	0.86	0.52	0.06	663	0.86	0.55	11.4
TMO120EX	779	0.92	1.02	0.03	702	0.68	0.42	10.1
TMO60EX2	735	0.93	1.00	0.02	689	0.90	0.61	11.4

a) BET Área superficial na faixa de P/P_0 de 0.02 - 0.15 (para pressões maiores a constante BET é negativa) b) Análise α_s -plot : volume de poro total na faixa de 2.0-3.0 e volume de microporos na faixa de 1.0-1.3. c) Análise da distribuição de tamanhos de poros (PSD) : Largura do poro ao máximo da PSD e volume de microporos na faixa abaixo de 3nm.

Tabela 4.9. Resultados das propriedades estruturais obtidos a partir da combinação dos dados de SAXRD e das isotermas de adsorção de N_2 para as amostras após extração por solvente.

Amostras	a (nm)	W_{d} (nm)	D_{p} (nm)	V_{M}	V_{m}	ϵ_{me}	b_{min} (nm)	b (nm)
	"SAXRD"	"BJH"	"NLDFT"	(cm^3g^{-1})	(cm^3g^{-1})			
TMO15EX	23.9	10.0	13.3	0.41	0.28	0.358	3.6	8.0
TMO30EX	25.4	10.0	14.3	0.45	0.30	0.374	3.7	8.0
TMO60EX	24.7	11.4	14.4	0.55	0.31	0.418	3.1	6.7
TMO120EX	26.5	10.1	14.9	0.42	0.26	0.370	3.8	8.5
TMO60EX2	26.2	11.4	15.7	0.61	0.29	0.450	2.8	6.4

4.4.7. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (TEM)

A micrografia gerada para esta amostra foi obtida conforme método descrito no item 3.3.9. A imagem de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) obtida da amostra TMO60C na direção [111] está apresentada na Figura 4.39.

Figura 4.39. Imagem de microscopia eletrônica de transmissão da amostra TMO60C (TS-1/FDU-1)

4.4.8. FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

Como as propriedades de superfície do catalisador, neste caso a zeólita TS-1, mostra grande influência na eficiência do processo de degradação por fotocatalise heterogênea, buscou-se através do emprego de sílicas mesoporosas incorporadas com a Zeólita TS-1 uma maior área superficial para tentar melhorar a eficiência do processo fotocatalítico. Para avaliar a influência de estruturas mesoporosas (TS-1/FDU-1) na capacidade catalítica da TS-1 empregou-se como poluente modelo o fenol. Assim, a importância destas estruturas mesoporosas ordenadas serão estudadas e suas propriedades relacionadas com a eficiência do processo de fotocatalise heterogênea empregando o (TS-1/FDU-1) como fotocatalisador.

Inicialmente, efetuou-se a degradação fotoquímica do fenol empregando apenas a radiação ultravioleta, desta forma, tem-se claramente a contribuição fotoquímica no processo fotocatalítico heterogêneo de decomposição do poluente modelo. A contribuição fotoquímica da radiação ultravioleta é mostrada na Figura 18. Também de igual importância é observar a participação da sílica FDU-1 na fotocatalise. Assim, um experimento de degradação contendo a sílica FDU-1, sem a incorporação da Zeólita TS-1, a solução de poluente e radiação ultravioleta foi efetuado, Figura 4.40. Desta forma, as contribuições individuais dos participantes sendo determinadas, UV e do suporte de sílica FDU-1, a avaliação da atividade fotocatalítica do TS-1 incorporado às paredes da sílica FDU-1 será determinada com segurança.

Figura 4.40. Participação da radiação ultravioleta e da sílica FDU-1 na degradação de fenol. [fenol]= 250 mg.mL⁻¹, fluxo de O₂= 15 ml.min⁻¹, [sílica]= 0,4 mg.mL⁻¹.

Tanto o processo fotoquímico quanto a sílica FDU-1 mostraram um perfil de degradação da solução de fenol semelhante, evidenciando que o suporte de sílica

não apresentou nenhuma atividade catalítica na degradação do poluente, Figura 4.41. A sílica FDU-1 que será empregada como suporte para a

zeólita TS-1 efetuou-se a síntese incorporando TS-1 nas paredes deste material (FDU-1). Sua atividade catalítica foi testada na degradação de fenol. Na Figura 4.41, foi apresentada a resposta do processo de fotocatalise heterogênea utilizando como fotocatalisador, a zeólita TS-1 incorporada às paredes da sílica FDU-1. Observa-se que essa incorporação alterou o perfil da curva de degradação e nem o valor final de redução do fenol, o qual manteve-se no patamar de 85 % de redução na concentração inicial de fenol para um tempo de exposição à radiação de 120 minutos.

Figura 4.41. Resposta catalítica da TS-1 incorporada a sílica mesoporosa FDU-1 na degradação de fenol. [fenol]= 250 mg.mL⁻¹, fluxo de O₂= 15 ml.min⁻¹, [catalisador]= 0,4 mg.mL⁻¹.

O TS-1/FDU-1 não mostrou atividade catalítica no processo de fotodegradação de fenol, pois o resultado do tratamento foi muito próximo ao observado para o processo contendo apenas a sílica e conseqüentemente similar ao obtido para a ação do UV, processo fotoquímico. Possivelmente a falta de uma

calcinação posterior à síntese do material, com a finalidade de cristalizar a TS-1 introduzida na matriz de sílica, seja responsável pela resposta negativa na degradação do fenol. Assim, a tentativa de induzir a cristalização da TS-1 através de sua incorporação nas paredes da SMO não foi bem sucedida. Pois a cristalinidade do TiO_2 (componente da TS-1) é importante para a geração do par e^-/h^+ e conseqüentemente a geração dos radicais responsáveis pela oxidação dos compostos orgânicos. Para tentar solucionar o problema, adotou-se uma etapa de calcinação depois da extração com solvente do TS-1/FDU-1 a fim de cristalizar a TS-1. A resposta catalítica da TS-1/FDU-1 (TMO60C) é apresentada na Figura 4.42. Novamente como se observa na Figura 4.42, o TS-1/FDU-1 (TMO60C) não apresentou atividade fotocatalítica e conseqüentemente sua contribuição ao processo de fotocatalise heterogênea não foi verificado. Os resultados apresentados mostram que a hipótese a respeito da falta de cristalinidade da TS-1 não foi contornada somente pela calcinação da amostra e pode-se descartá-la para a falta de atividade do material.

Figura 4.42. Resposta catalítica da Sílica TS-1/FDU-1 na degradação de fenol. $[\text{fenol}] = 250 \text{ mg.mL}^{-1}$, fluxo de $\text{O}_2 = 15 \text{ mL.min}^{-1}$, $[\text{catalisador}] = 0,4 \text{ mg.mL}^{-1}$.

Entretanto, nesta síntese idealizou-se um material contendo 5% da TS-1 incorporada nas paredes da SMO. Desta forma, a proporção da zeólita com relação à amostra obtida tenha baixa concentração da TS-1 nas paredes do material. Assim a estrutura mesoporosa cúbica altamente ordenada como gaiolas FDU-1 não estava contribuindo na atividade catalítica da TS-1. Pois, a quantidade final do semiconductor, o qual é o fotocatalisador responsável pela degradação do fenol, possivelmente é muito baixa. No processo de fotocatalise heterogênea foi empregada uma concentração de catalisador de $0,4 \text{ mg.mL}^{-1}$, a qual esta relacionada com a massa final da sílica TS-1/FDU-1. Assim, a quantidade da TS-1 que efetivamente está presente no material é muito menor. Portanto, a contribuição da sílica mesoporosa ordenada não apresentou influência na atividade catalítica da TS-1 devido à baixa quantidade do semiconductor presente no material final. Tendo em vista as limitações dos materiais sintetizados e verificados os possíveis parâmetros que contribuíram para a falta de atividade fotocatalítica. Sintetizou-se novamente a sílica mesoporosa ordenada, adotando-se uma nova estratégia de síntese para estes materiais a fim de evitar a perda de TiO_2 no processo de lavagem e assim produzir um efeito benéfico à degradação de fenol pelo processo de fotocatalise heterogênea. Com o intuito de verificar se as estruturas mesoporosas podiam contribuir para a retenção de fenol em seus poros, efetuou-se para este material um teste de adsorção de fenol antes do processo de degradação. Desta forma, a sílica TS-1/FDU-1 foi mantida em contato com a solução de fenol por um período de 20 minutos em ambiente sem iluminação, as concentrações adotadas neste estudo tanto para a solução de fenol, quanto para a concentração de catalisador, foram às mesmas empregadas anteriormente nos processos de degradação de fenol por fotocatalise heterogênea. Na Figura 4.43 observam-se os resultados para adsorção de fenol na amostra de TS-1/FDU-1 (TMO60C).

Figura 4.43. Capacidade de adsorção de fenol da sílica mesoporosa ordenada TS-1/FDU-1. **(a)** diminuição da concentração de fenol após 20 min. de contato entre a sílica TS-1/FDU-1 e a solução de fenol; **(b)** diminuição na concentração de carbono orgânico (COT) total após 20 min. de contato entre a sílica FDU-1 e a solução de fenol. [fenol]= 250 mg.mL⁻¹, [catalisador]= 0,4 mg.mL⁻¹.

A amostra de TS-1/FDU-1 demonstrou uma grande capacidade de adsorção de fenol em seus poros. A amostra de TS-1/FDU-1 foi capaz de adsorver aproximadamente 24 % de todo o fenol presente na solução em 20 minutos de contato. Este resultado é confirmado pela diminuição na quantidade inicial de carbono orgânico total presente na solução antes da adsorção, aproximadamente 8 % de diminuição da concentração inicial de carbono. Desta forma, as estruturas mesoporosas mostram-se capazes de adsorver o fenol presente na solução, funcionando como um concentrador do poluente e conseqüentemente favorecer o contato com o fotocatalisador (Zeólita TS-1) e também o processo de fotocatalise heterogênea. Tendo em vista esta propriedade do material, submeteu-se o mesmo ao teste fotocatalítico de degradação de fenol para verificar a atividade do material sintetizado. Na Figura 4.44 esta representando a resposta catalítica da sílica TMO60EX submetida a tratamento térmico por 2h a 450 °C em atmosfera de ar.

Figura 4.44. Resposta catalítica da sílica mesoporosa TS-1/FDU-1 com tratamento térmico a 450 °C por 2 h na degradação de fenol. [fenol] = 250 mg.mL⁻¹, fluxo de O₂ = 15 ml.min⁻¹, [catalisador] = 0,4 mg.mL⁻¹.

A comparação entre os valores de degradação entre a amostra submetida a tratamento térmico e os materiais obtidos para as amostras não submetidas a tratamento térmico, o resultado obtido para a ação do UV, isoladamente, mostra que o material não apresentou atividade catalítica. Assim, apesar da observação das propriedades superficiais da segunda síntese em adsorver fenol devido a sua estrutura porosa e sua alta área superficial, o material não se mostrou benéfico para o processo de fotocatalise heterogênea. Entretanto, a amostra mostrou-se atrativa para a “concentração” do poluente em sua estrutura porosa, havendo assim a possibilidade de aproveitar esta característica para o processo de fotocatalise que está diretamente relacionado em otimizar a quantidade da TS-1 cristalina em sua estrutura. Assim, provavelmente aumentar a quantidade da TS-1 presente na sílica mesoporosa seja capaz de produzir o efeito promissor para

aplicação destes materiais como futuros catalisadores para o processo de fotocatalise heterogênea.

Outros problemas foram observados além dos que foram anteriormente relatados:

O vidro (SiO_2) é um excelente absorvedor da radiação U.V. e poderia com isso comprometer o processo de fotocatalítico.

Durante o processo de tratamento hidrotémico o óxido de titânio poderia ser solubilizado quase que por completo na solução de HCl 2M e ser eliminado no processo de lavagem.

A fim de manter uma maior quantidade da zeólita TS-1 nas paredes da sílica FDU-1 foi feita uma nova síntese onde o processo de filtração e lavagem foi suprimido para evitar a eliminação do TiO_2 . Após o processo de extração por solvente a amostra TMO60EX2 foi submetida a um tratamento térmico ($\beta=10^\circ\text{Cmin}^{-1}$ até 600°C em atmosfera dinâmica de ar em forno tubular), realizou-se um teste catalítico conduzido em presença de peróxido de hidrogênio a fim de explorar o efeito sinérgico entre a ação da radiação UV, da amostra TMO60TT na presença de peróxido de hidrogênio.

A Figura 4.45 mostra a redução da concentração do fenol em aproximadamente 90% em um período de 120 min. de incidência da radiação UV. Observou-se também um aumento na capacidade de degradação do Fenol em torno de 12% em relação ao processo utilizando radiação UV e peróxido de hidrogênio. A interação entre o TS-1 e o peróxido de hidrogênio possibilitou uma maior geração de radicais $\bullet\text{OH}$, os quais são responsáveis pela oxidação das moléculas de Fenol. A geração de $\bullet\text{OH}$ pelo processo UV/peróxido de hidrogênio, formada a partir de peróxidos de hidrogênio instáveis ocorre segundo a equação de reação (1):

Entretanto os radicais $\bullet\text{OH}$ são muito mais facilmente formados a partir das espécies Titânio-Hidroperóxido formado a partir de peróxidos instáveis, a partir da

interação de peróxidos instáveis, obtidos pela interação da estrutura da TS-1 nas paredes da estrutura da amostra TMO60TT com peróxido de hidrogênio do que UV/peróxido de hidrogênio. Desta maneira comparando-se os valores das constantes cinéticas, sendo de primeira ordem, obtidas no processo UV/H₂O₂ e UV/ H₂O₂/ TMO60TT foram : 0,0133 e 0,0269 respectivamente. O efeito sinérgico entre UV/ H₂O₂/ TMO60TT na geração de radicais •OH demonstrou ser mais eficiente do que no processo UV/ H₂O₂ conforme mostrado no gráfico da Figura 4.45 e dos valores das constantes cinéticas apresentados na Figura 4.46.

Figura 4.45. Resposta catalítica da TS-1/FDU-1(TMO60TT), material submetido à tratamento térmico a 10°Cmin⁻¹ até 600°C em ar e usado na degradação de fenol. [fenol]= 250 mg.mL⁻¹, fluxo de O₂= 15 ml.min⁻¹, [catalisador]= 0,4 mg.mL⁻¹.

Figura 4.46. Regressão Linear para os dados cinéticos da Figura 4.45.

4.5. PLANEJAMENTO FATORIAL COMPOSTO CENTRAL

4.5.1. INTRODUÇÃO

A análise do mecanismo envolvido na síntese de materiais mesoporosos que usam como fonte de calor um forno de microondas, requereram avaliação experimental de fatores tais como: temperatura, pH, precursores, aditivos, surfatantes e concentração dos reagentes que certamente afetaram diretamente a química da interface na mistura de reação e portanto a natureza físico-química dos produtos. Um dos avanços mais recentes é a síntese deste material com aquecimento por microondas (FANTINI et al., 2004).

Em nosso caso particular escolhemos utilizar o planejamento fatorial com ponto central e planejamento de estrela ou composto central a fim de investigar uma região ótima para obter materiais com as melhores propriedades texturais no menor tempo de síntese possível.

O objetivo deste trabalho foi investigar através do planejamento fatorial (BENÍCIO et al., 2003) o efeito de dois fatores; tempo de agitação da mistura reacional e tempo de exposição a microondas, visando a obtenção de materiais de boa qualidade no menor tempo possível.

Oye e colaboradores em 2000 com uso do planejamento Fatorial fracionário 2^{8-4} estudaram a síntese da sílica mesoporosa ordenada hexagonal MCM-41, o planejamento consistiu de 18 sínteses, incluindo 2 pontos centrais. Foram escolhidas as seguintes variáveis: Relação molar entre fonte de sílica/CTAB, Relação molar entre H_2O /CTAB, Relação molar do NaF (catalisador)/CTAB, pH, fonte de sílica, temperatura da solução do molde, temperatura do tratamento hidrotérmico, tempo de aquecimento.

Para os dois modelos desenvolvidos e investigados pelo grupo, ambos revelaram que o pH foi a variável que apresentou maior significância estatística na síntese estudada (OYE et al., 2000).

Para materiais sintetizados utilizando como molde copolímeros bloco, Klimova e colaboradores através do desenvolvimento de um planejamento Fatorial 2^3 de um dos materiais da família de Santa Bárbara, o SBA-15. As variáveis escolhidas foram: Temperatura de reação inicial (agitação), temperatura

de tratamento hidrotérmico e tempo de tratamento hidrotérmico. Foi avaliada a influência dos parâmetros de síntese sobre algumas propriedades texturais e estruturais das amostras de SBA-15. As propriedades texturais escolhidas foram a área superficial BET, volume de poro total, diâmetro de poro, área de microporos. As propriedades estruturais escolhidas foram o parâmetro de rede e a espessura de parede dos poros.

O modelo estatístico proposto pode prever as respostas para: Área superficial BET, área de microporos, volume total de poros, diâmetro de poros, parâmetro de rede e espessura da parede dos poros. A importância deste estudo foi demonstrar que alterando as variáveis escolhidas de forma pode-se prever as características do SBA-15 com base nas condições de síntese usadas e escolher condições experimentais mais adequadas para obter materiais com características voltadas a uma determinada aplicação (KLIMOVA et al., 2006).

4.5.2. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os materiais foram obtidos na forma de um pó branco, sólido, indicando que não houve degradação do polímero durante tratamento hidrotérmico no forno de microondas. Na sequência as amostras foram lavadas e secadas a temperatura ambiente. Depois de secas essas mesmas amostras foram denominadas como sintetizadas e a seguir foram submetidas à calcinação em condições controladas de atmosfera e razão de aquecimento, essas amostras após calcinação foram denominadas calcinadas. Conforme método descrito no item 3.2.9.

Para facilitar a apresentação dos resultados e discussão, as amostras como sintetizadas foram identificadas por letras minúsculas e as amostras calcinadas por números; a Tabela 4.10 esclarece cada notação empregada.

Tabela 4.10. Descrição da simbologia empregada na identificação das amostras para o Planejamento Composto Central.

Síntese	Como sintetizada	Calcinada
1 (– –)	A	1
2 (+ –)	B	2
3 (– +)	C	3
4 (+ +)	D	4
5 (0 0)	E	5
6 (0 0)	F	6
7 (0 0)	G	7
8 (-1,41 0)	H	8
9 (0 1,41)	I	9
10 (1,41 0)	J	10
11 (0 -1,41)	K	11

4.5.3. TERMOGRAVIMETRIA E TERMOGRAVIMETRIA DERIVADA (TG/DTG)

De maneira geral pode-se observar claramente que na temperatura de 540°C os materiais mantêm-se termicamente estáveis, indicando que a calcinação das amostras “como sintetizadas” podem ser promovidas sob atmosfera de ar nessa temperatura. As curvas T/TG/DTG da amostra E, ilustradas na Figuras 4.47 como representativas da série, evidenciaram uma perda de massa entre 25°C e ~150°C. Para essa amostra, a temperatura de pico na curva DTG referente ao 1º evento foi de 40 °C e a perda de massa, de 5 %. Essa perda de massa corresponde à eliminação de água fisiossorvida. O segundo evento de perda de massa ocorreu rapidamente entre, aproximadamente, 170 e 400°C. A temperatura *onset* encontrada foi de 163 °C e a temperatura de pico na curva DTG, referente ao segundo evento térmico foi de 181 °C, conforme Tabela 4.5.2 e corresponde à decomposição térmica do copolímero tribloco com a parcial formação de material carbonáceo, sob atmosfera dinâmica de N₂. Entre 400 e 540°C a perda de massa ocorreu mais lentamente e pode ser atribuída ao fim da etapa de decomposição térmica do molde e início da eliminação do material carbonáceo que é completada

a partir da troca de atmosfera de N_2 para ar comprimido. Na temperatura de 540°C foi mantida uma isoterma de 30 minutos e ao final desse tempo os valores de variação de massa (Δm_1 para todas as amostras), indicadas na Tabela 4.11, permitiram calcular o teor de copolímero. Entre 540 e 1200°C a perda de massa de 1,8% pode ser atribuída à liberação de água proveniente da transformação dos grupos silanóis em siloxanos na superfície das sílicas. Esse evento de perda de massa foi utilizado para estimar a % de grupos silanóis (mmol OH/g SiO_2) nestes materiais, conforme indicado na Tabela 4.12. Os teores dos produtos $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (em 540°C) e SiO_2 (em 1200°C) na base seca, listados na Tabela 4.12, foram calculados considerando-se as perdas de massa relativas à eliminação de H_2O fisiossorvida e à decomposição térmica do copolímero. As curvas T/TG/DTG das outras amostras estão ilustradas no APENDICE B.

Figura 4.47. Curvas T/TG/DTG obtidas sob atmosfera de N_2 e ar, nas razões de aquecimento de 5°C min^{-1} até 540°C com isoterma em de 30 min e em seguida aquece-se a $10^\circ\text{C min}^{-1}$ até 1200°C para a amostra obtida pela síntese 5 (0 0).

Tabela 4.11. Resultados de termogravimetria das amostras de A até L.

Sínteses	Amostras	T_{onset} (°C)	Δm_1 (%)	Δm_2 (%)	Δm_3 (%)	ΔTG 1º pico (°C)	ΔTG 2º pico (°C)
1 (– –)	A	164	4,0	49,3	1,0	38	180
2 (+ –)	B	165	4,2	46,3	1,0	38	186
3 (– +)	C	166	3,1	47,4	0,9	45	185
4 (+ +)	D	170	4,1	46,6	1,5	47	185
5 (0 0)	E	163	3,6	47,6	1,8	40	181
6 (0 0)	F	175	5,7	46,2	1,3	50	195
7 (0 0)	G	170	5,1	49,2	0,9	38	188
8 ($-\sqrt{2}$ 0)	H	164	4,5	48,9	1,3	39	184
9 (0 $\sqrt{2}$)	I	164	5,5	47,9	1,3	42	184
10 ($\sqrt{2}$ 0)	J	163	2,4	49,2	1,9	41	183
11 (0 $-\sqrt{2}$)	L	168	4,5	41,5	1,1	41	189

Tabela 4.12. Percentagens de $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, SiO_2 e H_2O calculados na base seca a partir 1ª e 2ª perda de massa das amostras A a L e a quantidade calculada de grupos silanóis em $\text{mmol OH}^- \text{g}^{-1}$ de SiO_2 .

Sínteses	$\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (%)	SiO_2 (%)	H_2O (%)	$\left(\frac{\text{Si-OH}}{\text{mmol OH}} \right)$ $\left(\frac{\text{g SiO}_2}{\text{g SiO}_2} \right)$
1 (– –)	48,7	47,7	1,0	2,3
2 (+ –)	51,7	50,6	1,1	2,5
3 (– +)	51,1	50,1	1,0	2,1
4 (+ +)	51,4	49,8	1,6	3,8
5 (0 0)	50,6	48,8	1,8	4,3
6 (0 0)	51,0	49,7	1,3	3,1
7 (0 0)	48,2	47,2	1,0	2,0
8 ($-\sqrt{2}$ 0)	48,8	47,4	1,4	3,1
9 (0 $\sqrt{2}$)	49,4	48,0	1,4	3,1
10 ($\sqrt{2}$ 0)	49,5	47,6	1,9	4,4
11 (0 $-\sqrt{2}$)	56,6	55,5	1,1	2,9

4.5.4. DIFRAÇÃO DE RAIOS X A BAIXO ÂNGULO (SAXRD)

A Figura 4.48 ilustra, respectivamente, o difratograma de raios X a baixo ângulo da amostra de sílica mesoporosa ordenada cúbica como gaiola FDU-1 como sintetizada e calcinada. A posição dos picos de difração (111), (220) e (311) verificadas para todas as amostras são compatíveis com a presença de uma estrutura cúbica fcc, similar às sílicas mesoporosas ordenadas cúbicas com gaiola FDU-1 (MATOS et al., 2003).

Os parâmetros de rede das amostras calcinadas são menores do que aqueles obtidos para as amostras como sintetizadas, devido a um encolhimento da estrutura porosa por sinterização, ocorrida após o processo de calcinação. Os dados de difração de raios X mostraram que 5% da diferença nos parâmetros de rede dos picos (220) e (311) não podem ser utilizados para otimização das condições de síntese, uma vez que diferenças desta ordem de grandeza foram obtidas quando comparadas ao parâmetro de rede associado à reflexão (111). A Tabela 4.13 apresenta os parâmetros de rede a da cela cúbica das amostras como sintetizadas e calcinadas das amostras de sílica FDU-1 calculados na posição do pico (111). Os dados também mostram que o tempo de agitação e o tempo de tratamento microondas não influenciaram significativamente na estrutura das SMOs. Para uma melhor visualização dos picos de difração de menor intensidade, houve a remoção de background linear (BG) e as menores intensidades foram multiplicadas por 10.

Figura 4.48. Difração de raios X à baixos ângulos (SAXRD) da síntese 5 (0 0) calcinada e como sintetizada.

Tabela 4.13. Parâmetros de rede da cela cúbica das amostras de sílica FDU-1 calculados na posição dos picos (111).

Sínteses	Picos	(111)	(111)
		As-synthesized	Calcined
1 (– –)		21,5	16,8
2 (+ –)		21,5	17,9
3 (– +)		21,9	17,9
4 (+ +)		22,5	19,6
5 (0 0)		21,8	19,1
6 (0 0)		21,7	17,4
7 (0 0)		21,5	18,0
8 ($-\sqrt{2}$ 0)		21,6	17,4
9 (0 $\sqrt{2}$)		22,5	18,2
10 ($\sqrt{2}$ 0)		21,6	18,5
11 (0 $-\sqrt{2}$)		22,0	18,3

4.5.5. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DE N₂

As isotermas de adsorção de N₂ foram realizadas conforme método do item 3.3.7 para as amostras de sílica sintetizadas, via tratamento hidrotérmico assistidos por microondas conforme planejamento fatorial composto central mostrado na Tabela 3.2 foi apresentada na Figura 4.49 representada a amostra 5, as demais amostras estão listadas no APÊNDICE B. As isotermas desses materiais se caracterizam por apresentar mesoporos grandes, uniformes como gaiola (MATOS et al., 2003). Esses mesoporos possuem entradas muito mais estreitas do que o seu interior (MATOS et al., 2003). Durante a adsorção o interior da cavidade do poro vai controlar a condensação capilar, enquanto que na dessorção é a saída estreita dele, que controla a evaporação do líquido, visto que a evaporação capilar (a pressões relativas de 0,45-0,50) foi significativamente atrasada em relação à condensação capilar [$(P/P_0)_{ads} > (P/P_0)_{des}$] e conduziu a um *loop* de histerese do tipo H₂. Se a estrutura do poro fosse mais aberta, como nos casos similares a canais ou cilindros (sem constrições), o *loop* de histerese também seria observado acima da menor pressão limite da histerese de adsorção-dessorção (P/P^0 de 0,4-0,5 para o N₂ a 77 K), mas, usualmente, este *loop* é estreito (KRUK et al., 1997). O evidente atraso na evaporação capilar observado em materiais com poros em forma de gaiola está relacionado à falta de acesso direto do adsorbato (gás) condensado no interior dos poros em relação às vizinhanças da fase gasosa, devido à presença do adsorbato condensado nas conexões formadas por poros mais estreitos (RAVIKOVITCH e NEIMARK, 2002). Sabe-se que a evaporação capilar, a partir do interior de um poro em forma de gaiola, ocorre à mesma pressão a partir de qualquer interconexão dos poros, ou ao menor limite da histerese de adsorção-dessorção. O comportamento observado para as amostras sintetizadas em forno de microondas corresponde ao da descrição relatada, a qual evidencia que os poros têm o formato de gaiola e o tamanho da entrada desses é relativamente pequeno. Com base em estudos recentes de adsorção-dessorção para poros cilíndricos (KRUK et al., 1997 e KRUK et al., 2000), concluiu-se que ao se observar um atraso na evaporação capilar do N₂ a 77 K, a partir de poros como gaiola para um limite de pressão abaixo da

histerese, o diâmetro de entrada dos poros tem que ser abaixo de 5 nm. As isotermas de adsorção de N_2 representada na Figura 4.49 e as outras no APÊNDICE C, as amostras 1 a 11, são características de isotermas do tipo IV e *loop* de histerese tipo H_2 , similares àquelas da amostra obtida após 6h de tratamento hidrotérmico em forno convencional à temperatura de 100 °C (MATOS et al.,2003). Os dados obtidos nas análises das isotermas de adsorção de N_2 estão listados na Tabela 4.14. As amostras apresentaram área superficial BET de 515 - 714 $m^2.g^{-1}$, volume de poro avaliado pelo método *single-point* de 0,53 – 0,73 $cm^3.g^{-1}$; pela análise α -plot determinou-se um volume de poro total entre 0,53 a 0,73 $cm^3.g^{-1}$ e o volume de microporos na faixa de 0,09 - 0,15 $cm^3.g^{-1}$. A partir da análise da distribuição de tamanho de poros (PSD), determinou-se o volume de poro total de 0,46 – 0,69 $cm^3.g^{-1}$, volume de microporo de 0,11 – 0,20 $cm^3.g^{-1}$ e tamanho dos poros numa faixa entre 7,5 - 9,3 nm.

Figura 4.49. (a) Isotherma de adsorção/dessorção de N_2 e (b) distribuição de tamanho de poros (PSD) inserido para a amostra referente à síntese 5 (0 0)

Tabela 4.14. Dados de adsorção e SAXRD para as amostras de FDU-1 sintetizadas neste Planejamento Fatorial composto central.

Amostras	Propriedades Texturais				Propriedades Estruturais			
	S_{BET} (m^2g^{-1})	V_{PT} (cm^3g^{-1})	V_{MP} (cm^3g^{-1})	V_{mp} (m^2g^{-1})	AS a(nm)	Calc a(nm)	W_d (nm)	b (nm)
1 (– –)	515	0,56	0,47	0,09	21,5	16,8	7,5	3,9
2 (+ –)	622	0,68	0,59	0,09	21,5	17,9	8,5	3,5
3 (– +)	516	0,53	0,42	0,11	21,9	17,9	8,7	4,7
4 (+ +)	646	0,63	0,50	0,13	22,5	19,6	8,6	4,6
5 (0 0)	647	0,73	0,63	0,10	21,8	19,1	10,1	3,6
6 (0 0)	594	0,57	0,44	0,13	21,7	17,4	8,5	4,6
7 (0 0)	550	0,57	0,46	0,11	21,5	18,0	8,6	4,2
8 ($-\sqrt{2}$ 0)	520	0,54	0,44	0,10	21,6	17,4	8,7	4,4
9 (0 $\sqrt{2}$)	605	0,58	0,44	0,14	22,5	18,2	8,6	4,8
10 ($\sqrt{2}$ 0)	714	0,70	0,55	0,15	21,6	18,5	8,5	4,1
11 (0 $-\sqrt{2}$)	655	0,62	0,51	0,11	22,0	18,3	10,6	4,1

4.5.6. PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Nas sínteses das SMOs, as curvas T/TG/DTG, os difratogramas de raios X a baixo ângulo e as isotermas de adsorção de N_2 foram obtidas em ordem aleatória para todas as combinações dos fatores investigados. As variáveis experimentais estudadas no planejamento fatorial e os seus respectivos níveis foram descritos na Tabela 4.3.

Os Efeitos de interação principais são simples contrastes entre as médias calculadas nos níveis altos (+) e baixos (–) para cada fator,

$$\text{Efeito} = \overline{R}_+ - \overline{R}_-$$

Tabela 4.15. Representação do planejamento fatorial utilizado para estudar a superfície de resposta na síntese da sílica mesoporosa cúbica altamente ordenada como gaiola utilizando como variáveis o tempo de agitação e o tempo de exposição a microondas.

Síntese	Tempo de agitação (h)	Tempo de Microondas (min)	X1	X2
1	6	60	-1	-1
2	24	60	1	-1
3	6	120	-1	1
4	24	120	1	1
5	15	90	0	0
6	15	90	0	0
7	15	90	0	0
8	4,6	90	-1,414	0
9	18	132	0	1,414
10	27,3	90	1,414	0
11	18	48	0	-1,414

4.5.6. RESULTADOS E DISCUSSÕES DO PLANEJAMENTO FATORIAL COMPOSTO CENTRAL

4.5.6.1. PARÂMETRO DE REDE a

A Tabela 4.16 mostra que o tempo de agitação da mistura de reação (variável 1) e do tempo de aquecimento em microondas (variável 2) não são significativos num intervalo de confiança de 95% para as respostas dos Parâmetros de Rede (a), podemos notar que este intervalo contém o zero.

O valor da relação $MQ_{fa}/MQ_{ep} = 1,77 \leq F_{6,2;0,05} = 19,33$ mostra que o modelo não tem falta de ajuste, sendo bem ajustado aos dados.

Tabela 4.16 Tabela de efeitos do planejamento composto central, com a variável **a**.

Efeitos	Regressão	Erro Padrão	t(2)	p	-95.%	+95.%
Médias	18,10000	0,325869	55,54379	0,000324	16,69790	19,50210
(1) Tempo de agitação	0,00078	0,000862	0,90379	0,461499	-0,00293	0,00449
(2) Tempo de microondas	-0,00007	0,000862	-0,08039	0,943247	-0,00378	0,00364

t(2) = valor do efeito dividido pelo erro padrão, p = fração da área em baixo da distribuição t ou F no lado esquerdo do valor t ou F calculado, F = distribuição F. (5%) intervalo de confiança de 95%.

Com os valores apresentados na Tabela 4.17, pudemos calcular a relação MQ_{var}/MQ_{ep} onde obtivemos $0,82 \leq F_{1,2,0,05} = 18,53$ e $\therefore$ as variáveis não têm efeitos significativos no nível de 95% de confiança. Mas os fatores escolhidos não são importantes, todas as respostas obtidas não são significativas num nível de 95% de confiança. Existem outros fatores que tem um efeito nestes resultados que não puderam ser encontrados neste processo.

Tabela 4.17. ANOVA para o planejamento composto central, representado na Tabela 4.16

Fonte de variação	Soma Quadrática	g.l.	Média Quadrática	F	p
(1)Tempo de agitação	0,607180	1	0,607180	0,816834	0,461499
(2) Tempo de Microondas	0,004804	1	0,004804	0,006463	0,943247
Falta de Ajuste	3,941350	3	1,313783	1,767421	0,381263
Erro Puro	1,486667	2	0,743333		
Total:	6,220000	10			
% de variação explicada: 36,63					
% máxima de variação explicável: 95,74					

4.5.6.2. ÁREA SUPERFICIAL BET (S_{BET})

A Tabela 4.18 mostra que o tempo de agitação da mistura de reação (variável 1) e do tempo de aquecimento em microondas (variável 2) não são significativos num intervalo de confiança de 95% para a resposta área BET (S_{BET}),

podemos notar que estes intervalos contém o zero. No nível de 90% de confiança a variável 1 passa a ser significativa.

O valor da relação $MQ_{fa}/MQ_{ep} = 0,45 \leq F_{6,2,0,05} = 19,33$ mostra que o modelo não tem falta de ajuste, sendo bem ajustado aos dados.

Com os valores apresentados na Tabela 4.19, pudemos calcular a relação MQ_{var}/MQ_{ep} , onde obtivemos $13,85 \leq F_{1,2,0,05} = 18,53$ e $\therefore$ as variáveis não têm efeitos significativos no nível de 95% de confiança.

Tabela 4.18. Tabela de efeitos do planejamento composto central, variável S_{BET} .

Efeitos	Regressão	Erro Padrão	t(2)	p	-95.%	+95.%
Médias	598,55	14,64	40,87	0,0006	535,54	661,55
(1) Tempo de agitação	64,01	17,20	3,72	0,065	-9,99	138,00
(2) Tempo de microondas	-5,70	17,20	-0,33	0,77	-79,70	68,29

t(2) = valor do efeito dividido pelo erro padrão, p = fração da área em baixo da distribuição t ou F no lado esquerdo do valor t ou F calculado, F = distribuição F. (5%) intervalo de confiança de 95%.

Esta variável é quase significativa (Tabela 4.19), pois no nível de 90% ele já apresenta efeito significativo. Mas os fatores escolhidos não são importantes, todas as respostas obtidas não são significativas num nível de 95% de confiança. Existem outros fatores que tem um efeito nestes resultados que não puderam ser encontrados neste processo.

Tabela 4.19. ANOVA para o planejamento composto central, representado na Tabela 4.18.

Fonte de variação	Soma Quadrática	g.l.	Média Quadrática	F	p
(1)Tempo de agitação	32678,61	1	32678,61	13,8527	0,065207
(2) Tempo de Microondas	259,55	1	259,55	0,11003	0,771648
Falta de Ajuste	6392,57	6	1065,43	0,45164	0,809534
Erro Puro	4718,00	2	2359,00		
Total:	44048,73	10			
% de variação explicada: 74,78					
% máxima de variação explicável: 89.28					

4.5.6.3. VOLUME DE PORO TOTAL (V_{PT})

A Tabela 4.20 mostra que o tempo de agitação da mistura de reação (variável 1) e do tempo de aquecimento em microondas (variável 2) não são significativos num intervalo de confiança de 95%, podemos notar que estes intervalos contêm o zero. No nível de 90% de confiança a variável 1 passa a ser significativa. O valor da relação $MQ_{fa}/MQ_{ep} = 0,029 \leq F_{6,2,0,05} = 19,33$ mostra que o modelo não tem falta de ajuste sendo bem ajustado aos dados.

Tabela 4.20. Tabela de efeitos do planejamento composto central, variável V_{PT} .

Efeitos	Regressão	Erro Padrão	t(2)	p	-95.%	+95.%
Médias	0,61	0,028	21,90	0,0021	0,49	0,73
(1) Tempo de agitação	0,11	0,065	1,71	0,23	-0,17	0,39
(2) Tempo de microondas	-0,034	0,065	-0,52	0,65	-0,32	0,25

t(2) = valor do efeito dividido pelo erro padrão, p = fração da area em baixo da distribuição t ou F no lado esquerdo do valor t ou F calculado, F = distribuição F. (5%) intervalo de confiança de 95%.

Com os valores apresentados na Tabela 4.21, pudemos calcular a relação MQ_{var}/MQ_{ep} , onde obtivemos $1,46 \leq F_{1,2,0,05} = 18,53$ e $\therefore$ as variáveis não têm efeitos significativos no nível de 95% de confiança. Mas os fatores escolhidos não são importantes, todas as respostas obtidas não são significativas num nível de 95% de confiança. Existem outros fatores que tem um efeito nestes resultados que não puderam ser encontrados neste processo.

Tabela 4.21. ANOVA para o planejamento composto central representado na Tabela 4.20.

Fonte de variação	Soma Quadrática	g.l.	Média Quadrática	F	p
(1)Tempo de agitação	0,024894	1	0,024894	2,917263	0,229760
(2) Tempo de Microondas	0,002333	1	0,002333	0,273347	0,653244
Falta de Ajuste	0,001507	6	0,000251	0,029430	0,999466
Erro Puro	0,017067	2	0,008533		
Total:	0,045800	10			
% de variação explicada: 59,44					
% máxima de variação explicável: 62,74					

4.5.6.4. VOLUME DE MESOPOROS (V_{MP})

A Tabela 4.22 mostra que o tempo de agitação da mistura de reação (variável 1) e do tempo de aquecimento em microondas (variável 2) não são significativos num intervalo de confiança de 95% para o volume de mesoporo (V_{MP}), podemos notar que este intervalo contém o zero. No nível de 90% de confiança a variável 1 passa a ser significativa. O valor da relação $MQ_{fa}/MQ_{ep} = 0,45 \leq F_{6,2,0,05} = 19,33$ mostra que o modelo não tem falta de ajuste sendo bem ajustado aos dados.

Tabela 4.22. Tabela de efeitos do planejamento composto central, variável V_{MP}

Efeitos	Regressão	Erro Padrão	t(2)	p	-95.%	+95.%
Médias	0,52	0,047	11,13	0,0001	0,40	0,64
(1) Tempo de agitação	0,07	0,077	0,95	0,39	-0,13	0,27
(2) Tempo de microondas	-0,07	0,10	-0,70	0,51	-0,32	0,18

t(2) = valor do efeito dividido pelo erro padrão, p = fração da área em baixo da distribuição t ou F no lado esquerdo do valor t ou F calculado, F = distribuição F. (5%) intervalo de confiança de 95%.

Com os valores apresentados na Tabela 4.23 pudemos calcular a relação MQ_{fa}/MQ_{ep} , onde obtivemos $0,089 \leq F_{1,2,0,05} = 18,53$ e $\therefore$ as variáveis não têm efeitos significativos no nível de 95% de confiança. Note que esta variável é quase significativa (Tabela 4.23), pois no nível de 90% ele já apresenta efeito significativo. Mas os fatores escolhidos não são importantes, todas as respostas obtidas não são significativas num nível de 95% de confiança. Existem outros fatores que tem um efeito nestes resultados que não puderam ser encontrados neste processo.

Tabela 4.23. ANOVA para o planejamento composto central representado na Tabela 4.22.

Fonte de variação	Soma Quadrática	g.l.	Média Quadrática	F	p
(1)Tempo de agitação	0,005959	1	0,005959	0,89882	0,38663
(2) Tempo de Microondas	0,003268	1	0,003268	0,49296	0,51394
Falta de Ajuste	0,000588	1	0,000588	0,08869	0,77783
Erro Puro	0,033150	5	0,006630		
Total:	0,045218	10			
% de variação explicada: 20,4					
% máxima de variação explicável: 26,69					

4.5.6.5. VOLUME DE MICROPOROS (V_{mp})

A Tabela 4.24 mostra que o tempo de agitação da mistura de reação (variável 1) e do tempo de aquecimento em microondas (variável 2) não são significativos num intervalo de confiança de 95% para o volume de microporos (V_{mp}), podemos notar que estes intervalos contêm o zero.

O valor da relação $MQ_{fa}/MQ_{ep} = 0,105 \leq F_{6,2,0,05} = 19,33$ mostra que o modelo não tem falta de ajuste sendo bem ajustado aos dados.

Tabela 4.24. Tabela de efeitos do planejamento composto central, variável V_{mp}

Efeitos	Regressão	Erro Padrão	t(2)	p	-95. %	+95. %
Médias	0,12	0,01	15,14	0,00002	0,10	0,14
(1) Tempo de agitação	0,013	0,02	0,60	0,58	-0,04	0,07
(2) Tempo de microondas	0,033	0,03	1,25	0,27	-0,03	0,10

t(2) = valor do efeito dividido pelo erro padrão, p = fração da área em baixo da distribuição t ou F no lado esquerdo do valor t ou F calculado, F = distribuição F. (5%) intervalo de confiança de 95%.

Com os valores apresentados na Tabela 4.25, pudemos calcular a relação MQ_{var}/MQ_{ep} , onde obtivemos $0,3517 \leq F_{1,2,0,05} = 18,53$ e $\therefore$ as variáveis não têm efeitos significativos no nível de 95% de confiança. Mas os fatores escolhidos não são importantes, todas as respostas obtidas não são significativas num nível de 95% de confiança. Existem outros fatores que tem um efeito nestes resultados que não puderam ser encontrados neste processo.

Tabela 4.25. ANOVA para o planejamento composto central representado na Tabela 4.24.

Fonte de variação	Soma Quadrática	g.l.	Média Quadrática	F	p
(1)Tempo de agitação	0,000191	1	0,000191	0,35245	0,57857
(2) Tempo de Microondas	0,000846	1	0,000846	1,55775	0,26726
Falta de Ajuste	0,000172	3	0,000057	0,10542	0,95335
Erro Puro	0,002717	5	0,000543		
Total:	0,004522	10			
% de variação explicada: 2,29					
% máxima de variação explicável: 39,91					

4.5.6.6. TAMANHO DE POROS (W_p)

A Tabela 4.25 mostra que o tempo de agitação da mistura de reação (variável 1) e do tempo de aquecimento em microondas (variável 2) não são significativos num intervalo de confiança de 95% para o Tamanho dos Poros (W_p), podemos notar que estes intervalos contêm o zero.

O valor da relação $MQ_{fa}/MQ_{ep} = 1,05 \leq F_{6,2,0,05} = 19,33$ mostrou que o modelo não tem falta de ajuste, sendo bem ajustado aos dados.

Tabela 4.25. Tabela de efeitos do planejamento composto central, variável W_p

Efeitos	Regressão	Erro Padrão	t(2)	p	-95.%	+95.%
Médias	8,64	0,34	25,50	0,0015	7,19	10,10
(1) Tempo de agitação	-0,000071	0,00045	-0,16	0,89	-0,0020	0,0019
(2) Tempo de microondas	-0,00071	0,00045	-1,58	0,26	-0,0026	0,0012

t(2) = valor do efeito dividido pelo erro padrão, p = fração da area em baixo da distribuição t ou F no lado esquerdo do valor t ou F calculado, F = distribuição F. (5%) intervalo de confiança de 95%.

Com os valores apresentados na Tabela 4.26 pudemos calcular a relação MQ_{var}/MQ_{ep} , onde obtivemos $0,36 \leq F_{1,2,0,05} = 18,53$ e $\therefore$ as variáveis não têm efeitos significativos no nível de 95% de confiança. Mas os fatores escolhidos não puderam ser encontrados neste processo.

Tabela 4.26. ANOVA para o planejamento composto central representado na Tabela 4.25

Fonte de variação	Soma Quadrática	g.l.	Média Quadrática	F	p
(1)Tempo de agitação	0,047624	1	0,047624	0,059283	0,830329
(2) Tempo de Microondas	0,291892	1	0,291892	0,363351	0,607898
Falta de Ajuste	5,082908	6	0,847151	1,054545	0,561327
Erro Puro	1,606667	2	0,803333		
Total:	7,029091	10			
% de variação explicada: 4,83					
% máxima de variação explicável: 77,14					

4.5.6.7. ESPESSURA DE PAREDE DOS POROS (b)

A Tabela 4.27 mostra que o tempo de agitação da mistura de reação (variável 1) e do tempo de aquecimento em microondas (variável 2) não são significativos num intervalo de confiança de 95% para a Espessura de parede dos poros (b), podemos notar que estes intervalos contêm o zero.

O valor da relação $MQ_{fa}/MQ_{ep} = 0,08 \leq F_{6,2,0,05} = 19,33$ mostrando que o modelo não tem falta de ajuste, sendo bem ajustado aos dados.

Tabela 4.27. Tabela de Efeitos do Planejamento composto central, com a variável b.

Efeitos	Regressão	Erro Padrão	t(2)	p	-95.%	+95.%
Médias	4,16	0,19	21,8	0,0021	3,34	4,98
(1) Tempo de agitação	0,00195	-0,00011	0,00025	-0,0012	0,0010	0,0020
(2) Tempo de microondas	0,0027	0,00025	0,00025	-0,0008	0,0013	0,0027

t(2) = valor do efeito dividido pelo erro padrão, p = fração da área em baixo da distribuição t ou F no lado esquerdo do valor t ou F calculado, F = distribuição F. (5%) intervalo de confiança de 95%.

Com os valores apresentados na Tabela 4.28, pudemos calcular a relação MQ_{var}/MQ_{ep} , onde obtivemos $0,013 \leq F_{1,2,0,05} = 18,53$ e $\therefore$ as variáveis não têm efeitos significativos no nível de 95% de confiança. Mas os fatores escolhidos não puderam ser encontrados neste processo.

Tabela 4.28. ANOVA para o planejamento composto central representado na Tabela 4.27.

Fonte de variação	Soma Quadrática	g.l.	Média Quadrática	F	p
(1)Tempo de agitação	0,007905	1	0,007905	0,013102	0,919325
(2) Tempo de Microondas	0,002255	1	0,002255	0,003738	0,956810
Falta de Ajuste	1,088628	6	0,181438	0,300726	0,893310
Erro Puro	1,206667	2	0,603333		
Total:	2,30545	10			
% de variação explicada: 4,41					
% máxima de variação explicável: 47,66					

4.5.7. PLANEJAMENTO FATORIAL 2³ APLICADO NA SÍNTESE DA SÍLICA MESOPOROSA CÚBICA COMO GAIOLA FDU-1

4.5.7.1. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os materiais foram obtidos na forma de um pó branco, sólido, indicando ausência de degradação do polímero no processo de síntese. As amostras foram lavadas e secadas a temperatura ambiente e foram identificadas como sintetizadas em seguida foram calcinadas em condições controladas e denominadas calcinadas.

Para facilitar a apresentação dos resultados e discussão, as amostras como sintetizadas e calcinadas foram identificadas por números; a Tabela 4.29 esclarece cada notação empregada.

Tabela 4.29. Descrição da simbologia empregada na identificação das amostras.

Síntese		Como sintetizada		Calcinada	
1	1b	1AS	1bAS	1C	1bC
2	2b	2AS	2bAS	2C	2bC
3	3b	3AS	3bAS	3C	3bC
4	4b	4AS	4bAS	4C	4bC
5	5b	5AS	5bAS	5C	5bC
6	6b	6AS	6bAS	6C	6bC
7	7b	7AS	7bAS	7C	7bC
8	8b	8AS	8bAS	8C	8bC

4.5.7.2. TERMOGRAVIMETRIA E TERMOGRAVIMETRIA DERIVADA (TG/DTG)

De maneira geral pode-se observar claramente que na temperatura de 540°C os materiais mantêm-se termicamente estáveis, indicando que a calcinação das amostras “como sintetizadas” podem ser promovidas sob

atmosfera de ar nessa temperatura. As curvas T/TG/DTG mostrada na Figura 4.50 evidenciou perda de massa a partir da temperatura de 25°C até ~150°C. Entre as amostras, a temperatura de pico na 1ª curva DTG, referente ao 1º evento variou de 38 a 50 °C e as perdas de massa, entre 2,0 e 4,2%, que corresponde à eliminação de água fisiossorvida. O segundo evento de perda de massa ocorreu rapidamente entre, aproximadamente, 170 e 400°C (temperatura onset variou entre 155 e 192°C) e a temperatura de pico na 2ª curva DTG, referente ao segundo evento térmico variou de 182 a 221°C, e corresponde à decomposição térmica do copolímero tribloco com a parcial formação de material carbonáceo sob atmosfera dinâmica de ar. Entre 400 e 540°C a perda de massa ocorre mais lentamente e pode ser atribuída ao fim da etapa de decomposição térmica do molde e início da eliminação do material carbonáceo que é completada a partir da troca de atmosfera de N₂ para ar comprimido. Na temperatura de 540°C foi mantida uma isoterma de 30 minutos e ao final desse tempo às variações de massa foram indicadas na Tabela 4.30 permitem calcular o teor de copolímero. Isso pode ser feito, a partir do teor total de copolímero nas amostras determinado por TG, do teor de água fisiossorvida, que permite transformar estequiometricamente, a amostra para a base seca. Entre 540 e 1200°C a perda de massa variou entre 0,7 e 3,0% e pode ser atribuída à liberação de água proveniente da transformação dos grupos silanóis em siloxanos na superfície das sílicas. Esse evento de perda de massa foi utilizado para estimar a % de grupos silanóis nestes materiais conforme indicado na Tabela 4.31.

Figura 4.50 Curvas T/TG/DTG obtidas sob atmosfera de ar, nas razões de aquecimento de $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até $540\text{ }^{\circ}\text{C}$ com isoterma de 30 min e em seguida aquece-se a $10^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ até 1200°C para a amostra obtida pela síntese 6C (+ - +).

Tabela 4.30. Resultados da análise térmica das amostras 1 a 8 e 1B a 8B sintetizadas em replicata.

Síntese	Amostra	T_{onset} ($^{\circ}\text{C}$)	Δm_1 (%)	Δm_2 (%)	Δm_3 (%)	Δm_4 (%)	DTG 1º p ($^{\circ}\text{C}$)	DTG 2º p ($^{\circ}\text{C}$)	DTG 3º p ($^{\circ}\text{C}$)
1 (- - -)	1AS	155	2	46	15	0,9	42	182	246
2 (+ - -)	2AS	172	2,8	31	13,5	0,9	42	189	242
3 (- + -)	3AS	163	2	62	0,7	-	37	196	-
4 (+ + -)	4AS	172	2,2	45	1,2	-	45	191	-
5 (- - +)	5AS	167	3,9	34	13	1,4	38	190	251
6 (+ - +)	6AS	170	2,9	28	15	1,2	41	187	236
7 (- + +)	7AS	159	3,6	45	1	-	40	185	-
8 (+ + +)	8AS	166	4	42	2,1	-	40	188	-
1B (- - -)	1BAS	160	3,7	39	15,3	1,1	43	182	243
2B (+ - -)	2BAS	175	2	25	13	1,0	50	193	240
3B (- + -)	3BAS	163	2	62	0,7	-	37	196	-
4B (+ + -)	4BAS	173	2,7	35	14	0,9	40	190	262
5B (- - +)	5BAS	157	2,6	43	1,5	-	44	184	-
6B (+ - +)	6BAS	177	3,4	16	17	2,0	42	217	246
7B (- + +)	7BAS	166	4,0	42	2,1	-	40	188	-
8B (+ + +)	8BAS	192	4,2	12	18	3,0	39	221	240

T= temperatura, Δm = variação de massa, DTG = Derivada termogravimétrica e p = pico da DTG.

Tabela 4.31. Resultados obtidos da penúltima e última perda de massa das amostras de 1 a 8 e 1B a 8B para a quantidade de grupos silanóis obtidos em (mol OH⁻ g⁻¹ de SiO₂).

Sínteses	SiO ₂ .nH ₂ O (%)	SiO ₂ (%)	Si-OH (%)	Si-OH (mmol OH ⁻ g ⁻¹ SiO ₂)
1 (- - -)	37,6	36,7	1,7	2,7
2 (+ - -)	54,3	53,4	1,7	1,9
3 (- + -)	36,4	35,7	1,3	2,2
4 (+ + -)	53,8	52,5	2,5	2,4
5 (- - +)	52,3	50,8	2,8	3,3
6 (+ - +)	56,1	54,9	2,3	2,4
7 (- + +)	52,7	51,7	1,9	2,2
8 (+ + +)	56,1	53,9	4,2	4,5
1B (- - -)	44,0	42,8	2,3	3,2
2B (+ - -)	62,4	61,1	2,9	2,7
3B (- + -)	40,6	39,4	2,3	3,4
4B (+ + -)	49,6	48,7	1,9	2,3
5B (- - +)	56,0	54,5	2,9	3,1
6B (+ - +)	65,8	63,8	3,8	3,5
7B (- + +)	50,4	48,9	2,9	3,5
8B (+ + +)	68,5	65,3	6,0	5,4

4.5.7.3. DIFRAÇÃO DE RAIOS X A BAIXO ÂNGULO (SAXRD)

A Figura 4.51 ilustra, respectivamente, o difratograma de raios X a baixo ângulo da amostra de sílica mesoporosa ordenada cúbica como gaiola FDU-1 como sintetizada e calcinada e representa a estrutura mesoporosa das demais amostras obtidas para este planejamento, as demais Figuras são apresentadas no APÊNDICE C. A posição dos picos de difração (111), (220) e (311) são compatíveis com a presença de uma estrutura cúbica fcc, similar às sílicas mesoporosas ordenadas cúbicas com gaiola FDU-1 (MATOS et al., 2003).

Entretanto, as amostras 1C, 1bC, 3C, 3bC, 5C e 5bC apresentaram apenas um pico de difração, (Figuras C2.1, C2.2, C2.5, C2.6, C2.9 e C2.10) o que demonstra um menor grau de estruturação dessas amostras, isto é, poros pouco ordenados (estruturas mesoporosas de curto alcance) as amostras 1as e 5as apresentaram as três posições dos picos de difração característicos da estrutura cúbica fcc, mas após a calcinação a estrutura porosa foi parcialmente destruída, apresentando apenas um pico de difração.

As amostras 7as, 7C, 7bas e 7C não apresentaram nenhum pico de difração, (Figuras C2.12 e C2.13) o que mostra a formação de uma estrutura com poros com baixo grau de ordenação ou até mesmo desordenados (Apêndice C).

O que estas amostras tem em comum é que todas foram sintetizadas em solução de HCl 0,2 mol L⁻¹, que acabou produzindo estruturas com menor grau de ordem estrutural.

Os parâmetros de rede das amostras calcinadas são menores do que aqueles obtidos para as amostras como sintetizadas, devido a um encolhimento da estrutura porosa por sinterização, ocorrida após o processo de calcinação. Os dados de difração de raios X mostraram que 5% da diferença nos parâmetros de rede não podem ser utilizados para otimização das condições de síntese, uma vez que diferenças desta ordem de grandeza foram obtidas no parâmetro de rede associado à reflexão (111). Os dados também mostram que efeito principal da temperatura influenciou significativamente na formação da estrutura das SMOs.

Figura 4.51. Difractogramas de raio X a baixo ângulo das amostras 6AS e 6C.

4.5.7.4. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DE N₂

A isoterma de adsorção de N₂ e o gráfico de distribuição de tamanho de poros para as amostras de sílica sintetizadas via tratamento hidrotérmico assistidos por microondas conforme planejamento fatorial (Tabela 4.32), foi apresentada na Figura 4.52 (a) e (b), representando a amostra 6C. A isoterma dessa amostra se caracterizou por apresentar mesoporos grandes, uniformes como gaiola (MATOS et al., 2003) acompanhada pelas amostras 2C, 2bC, 4C, 4bC 6bC, 8C e 8bC mostradas nas Figuras C3.3, C3.4, C3.7, C3.8, C3.11, C3.14 e C3.15 (APÊNDICE C). As amostras exibiram um bom grau de ordenação, como deduzida através do *step* de condensação capilar na isoterma de adsorção, apresentaram uma pressão de dessorção ligeiramente superior, caracterizando uma maior abertura de entrada dos poros. Apesar do ocorrido, para essas amostras a capacidade de adsorção e a posição da condensação foram similares àquelas comumente observadas para sílica FDU-1 (YU et al., 2000; YU et al., 2002; MATOS et al., 2003). As amostras 1C, 1bC, 3C, 3bC, 5C, 5bC, 7C e 7bC ilustradas nas Figuras C3.1, C3.2, C3.5, C3.6, C3.9, C3.10, C3.12 e C3.15 (APÊNDICE C) apresentaram uma isoterma de adsorção característica dos materiais que apresentam poros com tamanhos na faixa de mesoporos mas com *step* de condensação capilar com baixa inclinação e pressão de dessorção um pouco superior, demonstrando um menor grau de ordenação e um maior tamanho da entrada dos poros. Esses dados são concordantes com os dados de SAXRD, onde as mesmas amostras obtidas através das sínteses utilizando 0,2 mol L⁻¹ de HCl obtiveram-se materiais com um menor grau de ordem estrutural ou estruturas mesoporosas de curto alcance (com apenas um pico de difração de SAXRD) ou estruturas com os mesoporos desordenados (não apresentou nenhum pico de difração de SAXRD).

Figura 4.52. (a) Isotherma de adsorção/dessorção de N_2 e (b) distribuição de tamanho de poros (PSD) para a amostra referente à síntese 6B (+ - +)

Tabela 4.32. Média dos dados de adsorção de N_2 , SAXRD e espessura média de parede dos poros para as amostras de FDU-1 sintetizada para os Planejamentos Fatoriais 2^2 e 2^3 .

Amostras	Propriedades Texturais				Propriedades Estruturais			
	S_{BET} ($m^2 g^{-1}$)	V_{PT} ($cm^3 g^{-1}$)	V_{MP} ($cm^3 g^{-1}$)	V_{mp} ($m^2 g^{-1}$)	AS a(nm)	Calc a(nm)	W_d (nm)	b (nm)
1 (– – –)	430	0,47	0,38	0,09	22,2	19,1	7,4	4,3
2 (+ – –)	349	0,39	0,30	0,09	20,9	17,8	7,6	5,9
3 (– + –)	495	0,57	0,49	0,08	20,4	17,4	7,4	3,8
4 (+ + –)	396	0,41	0,32	0,09	20,4	16,9	7,5	3,2
5 (– – +)	530	0,63	0,56	0,07	21,8	18,9	9,4	4,0
6 (+ – +)	502	0,61	0,50	0,11	22,5	19,9	9,7	4,6
7 (– + +)	624	0,75	0,69	0,06	-	-	8,6	-
8 (+ + +)	597	0,77	0,67	0,10	21,2	20,2	9,6	3,6

4.5.7.5. PLANEJAMENTO FATORIAL 2² (Etanol e HCl) - PARÂMETRO DE REDE

As sínteses das amostras da sílica FDU-1 em forno de microondas foram feitas de forma aleatória para todo fator investigado, neste caso a difração de raios X a baixo ângulo (SAXRD). Foram aplicados neste estudo ao invés do Planejamento 2³, três Planejamentos Fatoriais 2² para o parâmetro de rede e espessura média de parede dos poros, relacionando os fatores Etanol e concentração de HCl a 60 °C, Etanol e Temperatura e concentração de HCl e Temperatura. Isto se deve à ausência de picos de difração de raio X a baixo ângulo para as amostras 7 e 7b, o que ocasionou a ausência de um dado do parâmetro de rede (a) e impediu o cálculo da espessura média das paredes dos poros (b). As variáveis experimentais estudadas neste planejamento e seus respectivos níveis foram descritos na Tabela 4.33.

Tabela 4.33. Resultados de um planejamento Fatorial 2² para avaliar a influência da concentração de HCl e da presença de Etanol nos parâmetros de rede “a” obtidas após a síntese da sílica FDU-1 à temperatura de 60°C.

Fatores	:	(-)	(+)		Os Efeitos obtidos a partir do planejamento	
Etanol	:	sem	com		fatorial foram calculados por : $Ef = \overline{R}^+ - \overline{R}^-$	
[HCl]	:	0,2	2,0 M		sendo as médias dos níveis (+) e (-)	
Resposta: Parâmetro de rede “a”(nm)					respectivamente, dos quatro valores envolvidos.	
Ensaio	Etanol	[HCl]	a (nm)		médias	
1	-	-	18,5	19,7	19,10 ± 0,85	
2	+	-	18,1	17,4	17,75 ± 0,07	
3	-	+	17,4	17,3	17,35 ± 2,12	
4	+	+	17,2	16,9	17,05 ± 0,14	

Os difratogramas relacionados aos materiais obtidos nas sínteses da sílica FDU-1, apresentaram quatro parâmetros de rede distintos que foram atribuídos ao efeito da concentração de HCl quando associada a presença etanol na síntese.

Os resultados do planejamento fatorial para os parâmetros de rede “a” são mostrados pelos efeitos calculados na Tabela 4.34.

Tabela 4.34. Efeitos calculados para o planejamento fatorial 2^2 relacionados a Tabela 4.33

	Efeito	Erro Padrão	t(4)	p	-95%	+95%
Média	17,8125	0,178098	100,0154	0,000000	17,31802	18,30698
(1) [HCl]	-0,82500	0,356195	-2,3161	0,081481	-1,81396	0,16396
(2) Etanol	-1,22500	0,356195	-3,4391	0,026315	-2,21396	-0,23604
(12) Interação	0,52500	0,356195	1,4739	0,214513	-0,46396	1,51396

Figura 4.53. Diagrama para interpretação dos efeitos do planejamento Fatorial aplicado a ao estudo da influência da concentração de HCl e a presença ou não do etanol na síntese da sílica FDU-1. Os valores dos vértices são as respostas médias (Parâmetros de rede)

Aumentando a concentração de HCl de 0,2 para 2,0 mol L⁻¹, diminuímos o parâmetro de rede “a” na ausência do etanol em -1,3 nm e na presença do etanol o parâmetro de rede obtido praticamente não sofreu alteração, apenas um pequeno encolhimento de -0,3 nm que é devido ao erro experimental. Quando não utilizamos o etanol na síntese, obtivemos um parâmetro de rede maior a concentração de 0,2 mol L⁻¹ de HCl, obtendo um aumento de 1,7 nm em relação ao material obtido com etanol, mostrando que este efeito é significativo, conforme

pode ser visto na Tabela 4.34. O efeito da concentração de HCl (1) e da interação da HE (12) apresentado não é significativo em um nível de 95% de confiança, os valores passam pelo zero. (Tabela 4.34)

4.5.7.6. PLANEJAMENTO FATORIAL 2^2 (HCl e Temperatura) – PARÂMETRO DE REDE

As variáveis experimentais estudadas neste planejamento e seus respectivos níveis foram descritos na Tabela 4.35.

Tabela 4.35. Resultados de um planejamento Fatorial 2^2 para avaliar a influência da concentração de HCL e Temperatura nas propriedades estruturais obtidas após a síntese da sílica FDU-1.

Fatores	: (-)	(+)	Os Efeitos obtidos a partir do planejamento fatorial foram calculados por : $Ef = \bar{R}^+ - \bar{R}^-$ sendo as médias dos níveis (+) e (-) respectivamente, dos quatro valores envolvidos.
[HCl]	: 0,2 M	2,0 M	
Temperatura:	60°C	100 °C	
Resposta: Parâmetro de rede “a”(nm)			

Ensaio	[HCl]	Temp (°C)	a (nm)		médias
1	-	-	18,5	19,7	19,10 ± 0,85
2	+	-	18,1	17,4	17,75 ± 0,50
5	-	+	17,4	20,4	18,90 ± 2,12
6	+	+	19,6	20,1	19,85 ± 0,35

Os difratogramas relacionados aos materiais obtidos nas sínteses da sílica FDU-1 apresentaram quatro parâmetros de rede distintos que foram atribuídos ao efeito da temperatura quando associado a concentrações de 0,2 e 2,0 M de HCl. Os resultados do planejamento fatorial para os parâmetros de rede “a” associadas à temperatura com soluções de diferentes concentrações são mostrados pelos efeitos calculados na Tabela 4.36.

Tabela 4.36. Efeitos calculados para o planejamento fatorial 2^2 da Tabela 4.35

	Efeito	Erro Padrão	t(4)	p	-95%	+95%
Média	18,9000	0,417956	45,22003	0,000001	17,73957	20,06043
(1) [HCl]	-0,20000	0,835913	-0,23926	0,822664	-2,52087	2,12087
(2) Temperatura	0,95000	0,835913	1,13648	0,319222	-1,37087	3,27087
(12) Interação	1,15000	0,835913	1,37574	0,240911	-1,17087	3,47087

Figura 4.54. Diagrama para interpretação dos efeitos do planejamento Fatorial aplicado a ao estudo da influência da temperatura de 60 e 100°C e a presença de HCl nas concentrações de 0,2 M e 2,0 M na síntese da sílica FDU-1. Os valores dos vértices são as respostas médias (Parâmetros de rede)

Aumentando a temperatura de síntese de 60 para 100 °C, aumentamos o parâmetro de rede na concentração de 2,0 mol L⁻¹ em 2,1 nm, o que não acontece na concentração de 0,2 mol L⁻¹, onde praticamente não ocorre alteração do parâmetro de rede (-0,2 nm), esse valor é devido ao erro experimental. Quando utilizamos a solução de 0,2 M de HCl na síntese da sílica FDU-1, obtivemos um parâmetro de rede na temperatura de 60 °C, 1,3 nm maior do que a 100°C (FIGURA 4.36). A interação destes fatores provoca um aumento de 0,8 nm em relação a menor concentração de HCl e a temperatura de 60 °C, este efeito não é

significativo num nível de 95% de confiança, todos os efeitos passam pelo zero conforme observado na Tabela 4.36.

4.5.7.7. PLANEJAMENTO FATORIAL 2^2 (Etanol e Temperatura) – PARÂMETRO DE REDE

A variável experimental investigada neste planejamento e seus respectivos níveis foram descritos na Tabela 4.37.

Tabela 4.37. Resultados de um planejamento Fatorial 2^2 para avaliar a influência da presença do etanol e temperatura nas propriedades texturais obtidas após a síntese da sílica FDU-1 com 2 M de HCl .

Fatores	:	(-)	(+)	Os Efeitos obtidos a partir do planejamento fatorial foram calculados por : $Ef = \bar{R}^+ - \bar{R}^-$ sendo as médias dos níveis (+) e (-) respectivamente, dos quatro valores envolvidos.
Etanol	:	sem	com	
Temperatura:		60	100 °C	
Resposta: Parâmetro de rede a (nm)				

Ensaio	Etanol	Temperatura	a (nm)		médias
1	-	-	18,5	19,7	19,10 ± 0,85
2	+	-	18,1	17,4	17,75 ± 0,50
3	-	+	17,4	17,3	17,35 ± 0,07
4	+	+	17,2	16,9	17,05 ± 0,21

Os difratogramas relacionados aos materiais obtidos nas sínteses da sílica FDU-1 apresentaram quatro parâmetros de rede distintos que foram atribuídos ao efeito da concentração de HCl (0,2 M e 2,0M) quando associado à presença ou não de etanol. Os resultados do planejamento fatorial para os parâmetros de rede “a” associadas à temperatura com soluções de diferentes concentrações são mostrados pelos efeitos calculados na Tabela 4.38

Tabela 4.38. Efeitos calculados para o planejamento fatorial 2^2 da Tabela 4.37.

	Efeito	Erro Padrão	t(4)	p	-95%	+95%
Média	17.8125	0.1781	100.015	0.00000	17.31800	18.3070
(1) Etanol	-0.8250	0.3562	-2.3161	0.08148	-1.81400	0.16400
(2) Temperatura	-1.2250	0.3562	-3.4391	0.02632	-2.21400	-0.23600
(12) Interação	0.52500	0.3562	1.4739	0.21451	-0.46400	1.51400

Figura 4.55. Diagrama para interpretação dos efeitos do planejamento Fatorial aplicado a ao estudo da influência da concentração do HCl e da temperatura na síntese da sílica FDU-1. Os valores dos vértices são as respostas médias (Parâmetros de rede)

O efeito em aumentar a temperatura de 60 para 100°C é mais pronunciado sem etanol, ou seja, as diferenças de -1,3 nm como observado na FIGURA 4.53 é maior e com etanol é zero, sendo que a diferença de -0,3nm encontrada é devido ao erro experimental. Os efeitos do etanol são mais significativos, (1,7 vs -0,7 nm) nas duas temperaturas utilizadas. Quando se utilizou a solução de 0,2 M de HCl na síntese da sílica FDU-1 sem etanol, se obteve o maior parâmetro de rede (FIGURA 4.53). Somente o efeito do etanol foi significativo no nível de 95% de confiança, o efeito da concentração do HCl (1) e da interação não são significativos, esses efeitos passam pelo zero conforme observado na Tabela 4.38.

4.5.7.8. PLANEJAMENTO FATORIAL 2² (HCl e Etanol) - ESPESSURA MÉDIA DE PAREDE DOS POROS

Os resultados do planejamento fatorial para as espessuras das paredes dos poros estão associadas à concentração de HCl (0,2 e 2,0 M) vs Etanol (sem e com) e são mostradas pelos efeitos calculados na Tabela 4.39.

Tabela 4.39. Resultados de um planejamento Fatorial 2² para avaliar a influência da concentração de HCl e da presença do etanol da propriedade estrutural espessura de parede de poros, obtida após a síntese da sílica FDU-1.

Fatores	:	(-)	(+)	Os Efeitos obtidos a partir do planejamento fatorial foram calculados por : $E_f = \bar{R}^+ - \bar{R}^-$ sendo as médias dos níveis (+) e (-) respectivamente, dos quatro valores envolvidos.
[HCl]	:	0,2 M	2,0 M	
Etanol	:	sem	com	
Resposta: Espessura da parede "b" (nm)				

Ensaio	HCl	Etanol	b (nm)		Médias
1	-	-	5,2	5,6	5,35 ± 0,35
2	+	-	5,7	6,3	6,00 ± 0,42
3	-	+	5,1	3,0	4,05 ± 1,48
4	+	+	5,6	5,4	5,50 ± 0,14

Os difratogramas relacionados aos materiais obtidos nas sínteses da sílica FDU-1 apresentaram quatro parâmetros de rede distintos que foram atribuídos ao efeito da concentração de HCl (0,2 M e 2,0M) quando associado à presença ou não de etanol, são mostradas pelos efeitos calculados na Tabela 4.40.

Tabela 4.40. Efeitos calculados para o planejamento fatorial 2^2 da Tabela 4.39

	Efeito	Erro Padrão	t(4)	p	-95%	+95%
Média	5.23750	0.27867	18.7947	0.00005	4.46379	6.01121
(1) [HCl]	1.02500	0.55734	1.83910	0.13974	-0.52242	2.57242
(2) Etanol	-0.9250	0.55734	-1.6597	0.17232	-2.47242	0.62242
(12) Interação	0.42500	0.55734	0.76255	0.48822	-1.12242	1.97242

Figura 4.56. Diagrama para interpretação dos efeitos do planejamento fatorial aplicado a ao estudo da influência da concentração do HCl nas concentrações de 0,2 M e 2,0 M e sem ou com Etanol na síntese da sílica FDU-1. Os valores dos vértices são as respostas da espessura média da parede dos poros.

O efeito em aumentar a concentração de HCl em ausência de etanol é zero, ou seja, a diferença de 0,6 observado na Figura 4.56 está relacionada ao erro experimental. O efeito do aumento da concentração do HCl na presença de etanol é de 1,4 nm e equivale ao efeito da presença do etanol na menor concentração de HCl que é de -1,3 nm, ambos se anulam, estes efeitos não são significativos no nível de 95% de confiança (Tabela 4.40). Quando utilizamos a solução de 2,0 M de HCl na síntese da sílica FDU-1, obtivemos as maiores espessuras médias de paredes dos poros quando a solução estava isenta de Etanol,

4.5.7.9. PLANEJAMENTO FATORIAL (HCl e Temperatura) – ESPESSURA MÉDIA DE PAREDE DOS POROS

As variáveis experimentais estudadas neste planejamento e seus respectivos níveis foram descritos na Tabela 4.41.

Tabela 4.41. Resultados de um planejamento Fatorial 2^2 para avaliar a influência da temperatura e do etanol nas propriedades estruturais obtidas após a síntese da sílica FDU-1.

Fatores	:	(-)	(+)	Os Efeitos obtidos a partir do planejamento fatorial foram calculados por : $Ef = \bar{R}^+ - \bar{R}^-$ sendo as médias dos níveis (+) e (-) respectivamente, dos quatro valores envolvidos.
[HCl]	:	0,2 M	2,0 M	
Temperatura:	:	60°C	100 °C	
Resposta: Espessura de parede b (nm)	:			

Ensaio	HCl	Temp (°C)	a (nm)		médias
1	-	-	5,2	5,6	$5,4 \pm 0,28$
2	+	-	5,7	6,3	$6,0 \pm 0,42$
5	-	+	3,7	3,7	$3,7 \pm 0,00$
8	+	+	3,9	3,3	$3,6 \pm 0,42$

As espessuras de parede dos poros relacionadas aos materiais obtidos nas sínteses da sílica FDU-1 apresentaram quatro parâmetros de rede distintos que foram atribuídos ao efeito da temperatura quando associado a concentrações de 0,2 e 2,0 M de HCl. Os resultados do planejamento fatorial para a espessura de parede dos poros sob a influência das temperaturas vs as soluções de HCl com diferentes concentrações foram mostradas pelos efeitos calculados na Tabela 4.42.

Tabela 4.42. Efeitos calculados para o planejamento fatorial 2^2 da Tabela 4.41

	Efeito	Erro Padrão	t(4)	p	-95%	+95%
Média	4.67500	0.11726	39.8685	0.00000	4.34943	5.00057
(1) HCl	0.25000	0.23452	1.06600	0.34649	-0.40113	0.90113
(2) Temperatura	-2.0500	0.23452	-8.7412	0.00094	-2.70113	-1.39887
(12) Interação	-0.3500	0.23452	-1.4924	0.20987	-1.00113	0.30113

Figura 4.57. Diagrama para interpretação dos efeitos do planejamento Fatorial aplicado a ao estudo da influência da Temperatura e da presença de HCl nas concentrações de 0,2 M e 2,0 M na síntese da sílica FDU-1. Os valores dos vértices são as respostas médias (Parâmetros de rede)

Diminuindo a temperatura de síntese de 100 para 60 $^{\circ}\text{C}$, aumentamos a espessura de parede dos poros na menor ou maior concentração de HCl (0,2 e 2,0 molL^{-1}) para 6,00 e 5,4 nm, respectivamente. Aumentando-se a temperatura, obtemos as menores espessuras médias das paredes dos poros (Figura 4.58). Somente o Efeito principal da temperatura é significativo no intervalo de 95% de confiança conforme podemos verificar na Tabela 4.42.

4.5.7.10. PLANEJAMENTO FATORIAL 2² (Etanol e Temperatura) ESPESSURA MÉDIA DE PAREDE DOS POROS

As variáveis experimentais estudadas neste planejamento e seus respectivos níveis foram descritos na Tabela 4.43

Tabela 4.43. Resultados de um planejamento Fatorial 2² para avaliar a influência da temperatura e do etanol nas propriedades estruturais obtidas após a síntese da sílica FDU-1.

Fatores :	(-)	(+)	Os Efeitos obtidos a partir do planejamento fatorial foram calculados por : $E_f = \bar{R}^+ - \bar{R}^-$ sendo as médias dos níveis (+) e (-) respectivamente, dos quatro valores envolvidos.
[HCl]	: 0,2 M	2,0 M	
Temperatura:	60°C	100 °C	
Resposta: Espessura de Parede b (nm)			

Ensaio	Etanol	Temp (°C)	a (nm)		médias
1	-	-	5,2	5,6	5,40 ± 0,28
3	+	-	5,1	3,0	4,05 ± 1,48
5	-	+	3,7	3,7	3,70 ± 0,00
8	+	+	3,9	3,3	3,60 ± 0,42

As espessuras de parede dos poros relacionadas aos materiais obtidos nas sínteses da sílica FDU-1 apresentaram quatro espessuras de parede de poros distintas que foram atribuídas ao efeito da temperatura quando associado a concentrações de 0,2 e 2,0 M de HCl. Os resultados do planejamento fatorial para as espessuras de parede dos poros associadas à temperatura com soluções de diferentes concentrações de HCl são mostradas pelos efeitos calculados na Tabela 4.44.

Tabela 4.44. Efeitos calculados para o planejamento fatorial 2^2 da Tabela 4.43.

	Efeito	Erro Padrão	t(4)	p	-95%	+95%
Média	4.6000	0.17500	26.2860	0.00001	4.11412	5.08588
(1) HCl	0.1000	0.35000	0.28570	0.78928	-0.87176	1.07176
(2) Temperatura	-1.9000	0.35000	-5.4286	0.00558	-2.87176	-0.92824
(12) Interação	-0.2000	0.35000	-0.5714	0.59829	-1.17176	0.77176

Figura 4.58. Diagrama para interpretação dos efeitos do planejamento Fatorial aplicado a ao estudo da influência da temperatura e a presença ou ausência de Etanol na síntese da sílica FDU-1. Os valores dos vértices são as respostas médias (Parâmetros de rede)

Diminuindo a temperatura de síntese de 100 para 60 °C, aumentamos a espessura de parede dos poros na menor e/ou maior concentração de HCl (0,2 e 2,0 molL⁻¹) para 5,4 e 4,1 nm, respectivamente. Quando não se utilizou o etanol para a síntese na temperatura de 60°C obteve-se a maior espessura das paredes dos poros de 5,4 nm (FIGURA 4.58), já a 100°C e com etanol a espessura média da parede dos poros obtida foi de 4,1 nm. Já as sínteses feitas à temperatura de 100 °C, em ambos os casos (com ou sem etanol) observa-se uma diminuição da espessura média das paredes dos poros. O efeito da temperatura é significativo no intervalo de confiança de 95% (Tabela 4.44).

4.5.7.11. PLANEJAMENTO FATORIAL 2^3 , VARIÁVEL: S_{BET}

As variáveis experimentais estudadas neste planejamento e seus respectivos níveis foram descritos na Tabela 4.45.

Tabela 4.45. Resultados de um planejamento fatorial 2^3 aplicado à síntese assistida em forno de microondas da sílica mesoporosa ordenada cúbica como gaiola FDU-1, variável dependente S_{BET} .

Fatores:	(-)	(+)
1. Concentração de HCl (mol L ⁻¹)	0,2	2,0
2. Etanol (mL)	sem	com
3. Temperatura (°C)	60	100

Amostras	1	2	3	S_{BET} (m ² g ⁻¹)		média	s
1	-	-	-	436	424	430	± 8
2	+	-	-	361	337	349	± 17
3	-	+	-	432	557	495	± 88
4	+	+	-	399	392	396	± 5
5	-	-	+	536	524	530	± 5
6	+	-	+	476	528	502	± 37
7	-	+	+	491	757	624	± 88
8	+	+	+	577	617	597	± 28

A Tabela 4.45 mostra que os efeitos principais são mais significativos do que os outros efeitos observados nas interações de dois e três fatores. Somente o efeito 1 é negativo (Concentração de HCl), o efeito principal 3 (Temperatura) apresenta-se como o mais importante e significativo no nível de 95% de confiança conforme observado na Tabela 4.46.

A área superficial BET (S_{BET}) é influenciada pelos três fatores principais, sendo que a concentração de HCl tende a diminuir este parâmetro enquanto que a ausência do etanol contribui para aumentá-la, apesar de ambos não serem significativos. O efeito principal 3 (temperatura) é o mais pronunciado num nível de 95% de confiança, apresentando-se como um efeito significativo, com o aumento de 60 para 100°C ocorreu um aumento pronunciado na S_{BET} conforme observado nas sínteses 5 (-1 -1 1), 6 (1 -1 1), 7 (-1 1 1) e 8 (1 1 1). A maior diferença entre as

S_{BET} obtidas ocorreu entre as sínteses 7 (-1 1 1) com área BET média de 626,38 e 2 (1 -1 -1) com 346,63, apresentando uma diferença de aproximadamente 80,70%.

Tabela 4.46. Estimativas dos efeitos calculados; Variável : S_{BET} ; $R^2 = 0,64349$; Adj: 0,33155 (Planilha 1) Fatorial 2^3 ; $MQ_{ep} = 0,029025$; Var. Dep.: S_{BET}

	Efeitos	Erro padrão	t(8)	p	-95.%	+95.%
Média	490,2500	18,91573	25,91759	490,2500	18,91573	25,91759
1 [HCl]	-58,7500	37,83145	-1,55294	-58,7500	37,83145	-1,55294
2 Etanol	75,0000	37,83145	1,98248	75,0000	37,83145	1,98248
3 Temp,	146,0000	37,83145	3,85922	146,0000	37,83145	3,85922
12	-4,2500	37,83145	-0,11234	-4,2500	37,83145	-0,11234
13	31,2500	37,83145	0,82603	31,2500	37,83145	0,82603
23	19,5000	37,83145	0,51544	19,5000	37,83145	0,51544
123	4,7500	37,83145	0,12556	4,7500	37,83145	0,12556

t(8) = valor do efeito dividido pelo erro padrão, p = fração da área em baixo da distribuição t ou F no lado esquerdo do valor de t ou F calculados.

4.5.7.12. PLANEJAMENTO FATORIAL 2³, VARIÁVEL: V_{PT}

As variáveis experimentais estudadas neste planejamento e seus respectivos níveis foram descritos na Tabela 4.47

Tabela 4.47. Resultados de um planejamento fatorial 2³ aplicado à síntese assistida em forno de microondas da sílica mesoporosa ordenada cúbica como gaiola FDU-1.

Fatores:		(-)	(+)
1. Concentração de HCl (mol L ⁻¹)		0,2	2,0
2. Etanol (mL)		sem	com
3. Temperatura (°C)		60	100

Amostras	1	2	3	V _{PT} (cm ³ g ⁻¹)		média	s
1	-	-	-	0,46	0,47	0,465	± 0,01
2	+	-	-	0,40	0,35	0,375	± 0,04
3	-	+	-	0,44	0,69	0,565	± 0,17
4	+	+	-	0,40	0,41	0,405	± 0,01
5	-	-	+	0,64	0,61	0,625	± 0,02
6	+	-	+	0,55	0,67	0,61	± 0,09
7	-	+	+	0,50	1,00	0,75	± 0,35
8	+	+	+	0,73	0,80	0,765	± 0,05

A variável dependente V_{PT} mostrou que somente os efeitos principais 1 (concentração de HCl), 2 (Etanol) e 3 (Temperatura) foram mais significativos que os outros efeitos observados nas interações com dois e três fatores: 12, 13, 23 e 123. O efeito principal 3 apresenta-se como o mais importante e significativo num nível de 95% de confiança conforme pode ser visto na Tabela 4.48.

O volume de poro total (V_{PT}) é influenciado pelo fator principal 3 (Temperatura). O efeito da temperatura é o mais pronunciado e com o aumento de 60 para 100°C ocorreu um aumento pronunciado no V_{PT} conforme observado nas sínteses 5 (-1 -1 1), 6 (1 -1 1), 7 (-1 1 1) e 8 (1 1 1). Entretanto a maior diferença entre as áreas obtidas ocorreu entre as sínteses 7 (-1 1 1) com volume de poro total médio (V_{PT}) de 0,763 cm³g⁻¹ e em 2 (1 -1 -1) com 0,363 cm³g⁻¹,

apresentando portanto uma diferença de aproximadamente 110,2% bastante significativa.

Tabela 4.48. Estimativas dos efeitos calculados; Variável : V_{MP} ; $R^2 = 0,64349$; Adj: 0,33155 (Planilha 1) Fatorial 2^3 ; $MQ_{ep} = 5724,875$; Var. Dep.: V_{PT}

	Efeitos	Erro padrão	t(8)	p	-95, %	+95, %
Média	0,570000	0,036196	15,74756	0,000003	0,486532	0,653468
1 [HCl]	-0,062500	0,085184	-0,86335	0,413077	-0,229437	0,104437
2 Etanol	0,102500	0,072392	1,41590	0,194538	-0,064437	0,269437
3 Temp,	0,235000	0,072392	3,24621	0,011768	0,068063	0,401937
12	-0,010000	0,072392	-0,13814	0,893546	-0,176937	0,156937
13	0,06250	0,072392	0,86335	0,413077	-0,104437	0,229437
23	0,037500	0,072392	0,51801	0,618467	-0,129437	0,204437
123	0,025000	0,072392	0,34534	0,738743	-0,141937	0,191937

t(8) = valor do efeito dividido pelo erro padrão, p = fração da área em baixo da distribuição t ou F no lado esquerdo do valor de t ou F calculados.

4.5.7.13. PLANEJAMENTO FATORIAL 2³, VARIÁVEL: V_{MP}

As variáveis experimentais estudadas neste planejamento e seus respectivos níveis foram descritos na Tabela 4.49.

Tabela 4.49. Resultados de um planejamento fatorial 2³ aplicado à síntese assistida em forno de microondas da sílica mesoporosa ordenada cúbica como gaiola FDU-1, variável dependente V_{MP}.

Fatores:	(-)	(+)
1. Concentração de HCl (mol L ⁻¹)	0,2	2,0
2. Etanol (mL)	sem	com
3. Temperatura (°C)	60	100

Amostras	1	2	3	V _{MP} (cm ³ g ⁻¹)		média	s
1	-	-	-	0,37	0,37	0,37	0
2	+	-	-	0,32	0,27	0,30	± 0,04
3	-	+	-	0,35	0,63	0,49	± 0,19
4	+	+	-	0,31	0,32	0,32	± 0,01
5	-	-	+	0,54	0,57	0,56	± 0,02
6	+	-	+	0,44	0,56	0,50	± 0,09
7	-	+	+	0,39	0,99	0,69	± 0,42
8	+	+	+	0,62	0,71	0,67	± 0,06

A Tabela 4.50 mostra que os efeitos mais significativos são os efeitos principais **3** (temperatura), **2** (etanol) e **1** ([HCl]) seguidos pelo efeito da interação **12**. O efeito principal **3** apresenta-se como o mais significativo que todos os outros, acompanhado pelo efeito **2** e pelo efeito **1** que se apresenta negativo. O efeito principal **3** apresenta-se como o mais importante e significativo num nível de 95% de confiança. O volume de mesoporos (V_{MP}) é influenciado pelo fator principal **3**. O efeito da temperatura é o mais pronunciado e com o aumento de 60 para 100°C ocorreu um aumento no V_{MP}. Entretanto a maior diferença entre os volumes de mesoporos obtidos ocorreu entre as sínteses **7** (-1 1 1) com volume de poro total médio de 0,706 cm³g⁻¹ e em **2** (1 -1 -1) com 0,279 cm³g⁻¹, apresentando portanto uma diferença de aproximadamente 153%, bastante significativa.

Tabela 4.50. Estimativas dos efeitos calculados; Variável : V_{MP} ; $R^2 = 0,64349$; Adj: 0,33155 (Planilha 1) Fatorial 2^3 ; $MQ_{ep} = 0,029025$; Var, Dep,: V_{MP}

	Efeitos	Erro padrão	t(8)	p	-95, %	+95, %
Média	0,48500	0,042592	11,38717	0,000003	0,386783	0,583217
1 [HCl]	-0,08250	0,085184	-0,96850	0,361161	-0,278934	0,113934
2 Etanol	0,11000	0,085184	1,29133	0,232650	-0,086434	0,306434
3 Temp,	0,23500	0,085184	2,75875	0,024723	0,038566	0,431434
12	-0,01750	0,085184	-0,20544	0,842361	-0,213934	0,178934
13	0,04250	0,085184	0,49892	0,631262	-0,153934	0,238934
23	0,04000	0,085184	0,46957	0,651192	-0,156434	0,236434
123	0,03250	0,085184	0,38153	0,712745	-0,163934	0,228934

t(8) = valor do efeito dividido pelo erro padrão, p = fração da área em baixo da distribuição t ou F no lado esquerdo do valor de t ou F calcs

4.5.7.14. PLANEJAMENTO FATORIAL 2^3 , VARIÁVEL: V_{mp}

As variáveis experimentais estudadas neste planejamento e seus respectivos níveis foram descritos na Tabela 4.51.

Tabela 4.51. Resultados de um planejamento fatorial 2^3 aplicado à síntese assistida em forno de microondas da sílica mesoporosa ordenada cúbica como gaiola FDU-1, variável dependente V_{mp} .

Fatores:	(-)	(+)
1. Concentração de HCl (mol L ⁻¹)	0,2	2,0
2. Etanol (mL)	sem	com
3. Temperatura (°C)	60	100

Amostras	1	2	3	V_{mp} (cm ³ g ⁻¹)		média	s
1	-	-	-	0.086	0.098	0.092	± 0.009
2	+	-	-	0.084	0.085	0.085	± 0.001
3	-	+	-	0.089	0.063	0.076	± 0.018
4	+	+	-	0.092	0.086	0.089	± 0.004
5	-	-	+	0.101	0.038	0.070	± 0.045
6	+	-	+	0.108	0.114	0.110	± 0.004
7	-	+	+	0.107	0.012	0.060	± 0.067
8	+	+	+	0.091	0.112	0.101	± 0.015

A Tabela 4.52 mostra que os efeitos mais significativos são o efeito principal **1** (concentração de HCl), seguida pelo efeito da interação **13**. O volume de microporos (V_{mp}) é mais influenciado pelo efeito principal 1. O efeito da concentração de HCl pareceu o mais pronunciado com a diminuição de 2 para 0,2 mol L⁻¹, mas esse efeito não é significativo no nível de 95% de confiança. A maior diferença entre os volumes de microporos obtidos ocorreu entre as sínteses 6 (1 -1 1) com volume de microporo médio de 0,110 cm³g⁻¹ e em 7 (-1 1 1) com 0,06 cm³g⁻¹, apresentando portanto uma diferença de aproximadamente 45,5%.

Tabela 4.52. Estimativas dos efeitos calculados; Efeito: Temperatura; $R^2 = 0,35644$; Adj: 0 (Planilha 1) Fatorial 2^3 ; $MQ_{ep} = 0,0008955$; Var, Dependente: V_{mp}

	Efeitos	Erro padrão	t(8)	p	-95, %	+95, %
Média	0,085375	0,007481	11,41190	0,000003	0,068123	0,102627
1 [HCl]	0,022250	0,014962	1,48706	0,175313	-0,012253	0,056753
2 Etanol	0,007750	0,014962	-0,51796	0,618500	-0,042253	0,026753
3 Temp,	0,000000	0,014962	0,00000	1,000000	-0,034503	0,034503
12	0,005250	0,014962	0,35088	0,734740	-0,029253	0,039753
13	0,019500	0,014962	1,30326	0,228741	-0,015003	0,054003
23	0,002000	0,014962	-0,13367	0,896967	-0,036503	0,032503
123	0,005000	0,014962	-0,33417	0,746843	-0,039503	0,029503

t(8) = valor do efeito dividido pelo erro padrão, p = fração da área em baixo da distribuição t ou F no lado esquerdo do valor de t ou Fco

4.5.7.15. PLANEJAMENTO FATORIAL 2^3 , VARIÁVEL: W_p

As variáveis experimentais estudadas neste planejamento e seus respectivos níveis foram descritos na Tabela 4.53.

Tabela 4.53 Resultados de um planejamento fatorial 2^3 aplicado à síntese assistida em forno de microondas da sílica mesoporosa ordenada cúbica como gaiola FDU-1, variável dependente W_p

Fatores:	(-)	(+)
1. Concentração de HCl (mol L^{-1})	0,2	2,0
2. Etanol (mL)	sem	com
3. Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	60	100

Amostras	1	2	3	W_p (nm)		média	s
1	-	-	-	7,6	7,1	7,4	0,5
2	+	-	-	7,7	7,6	7,6	0,1
3	-	+	-	7,5	7,2	7,3	0,2
4	+	+	-	7,6	7,3	7,5	0,2
5	-	-	+	9,4	9,4	9,4	0
6	+	-	+	9,4	9,9	9,8	0,4
7	-	+	+	7,2	10,0	8,6	2,0
8	+	+	+	9,7	9,5	9,6	0,1

A Tabela 4.54 mostra que o efeito principal 3 (temperatura) apresenta-se como o mais significativos que os outros efeitos.

O tamanho do poro (W_p) é influenciado pelo fator principal **3** que contribui para aumentar o W_d . O efeito da temperatura pareceu o mais pronunciado com o aumento de 60 para 100°C e significativo no nível de 95% de confiança. A maior diferença encontrada entre os tamanhos de mesoporos médios ocorreu entre as sínteses 6 (1 -1 1) com tamanho de mesoporo médio de 9,8 nm e em 3 (-1 1 -1) com 7,3 nm, apresentando portanto uma diferença de aproximadamente 25,5 %.

Tabela 4.54. Estimativas dos efeitos calculados; Efeito: W_p ; $R^2 = 0.35644$; Adj: 0 (Planilha 1) Fatorial 2^3 ; $MQ_{ep} = 0.0008955$; Var. Dependente: W_p

	Efeitos	Erro padrão	t(8)	p	-95.%	+95.%
Média	8,381250	0,182966	45,80769	0,000000	7,95933	8,803170
1 [HCl]	0,412500	0,365932	1,12726	0,292306	-0,43134	1,256341
2 Etanol	-0,262500	0,365932	-0,71735	0,493571	-1,10634	0,581341
3 Temp.	1,862500	0,365932	5,08974	0,000942	1,01866	2,706341
12	0,137500	0,365932	0,37575	0,716869	-0,70634	0,981341
13	0,212500	0,365932	0,58071	0,577425	-0,63134	1,056341
23	-0,162500	0,365932	-0,44407	0,668757	-1,00634	0,681341
123	0,237500	0,365932	0,64903	0,534505	-0,60634	1,081341

t(8) = valor do efeito dividido pelo erro padrão, p = fração da área em baixo da distribuição t ou F no lado esquerdo do valor de t ou Fcos.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O trabalho de Síntese, caracterização e potenciais aplicações de materiais nanoestruturados altamente ordenados, principalmente a sílica mesoporosa cúbica altamente ordenada como gaiola 3D. Houve a possibilidade de encapsular 2 tipos de complexos de terras raras, $\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{tppo}$ e $\text{Eu}(\text{pic})_32\text{Leu}.5\text{H}_2\text{O}$ na sílica FDU-1 pura e modificada pelo 3-aminopropiltrietoxissilano (APTES), com isso pode-se aumentar a estabilidade térmica dos complexos dentro das sílicas, principalmente do material sem modificação de superfície, preservando as propriedades ópticas e luminescentes destes complexos.

Desenvolveu-se um material híbrido, composto de sílica e ácido húmico (AH), (FDU-1/AH_x, onde x equivale a composição média de: 0,5 mmol, 1,0 mmol, 1.5 mmol e 2,0 mmol de AH), utilizando o mesmo molde da sílica FDU-1. Após caracterização com TG/DTG, difração de raios X a baixo ângulo (SAXRD), isoterma de adsorção de N₂ e microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM) apresentou as mesmas propriedades texturais e estruturais do material puro exceto para a amostra com 2,0 mmol que sofreu degradação. Estes materiais puros e incorporados foram testados na adsorção de íons Cd pelo método de batelada para diferentes concentrações em soluções de tampão MES com pH = 6 e as amostras de FDU-1/AH_x adsorvem até três vezes mais que a sílica FDU-1 pura. As amostras de FDU-1/AH_x demonstraram ter uma alta capacidade de adsorção do íon Cd^{2+} , demonstrando possuir potencial para ser usada na adsorção de íons metálicos em águas residuais.

Um importante trabalho de investigação para aplicação em potencial sensor ou eletrodo em eletroquímica foi a imobilização da enzima glicose oxidase (GOX) em sílica mesoporosa cúbica ordenada como gaiola FDU-1. Para melhorar o processo de imobilização da GOX foi sintetizado um material com o uso de um dilatador de poros, o mesitileno (trimetil benzeno) e conseguiu-se aumentar o parâmetro de rede de 22 nm para até 26 nm e tamanho de poro de 10 para 12 nm. O processo de imobilização foi obtido em uma solução tampão acetato 0,1 mol L⁻¹, pH = 4.6 à 4°C. A atividade foi verificada pelo método espectrofotométrico

(tradicional) obtendo-se na solução original de GOX uma atividade estimada em $60,1 \text{ mmol L}^{-1}$ e por quimiluminescência $62,9 \text{ mmol L}^{-1}$. A vantagem encontrada no método de quimiluminescência foi poder verificar diretamente no material imobilizado, estimando $39,1 \text{ mmol L}^{-1}$ na solução sobrenadante e diretamente do FDU-1 CPE, $23,3 \text{ mmol L}^{-1}$ que somados perfazem $62,9 \text{ mmol L}^{-1}$ valor muito próximo ao do método convencional de $60,1 \text{ mmol L}^{-1}$.

A utilização de materiais porosos devido as suas propriedades estruturais e texturais inspiram aplicações catalíticas dos mais variados tipos. Espessura de parede grossa, tamanhos de poros controlados, altas áreas superficiais, grandes volumes de poros, propriedades químicas ou química de superfície. Apesar dos materiais mesoporosos ordenados compostos por sílica ainda não serem obtidos na forma cristalina, estudos com modificações de superfície, incorporação de metais e incorporação de zeólitas cristalinas nas paredes dos mesoporos são bastante explorados. Um estudo envolvendo a síntese, caracterização e aplicação catalítica da sílica FDU-1 e TS-1/FDU-1 na degradação do fenol. Os materiais obtidos apresentaram ótimas propriedades texturais e o processo de extração mostrou-se bastante eficiente, a quantidade de TiO_2 da primeira síntese foi muito baixa e abandonou-se à filtração e lavagem do material, acabou adotando-se o processo de secagem por evaporação sem lavagem. A amostra de TS-1/FDU-1 obtida pelo processo sem lavagem, apresentou um resultado interessante na degradação do Fenol quando testadas na presença de $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$. As condições usadas foram as seguintes: molde extraído por solvente, o processo de evaporação sem lavagem, tratamentos térmicos a 450°C e 600°C para se conseguir a cristalização das zeólitas nas paredes da sílica, que foram muito importantes no progresso alcançado para este estudo.

Devido a descontinuidade da fabricação do molde B50-6600 pela Dow company, realizou-se um estudo para otimizar os parâmetros de síntese pela metodologia de superfície de resposta (RSM) baseada em planejamentos fatoriais, visou ajustar o método de síntese a fim de investigar uma região ótima para obter materiais com melhores propriedades no menor tempo possível com o novo copolímero tribloco que substituiu o anterior de nome comercial Vorasurf 504[®].

O estudo dos planejamentos fatoriais 2^2 , 2^3 e estrela na síntese da sílica mesoporosa cúbica ordenada como gaiola FDU-1 utilizando o novo molde, apresentou resultados interessantes quando envolveu os fatores Temperatura, Etanol e concentração da solução de HCl. Os efeitos de interação também não foram significativos e influenciavam pouco nas variáveis dependentes estudadas. O planejamento estrela apresentou os efeitos do tempo de agitação e do tempo de microondas nas sínteses, esses efeitos não foram significativos para as variáveis, parâmetro de rede a , área superficial BET, volume de poro total, volume de mesoporo total, volume de microporos, tamanho do poro e espessura de parede dos poros.

Os fatores escolhidos não foram importantes, todas as respostas obtidas não são significativas num nível de 95% de confiança, existem outros fatores como rotação das agitações mecânica e magnéticas, concentração do molde, manuseio, calcinação entre outros, que não puderam ser controlados durante o processo. A vantagem apresentada neste planejamento estrela, aponta para menores tempos de agitação e de exposição assistida em forno de microondas na obtenção de materiais mesoporosos com boas propriedades estruturais e texturais.

Os planejamentos fatoriais 2^2 e 2^3 apontaram como o efeito principal à temperatura, que aumentou praticamente todas as variáveis envolvidas mesmo quando ele não era significativo no nível de 95% de confiança, o efeito principal Etanol (10 mL), mostrou um efeito negativo, onde sua presença diminuía as variáveis envolvidas mesmo não sendo significativo num nível de 95% de confiança, a concentração da solução de HCl sempre aumentava pouco as variáveis e não foi significativa em nenhum planejamento assim como nas interações.

6. PERSPECTIVAS FUTURAS

As pesquisas usando esses materiais mesoporosos abrem um leque com grandes possibilidades pelas propriedades interessantes que eles apresentam o que atrai pesquisas principalmente no campo das aplicações, A seguir serão descritas algumas propostas de pesquisas futuras:

1. Modificação de superfície destes materiais com agentes sililantes como APTES e APMES a fim de estudar suas propriedades de adsorção dos íons metálicos Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} e Ni^{2+}
 2. Sintetizar compostos híbridos com organossilanos e estudar suas propriedades de adsorção de metais e compostos orgânicos comparando com as sílicas modificadas.
 3. Modificar a superfície da sílica FDU-1 com organotióis e verificar o potencial para adsorção dos íons Au, Pd, Pt, Ni e Cu.
 4. Pesquisar maneiras de tornar a estrutura mesoporosa da sílica FDU-1 super hidrofóbica para aplicações tecnológicas.
-

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS

ABATE, G.; MASINI, J.C. Complexation of Cd(II) and Pb(II) with acids studied by anodic stripping voltametry using differential equilibrium functions and discrete site models. **Organic Geochemistry**, v.33, n.10, p.1171-1182, 2002a.

ABATE, G.; MASINI, J.C. Construction and evaluation of a flow-through cell adapted to a commercial static mercury drop electrode (SMDE) to study the adsorption of Cd(II) and Pb(II) on vermiculite. **Talanta**, v.58, n.3, p.433-443, 2002b.

ABATE, G.; MASINI, J.C. Influence of pH and ionic strength on removal processes of sedimentary humic acid in a suspension of vermiculite. **Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v.226, n.1/3, p.25-34, 2003.

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

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

BARRET, E.P.; JOYNER, L.G.; HALLEND, P.P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. **Journal of the American Chemical Society**, v.73, n.1, p.373-380, 1951.

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

BECK, J.S.; VARTULLI, J.C.; ROTH, W.J.; LEONOWICS, M.E.; KRESGE, C.T.; SCHIMIDT, K.D.; CHU, W.; OLSON, D.H.; SHEPPARD, E.W.; McCULLEN, S.B.; HIGGINS, J.B.; SCHLENKER, J.L. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. **Journal of the American Chemical Society**, v.114, n.27, p.10834-10843, 1992.

BEHRENS, P.; STUCKY, G.D. Ordered molecular arrays as templates: a new approach to the synthesis of mesoporous materials. **Angewandte Chemie, International Edition**, v.32, n.5, p.696-699, 1993.

BESSION, E.; MEHDI, A.; REYÉ, C.; CORRIU, J.P. Funcionalization of the framework of mesoporous organosilicas by rare-earth complex. **Journal of Materials Chemistry**, v.16, p.246-248, 2006.

BERLAN, J. Microwaves in chemistry: another way of heating reaction mixtures. **Radiation Physics and Chemistry**, v.45, n.4, p.581-589, 1995.

BLASCO, T.; CORMA, A.; NAVARRO, M.T.; PARIENTE, J.P. Synthesis, characterization, and catalytic activity of Ti-MCM-41 structures. **Journal of Catalysis**, v.156, n.1, p.65-74, 1995.

BRAGA, A.A.C.; MORGON, N.H. Descrições estruturais cristalinas de zeólitos. **Química Nova**, v. 30, n. 1, p. 178 – 188, 2007.

BRANTON, P.J.; HALL, P.G.; SING, K.S.W. Physisorption of argon, nitrogen and oxygen by MCM-41, a model mesoporous adsorbent. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, v.90, n.19, p.2965-2967, 1994.

BRANTON, P.J.; HALL, P.G.; SING, K.S.W. Physisorption of nitrogen and oxygen by mcm-41, a model mesoporous adsorbent. **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, v.16, p.1257-1258, 1993.

BUERG-WEIRICH, D.; HARI, R.; XUE, H.; BEHRA, P.; SIGG., L. Adsorption of Cu, Cd and Ni on goetite in the presence of natural groundwaters ligands. **Environmental Science & Technology**, v.36, n.3, p.328-336, 2002.

BUNZLI, J.-C.G.; CHOPPIN, G.R., eds. **Lanthanide probes in life, chemical and earth sciences**. Amsterdam: Elsevier, 1989. 432p.

CELER, E.B.; KRUK, M.; JARONIK, M. Adsorption monitoring of hydrothermal and thermal stability of polymer-templated mesoporous materials. **Adsorption**, v.11, n.1, p.745-750, 2005.

CELER, E.B.; JARONIEK Temperature-programmed microwave-assisted synthesis of SBA-15 ordered mesoporous silica. **Journal of the American Chemical Society**, v.128, n.44, p.14408-14414, 2006.

CHAO, K.J.; WU, C.N.; CHANG, H.; LEE, L.J.; HU, S.F. Incorporation of vanadium in mesoporous MCM-41 and microporous AFI zeólitos. **Journal of Physical Chemistry B**, v.101, n.33, p.6341-6349, 1997.

CHEM, H.Y.; CHEN, L.; LIN, J.; TAN, K.L.; LI, J. Cooper sites in cooper-exchanged ZSM-5 for CO activation and methanol synthesis: XPS an FTIR studies. **Inorganic Chemistry**, v.36, n.7, p.1417-1423, 1997.

CHEMAT, F.; ESVELD, D.C.; POUX, M.; DiMARTINO, J.L. The role of selective heating in the microwave activation of heterogeneous catalysis reactions using a continuous microwave reactor. **Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy**, v.33, n.2, p.88-94, 1998.

CHENG, C.F.; LUAN, Z.; KLINOWSKI, J. The role of surfactant micelles in the synthesis of the mesoporous molecular sieve MCM-41. **Langmuir**, v.11, n.7, p.2815-2819, 1995.

PENG, C.; ZHANG, H.; YU, J.; MENG, Q.; FU, L.; LI, H.; SUN, L.; GUO, X. Synthesis, characterization, and luminescence properties of the ternary europium complex covalently bonded to mesoporous SBA-15. **Journal of Physical Chemistry B**, v.109, n.32, p.15278-15287, 2005.

CIESLA, U.; DEMUTH, D.G.; LEON, R.; PETROFF, P.M.; STUCKY, G.D.; UNGER, K.; SCHUTH, F. Surfactant controlled preparation of mesostructured transition-metal oxide compounds. **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, v.11, p.1387-1388, 1994.

CIESLA, U.; GRUN, M.; ISAJEVA, T.; KURGANOV, A.A.; NEIMARK, A.V.; RAVIKOVITCH, P.; SCHACHT, S.; SCHUTH, F.; UNGER, K.K. Critical appraisal of the pore structure of MCM-41. In: PINNAVAIA, T.J.; THORPE, M.F., eds. **Access in nanoporous materials**. New York: Plenum Press, 1995. p.231-240. (Fundamental materials research) (Proceedings of a Symposium on Access in Nanoporous Materials, held June 7-9, 1995, at Michigan State University, East Lansing, Michigan).

CIESLA, U.; SCHUTH, F. Ordered mesoporous materials. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.27, n.2/3, p.131-149, 1999.

CORMA, A.; NAVARRO, M.T.; PARIENRE, J.P. Synthesis of an ultralarge pore titanium silicate isomorphous to MCM-41 and its application as a catalyst for selective oxidation of hydrocarbons. **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, v.2, p.147-148, 1994.

COUTINHO, D.; LOSILLA, J.A.; BALKUS, K.J. Microwave synthesis of ETS-4 and ETS-4 thin films. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.90, n.1/3, p.229-236, 2006.

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

CURRIU, R.J.P.; MEHDI, A.; REYÉ, C.; THIEULEUX, C.; FRENKEL, A.; GIBALD, A. Preparation of ordered SBA-15 mesoporous silica containing chelating groups: study of complexation of Eu^{III} inside the pore channels of the materials. **New Journal of Chemistry**, v.28, p.156-160, 2004.

DAVIS, M.E. Zeolites and molecular sieves: not just ordinary catalyts. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v.30, n.8, p.1675-1683, 1991.

DIAMANDIZ, E.P.; CHISTOPOULOS, T.K. Streptavidin-based macromolecular complex labeled with a europium chelator suitable for time-resolved fluorescence immunoassay applications. **Analytical Chemistry**, v.62, p.1841-1845, 1990.

DÍAZ, J.F.; BALKUS Jr., K.J. Enzyme immobilization in MCM-41 molecular sieve. **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic**, v.2, p.115-126, 1996.

DIEBOLD, U. The surface science of titanium oxide. **Surface Science Reports**, v.48, n.5/8, p.53-229, 2003.

DYER, A. Zeolites as molecular sieves and drying agents. In: _____. **An introduction to zeolite molecular sieves**. Chichester, New York: John Wiley, 1988. cap.7, p.87-106. (National Meeting Division of Petroleum Chemistry).

ECHCHAHED, B.; MOEN, A.; NICHOLSON, D.; BONNEVIOT, L. Iron-modified MCM-48 mesoporous molecular sieves. **Chemistry of Materials**, v.9, p.1716-1719, 1997.

ECONOMOU, A.; PANOUTSOU, P.; THEMELIS, D.G. Enzymatic chemiluminescent assay of glucose by sequential-injection analysis with soluble enzyme and on-line sample dilution. **Analytica Chimica Acta**, v.572, p.140-147, 2006.

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

FANTINI, M.C.A.; MATOS, J.R.; SILVA, L.C.C.; MERCURI, L.P.; CHIERICI, G.O.; CELER E.B.; JARONIEC, M. Ordered mesoporous silica: microwave synthesis. **Materials Science and Engineering, B: Solid-States Materials for Advanced Technology**, v.112, p.106-110, 2004.

FAUKNER, S.; POPE, S.J.A.; BURTON-PYE, B.P. Lanthanide complexes for luminescence imaging applications. **Applied Spectroscopy Reviews**, v.40, p.1-31, 2005.

FIROUZI, A.; ATEF, F.; OERTLI, A.G.; STUCKY, G.D.; CHMELKA, B.F. Alkaline lyotropic silicate-surfactant liquid crystals. **Journal of the American Chemical Society**, v.119, n.15, p.3596-3610, 1997.

FIROUZI, A.; KUMAR, D.; BULL, L.M.; BEISER, T.; SIEGER, P.; HUO, Q.; WALKER, S.A.; ZASADZINSKI, J.Á.; GLINKA, C.; NICOL, J.; MARGOLESE, D.; STUCKY, G.D.; CHMELKA, B.F. Cooperative organization of inorganic-surfactant and biomimetic assemblies. **Science**, v.267, n.2, p.1138-1143, 1995.

GMELIN, L. **Handbook of inorganic chemistry**. Berlin: Springer-Verlag, 1981. v.D3, cap.5.

FU, L.; XU, Q.; XU, H.Z.R.; LI, L.; MENG, Q.; XU, R. Preparation and luminescence properties of the mesoporous MCM-41s intercalated with rare earth complex. **Materials Science and Engineering, B: Solid-States Materials for Advanced Technology**, v.88, p.68-72, 2002.

GABRIEL, C.; GABRIEL, S.; GRANT, E.H.; HALSTEAD, B.S.J.; MINGOS, D.M.P. Dielectric parameters relevant to microwave dielectric heating. **Chemical Society Reviews**, v.27, n.3, p.213-224, 1998.

GAO, D.; BIAN, Z.; WANG, K.; JIN, L.; HUANG, C.H. Synthesis and electroluminescence properties of an organic europium complex. **Journal of Alloys and Compounds**, v.358, n.1/2, p.188-192, 2003.

GONZALEZ, R.D.; LOPEZ, T.; GOMEZ, R. Sol-gel preparation of supported metal catalysts. **Catalysis Today**, v.35, n.3, p.293-317, 1997.

GREGG, S.J.; SING, K.S.W. **Adsorption, surface area and porosity**. 2.ed. London: Academic Press, 1995. 371p.

GRUDZIEN, R.M.; JARONIEC, M. Cage-like ordered silica with large mesopore volume synthesized by doubling amount of polymer, adding sodium chloride and lowering acid concentration. **Chemical Communications**, v.8, p.1076-1078, 2005.

GRUDZIEN, R.M.; GRABCKA, B.E.; KOZAC, M.; PIKUS, S.; JARONIEC, M. Effect of polymer-to-silica ratio on the formation of large three-dimensional cage-like mesostructures. **New Journal of Chemistry**, v.30, p.1071-1076, 2006.

GRUDZIEN, R.M.; GRABCKA, B.E.; KNOBLOCH, D.J.; JARONIEC, M. Co-condensation synthesis and adsorption properties of cage-like mesoporous silica with imidazole groups. **Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v.291, p.139-147, 2006.

HAN, Y.; MENG, X.; GUAN, H.; YU, Y.; ZHAO, L.; XU, X.; YANG, X.; WU, S.; LI, N.; XIAO, F.-X. Stable iron-incorporated mesoporous silica materials (MFS-9) prepared in strong acidic media. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.57, p.191-198, 2003.

HAYES, M.H.B.; CLAPP, C.E. Humic substances: Considerations of compositions, aspects of structure, and environmental influences. **Soil Science**, v.166, n.11, p.723-737, 2001.

HNATEJKO, Z.; LIS, S.; ELBANOWSKI, M. Spectroscopic study of lanthanide(III) complexes with chosen aminoacids and hydroxyacids in solution. **Journal of Alloys and Compounds**, v.300, p.38-44, 2000.

HOLDERICH, W.F.; VAN BEKKUM, H. Zeolites in organic synthesis. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v.58, p.631-726, 1991.

HORROCKS, W.D.; SUDNICK, D.R. Lanthanide ion probes of structure in biology: laser-induced luminescence decay constants provide a direct measure of the number of metal-coordinated water molecules. **Journal of the American Chemical Society**, v.102, n.2, p.334-340, 1979.

HUO, Q.; FENG, J.; SCHUTH, F.; STUCKY, G.D. Preparation of hard mesoporous silica spheres. **Chemistry of Materials**, v.9, n.1, p.14-17, 1997.

HUO, Q.; MARGOLESE, D.I.; CIESLA, U.; DEMUTH, D.G.; FENG, P.; GIER, T.E.; SIEGER, P.; FIROUZI, A.; CHMELKA, B.F.; SCHUTH, F.; STUCKY, G.D. Organization of organic molecules with inorganic molecular species into nanocomposite biphasic arrays? **Chemistry of Materials**, v.6, n.8, p.1176-1191, 1994a.

HUO, Q.; MARGOLESE, D.I.; CIESLA, U.; FENG, P.; GIER, T.E.; SIEGER, P.; LEON, R.; PETROFF, P.M.; SCHUTH, F.; STUCKY, G.D. Generalized synthesis of periodic surfactant/inorganic composite materials. **Nature**, v.368, n.6469, p.317-321, 1994b.

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

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

ISOLANI, P.C.; UMEDA, K.; VICENTINI, G.; ZUKERMAN-SCHPECTOR, J. Synthesis and characterization of lanthanide 1,3-diphenyl- 1,3-propanedione complexes with triphenylphosphine oxide: crystal structure of the Tb complex. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON F-ELEMENTS, Madrid, 2000. **Abstract Book**. Madrid: Universidad Complutense de Madrid, 2000. v.1, p.AP1.

JARONIEC, M.; KRUK, M. Argon and nitrogen adsorption on ordered silicas with channel-like and cage-like mesopores: implications for characterization of porous solids. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v.146, p.343-346, 2003.

JENTYS, A.; PHAM, N.H.; VINEK, H. Nature of hydroxy groups in MCM-41. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions**, v.92, n.17, p.3287-3291, 1996.

JUNGES, U.; JACOBS, W.; VOIGT-MARTIN, I.; KRUTZSCH, B.; SCHUETH, F. MCM-41 as a support for small platinum particles: catalyst for low-temperature carbon-monoxide oxidation. **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, v.22, p.2283-2284, 1995.

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

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

KIM, W.J.; KIM, T.J.; AHN, W.S.; LEE, Y.J.; YOON, K.B. Synthesis, characterization and catalytic properties of TS-1 monoliths. **Catalysis Letters**, v.91, n.1/2, p.123-127, 2003.

KIM, S.H.; SHIN, C.K.; AHN, C.H.; KIM, G.J. Syntheses and application of silica monolith with bimodal meso/macrosopic pore structure. **Journal of Porous Materials**, v.13, n.3/4, p.201-205, 2006.

KLIMOVA, T.; ESQUIVEL, A.; REYES, J.; RUBIO, M.; BOKHIMI, X.; ARACIL, J. Factorial design for the evaluation of the influence of synthesis parameters upon the textural and structural properties of SBA-15 ordered materials. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.93, n.1/3, p.331-343, 2006.

KOKOTAILO, G.T.; LAWTON, S.L.; OLSON, D.H.; MEIER, W.M. Structure of synthetic zeolite ZSM-5. **Nature**, v.272, n.5652, p.437-438, 1978.

KOYANO, K.A.; TATSUMI, T. Synthesis of titanium-containing MCM-41. **Microporous Materials**, v.10, n.4/6, p.259-271, 1997.

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

KOWALCZIC, P.; JARONIEC, M.; KANECO, K.; TERZYK, A.P.; GAUDEN P.A. Improvement of the Derjaguin-Broekhoff-de Boer theory for the capillary condensation/evaporation of nitrogen in spherical cavities and its application for the pore size analysis of silicas with ordered cage-like mesopores. **Langmuir**, v.21, p.10530-10536, 2005.

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**, v.359, p.710-712, 1992A.

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

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

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

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

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

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

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

KRUK, M.; JARONIEC, M. Argon adsorption at 77 K as a useful tool for the elucidation of pore connectivity in ordered materials with large cage-like mesoporous. **Chemistry of Materials**, v.15, p.2942-2949, 2003.

KRUK, M.; MATOS, J.R.; JARONIEC, M. Argon and nitrogen adsorption studies of changes in connectivity of ordered cage-like mesoporous during the hydrothermal treatment. **Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v.241, p.27-34, 2004.

KRUK, M.; CELER, E.B.; JARONIEC, M. Exceptionally high stability of copolymer-templated ordered silica with large cage-like mesoporous. **Chemistry of Materials**, v.16, n.4, p.698-707, 2004.

KRUK, M.; CELER, E.B.; MATOS, J.R.; PIKUS, S.; JARONIEC, M. Synthesis of FDU-1 silica with narrow pore size distribution and tailorable pore entrance size in the presence of sodium chloride. **Journal of Physical Chemistry B**, v.109, p.3838-3843, 2005.

KRUK, M.; DUFOUR, B.; CELER, E.B.; KOWALEWSKI, T.; JARONIEC, M.; MATYJASZEWSKI, K. Synthesis of mesoporous carbons using ordered and disordered mesoporous silica templates and polyacrylonitrile as carbon precursor. **Journal of Physical Chemistry B**, v.109, p.9216-9225, 2005.

LAI, C.; CHEM, C.; WEI, S.; YEH, S. Cadmium adsorption on goethite-coated sand in the presence of humic acid. **Water Research**, v.36, p.4943-4950, 2002.

LAWRENCE, M.J. Surfactant systems: their use in drug-delivery. **Chemical Society Reviews**, v.23, n.6, p.417-424, 1994.

LEGRINE, O.; OLIVEIROS, E.; BRAUN, A.M. Photochemical process for water-treatment. **Chemical Reviews**, v.2, n.1, p.671-698, 1993.

LEITE, O.D.; FATIBELO-FILHO, O.; ROCHAS, F.R.P. Um experimento de análise em fluxo envolvendo reações enzimáticas e quimiluminescência. **Química Nova**, v.27, n.2, p.337-341, 2004.

LISENBIGLER, A.L.; GUANGQUAN, A.L.; YATES, J.T. Photocatalysis on TiO₂ surfaces: principles, mechanisms, and selected results. **Chemical Reviews**, v.95, n.3, p.735-758, 1995.

LITTER, M.I. Heterogeneous photocatalysis-transition metal ions in photocatalytic systems. **Applied Catalysis, B: Environmental**, v.23, n.2/3, p.89-114, 1999.

LIU, A.; GONZALES, R.D. Adsorption/desorption in a system consisting of humic acid, heavy metals and clay minerals. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.218, p.225-232, 1999.

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

MARTINS, T.S.; ARAÚJO, A.A.S.; ARAÚJO, M.P.B.M.; ISOLANI, P.C.; VICENTINI, G. Synthesis, characterization and thermal analysis of lanthanide picrate complexes with glycine. **Journal of Alloys and Compounds**, v.344, p.75-79, 2002.

MARTINS, T.S.; ARAÚJO, A.A.S.; SILVA, S.M.; MATOS, J.R.; ISOLANI, P.C.; VICENTINI, G. Synthesis, characterization, spectroscopic study and thermal analysis of rare-earth picrate complexes with L-arginine. **Journal of Solid State Chemistry**, v.171, p.212–216, 2003.

MARTINS, T.S. **Síntese, caracterização, estudo espectroscópico e termoanalítico de complexos de picratos de terras raras (III) e aminoácidos**. São Paulo, 2004. 202p. Tese de Doutorado - Instituto de Química - Universidade de São Paulo.

MARTINS, T.S.; ISOLANI, P.C. Terras raras: aplicações industriais e biológicas. **Química Nova**, v.28, n.1, p.111-117, 2005.

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

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

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

MAYER, M. SIMRA: a simulation program for the analysis of NRA, RBS and ERDA. In: DUGGAN, J.L., MORGAN, I.L., eds. **Application of accelerators in research and industry**. New York: American Institute of Physics Conference, 1991. v.475, p.541. (Proceedings of the 15th International Conference on the Application of Accelerators in Research and Industry). Disponível em: <http://www.rzg.mpg.de/~mam/AIP%20475-541.pdf>. Acesso em: 18/mar/2004.

MEEK, T.T.; BLAKE, R.D.; PETROVIC, J.J. Microwave sintering of alumina and alumina-silicon carbide whisker. **Ceramic Engineering and Science Proceedings**, v.8, n.7/8, p.861-871, 1987.

MENG, Q.G.; BOUTINAUD, P.; FRANVILLE, A.C.; ZHANG, H.J.; MAHIOU, R. Preparation and characterization of luminescent cubic MCM-48 impregnated with an Eu³⁺ β -diketonate complex. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.65, p.127-136, 2003.

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

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

MURPHY, E.M.; ZACHARA, J.M. The role of sorbed humic substances on the distribution of organic and inorganic contaminants in groundwater. **Geoderma**, v.67, p.103-124, 1995.

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

NEWALKAR, B.L.; OLANREWAJU, J.; KOMARNENI, S. Direct synthesis of titanium-substituted mesoporous SBA-15 molecular sieve under microwave-hydrothermal conditions. **Chemistry of Materials**, v.13, n.2, p.552-557, 2001A.

NEWALKAR, B.L.; OLANREWAJU, J.; KOMARNENI, S. Microwave-hydrothermal synthesis and characterization of zirconium substituted SBA-15 mesoporous silica. **Journal of Physical Chemistry B**, v.105, n.35, p.8356-8360, 2001B.

NEWALKAR, B.L.; KOMARNENI, S. Simplified synthesis of micropore-free mesoporous silica, SBA-15, under microwave-hydrothermal conditions. **Chemical Communications**, n.16, p.1774-1775, 2002.

NEWALKAR, B.L.; KOMARNENI, S.; TURAGA, U.T.; KATSUKI, H. Synthesis and characterization of PSU-1: a novel cage-like mesoporous silica. **Journal of Materials Chemistry**, v.13, n.7, p.1710-1716, 2003.

NOWAK, I.; JARONIEC, M. Three-dimensional cubic mesoporous molecular sieves of FDU-1 containing niobium: dependence of niobium source on structural properties. **Langmuir**, v.21, p.755-760, 2005.

OGAWA, M. A simple set-gel route for the preparation of silica-surfactant mesostructured materials. **Chemical Communications**, v.10, p.1149-1150, 1996.

OYE, G.; SJOBLÖM, J.; STOCKER, M. A multivariate analysis of the synthesis conditions of mesoporous materials. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.34, n.3, p.291-299, 2000.

OZYILMAZ, G.; TUKEL, S.S.; ALPTEKIN, O. Activity and storage stability of immobilized glucose oxidase onto magnesium silicate. **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic**, v.35, p.154-160, 2005.

OZIN, G.A.; KUPPERMAN, A.; STEIN, A. Advanced zeolite materials science. **Angewandte Chemie, International Edition**, v.28, n.3, p.359-376, 1989. PARK, S.E.; KIM, D.S.; CHANG, J.S.; KIM, W.Y. Oxidative dehydration of ethylbenzene with carbon dioxide over ZSM-5-supported iron oxide catalysts. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v.117, p.387-390, 1998.

POCHM, C.; DWYER, F.G.; VARTULLI, J.C. Crystallization method employing microwave radiation and its application in zeolite synthesis (Mobil Oil Corp.). **U.S. 4778666**, 1988. 1p.

RANER, K.D.; STRAUSS, C.R.; TRAINOR, R.W.; THORN, J.S. A new microwave reactor for batch wise organic-synthesis. **Journal of Organic Chemistry**, v.60, n.8, p.2456-2460, 1995.

RAO, K.J.; VAIDHYANATHAN, M.G.; RAMAKRISHNAN, P.A. Synthesis of inorganic solids using microwaves. **Chemistry of Materials**, v.11, n.4, p.882-895, 1999.

RATHOUSKY, J.; ZUKAL, A.; FRANKE, O.; SCHULZ-EKLOFF, G.J. Adsorption on MCM-41 mesoporous-sieves. 2. Cyclopentane isotherms and their temperature dependence. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions**, v.91, n.5, p.937-940, 1995.

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

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

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

REIS, B.F.; BERGAMIN Filho, H. Evolução dos injetores empregados em sistemas de análise em fluxo. **Química Nova**, v.16, n.6, p.570-573, 1993.

RODA, A.; GUARDIGLI, M.; MICHELINI, E.; MIRASOLI, M.; PASINI, P. Analytical bioluminescence and chemiluminescence. **Analytical Chemistry**, v.75, n.21, p.462A-470A, 2003.

SAYARI, A. Catalysis by crystalline mesoporous molecular sieves. **Chemistry of Materials**, v.8, n.8, p.1840-1852, 1996.

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

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

SCHMIDT-WINKEL, P.; LUKENS, W.W.; ZHAO, D.; YANG, P.; CHMELKS, B.F.; STUCKY, G.D. Mesocellular siliceous foams with uniformly sized cells and windows. **Journal of the American Chemical Society**, v.121, n.1, p.254-255, 1999.

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

SCHULZ-EKLOFF, G. Nonlinear-optical effects of dye-loaded molecular sieves. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v.85, p.145-175, 1994.

SIE, S.T. Past, present and future: role of microporous catalysts in the petroleum-industry. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v.85, p.587-631, 1994.

SILVA, L.C.C. **Síntese da sílica mesoestruturada empregando tratamento hidrotérmico em forno de microondas**. São Paulo, 2003. 86p. Dissertação de Mestrado - Instituto de Química – Universidade de São Paulo.

SILVA, L.C.C.; ABATE, G.; OLIVEIRA, N.A.; FANTINI, M.C.A.; MASINI, J.C.; MERCURE, L.P.; OLKHOVYK, O.; JARONIEC, J.; MATOS, J.R. Microwave synthesis of FDU-1 silica with incorporated humic acid and its application for adsorption of Cd²⁺ from aqueous solutions. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v.156, p.941-950, 2005.

SILVA, L.C.C., MARTINS T.S.; SANTOS FILHO, M.; TEOTONIO, E.E.S.; ISOLANI, P.C.; BRITO, H.F.; TABACNICS, M.H.; FANTINI, M.C.A.; MATOS, J.R. Luminescent europium complex encapsulated in cage-like cubic ordered mesoporous. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.92, p.94-100, 2006.

SING, K.S.W.; EVERETT, D.H.; HANL, R.A.W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R.A.; ROUQUEIROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. **Pure and Applied Chemistry**, v.57, n.4, p.603-619, 1985.

SOUSA-AGUIAR, E.F.; CAMORIM, V.L.D.; ZOTIN, F.M.Z.; SANTOS, R.L.C. A fourier transform infrared spectroscopy study of La-, Nd-, Sm-, Gd- and Dy-containing Y zeolites. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.25, p.25-34, 1998.

SARDANOV, V.I.; BLAKE, N.P.; MARKGRABER, D.; METIU, H.; STUCKY, G.D. Alkali-metal and semiconductor clusters in zeolites advanced zeolite science and applications. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v.85, p.115-144, 1994.

STEIN, A. Sphere templating methods for periodic porous solids. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.44, p.227-239, 2001.

STEVENSON, F.J. **Humus chemistry**: genesis, composition, reaction. New York: Willey Intercience, 1994. 496p.

STRAUSS, C.R.; TRAINOR, R.W. Invited review: developments in microwave-assisted organic-chemistry. **Australian Journal of Chemistry**, v.48, n.10, p.1665-1692, 1995.

SUN, Y.; LIN, W.Y.; CHEN, J.S.; YUE, Y.; PANG, W.Q.; New routes for synthesizing mesoporous material: progress in zeolite and microporous materials. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v.105, pt.A-C, p.77-84, 1997.

TANEV, P.T.; PINNAVAIA, T.J. A neutral templating route to mesoporous molecular sieves. **Science**, v.267, n.2, p.865-867, 1995A.

TANEV, P.T.; PINNAVAIA, T.J. Recent advances in synthesis and catalytic applications of mesoporous molecular sieves. In: PINNAVAIA, T.J.; THORPE, M.F., eds. **Access in nanoporous materials**. New York: Plenum Press, 1995B. p.13-27. (Fundamental materials research) (Proceedings of a Symposium on Access in Nanoporous Materials, held June 7-9, 1995, at Michigan State University, East Lansing, Michigan).

TANEV, P.T.; PINNAVAIA, T.J. Mesoporous silica molecular sieves prepared by ionic and neutral surfactant templating: a comparison of physical properties. **Chemistry of Materials**, v.8, n.8, p.2068-2079, 1996.

TARAMASSO, M.; PEREGO, G.; NOTARI, B. Preparation of porous crystalline synthetic material comprised of silicon and titanium oxides. U.S. Pat. 4,410,501, 18 oct 11p. 1983.

TOMPSETT, G.A.; CONNER, W.C.; YNGVESSON, K.S. Microwave synthesis of nanoporous materials. **ChemPhysChem**, v.7, n.2, p.296-319, 2006.

TOWNSEND, R.P. Ion exchange in zeolites. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v.58, n.p.389-390, 1991.

USTINOV, E.A.; DO, D.D.; JARONIEC, M. Modeling nitrogen adsorption in spherical pores of siliceous materials by density functional theory. **Journal of Chemical Theory and Computation**, v.1, p.653-661, 2005.

VARTULI, J.C.; KRESGE, C.T.; LEONOWICS, M.E.; CHU, A.S.; MCCULLEN, S.B.; JOHNSON, I.D.; SHEPPARD, E.W. Synthesis of mesoporous materials: liquid-crystal templating versus intercalation of layered silicates. **Chemistry of Materials**, v.6, n.11, p.2070-2077, 1994a.

VARTULI, J.C.; SCHMITT, K.D.; KRESGE, C.T.; ROTH, W.J.; LEONOWICS, M.E.; MCCULLEN, S.B.; HELLRING, S.D.; BECK, J.S.; SCHLENKER, J.L.; OLSON, D.H.; SHEPPARD, E.W. Effect of surfactant/silica molar ratios on the formation of mesoporous molecular sieves: Inorganic mimicry of surfactant liquid-crystal phases and mechanistic implications. **Chemistry of Materials**, v.6, n.12, p.2317-2326, 1994b.

VARTULLI, J.C.; KRESGE, C.T.; ROTH, W.J.; MCCULLEN, S.B.; BECK, J.S.; SCHMITT, K.D.; LEONOWICS, M.E.; LUTNER, J.D.; SHEPPARD, E.W. Designed synthesis of mesopore molecular-sieve systems using surfactant directing agents. In: NATIONAL MEETING DIVISION OF PETROLEUM CHEMISTRY, 209, 1995. **Proceedings and Abstracts of Papers of the American Chemical Society**. Washington: ACS, 1995. p.21.

VELEV, O.D.; JEDE, T.A.; LOBO, R.F. Porous silica via colloidal crystallization. **Nature**, v.389, n.10, p.447-448, 1997.

XIAO, M.; SILVIN, P.S. Quantum yields of luminescent lanthanide chelates and far-red dyes measured by resonance energy transfer. **Journal of the American Chemical Society**, v.123, p.7067-7073, 2002.

WHITTAKER, A.G.; MINGOS, D.M.P. The application of microwave heating to chemical syntheses. **Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy**, v.29, n.4, p.195-219, 1994.

WU, C.G.; BEIN, T. Microwave synthesis of molecular sieve MCM-41. **Chemical Communications**, v.8, p.925-926, 1996.

YANG, H.; COOMBS, N.; SOKOLOV, I.; OZIN, G.A. Free-standing and oriented mesoporous silica films grown at the air-water interface. **Nature**, v.381, n.6, p.589-591, 1996.

YANG, P.; ZHAO, D.; MARGOLESE, D.I.; CHMELKA, B.F.; STUCKY, G.D. Block copolymer templating syntheses of mesoporous metal oxides with large ordering

lengths and semicrystalline framework. **Chemistry of Materials**, v.11, n.10, p.2813-2816, 1999.

YAO, Y.; ZHANG, M.; SHI, J.; GONG, M.; ZHANG, H.; YANG, Y. Encapsulation of fluorescein into MCM-41 mesoporous molecular sieve by a sol-gel method. **Materials Letters**, v.48, n.1, p.44-48, 2001.

YU, C.; YU, Y.; MIAO, L.; ZHAO, D. Highly ordered mesoporous silica structures templated by poly(butylene oxide) segment di- tri-block copolymers. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.44/45, p.65-72, 2001.

YU, C.; YU, Y.; ZHAO, D. Highly ordered large caged cubic mesoporous silica structures templated by triblock PEO-PBO-PEO copolymer. **Chemical Communications**, v.7, p.575-576, 2000.

ZHAO, D.; FENG, J.; HUO, Q.; MELOSH, N.; FREDRICKSON, G.H.; CHMELKA, B.F.; STUCKY, G.D. Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstroms pores. **Science**, v.279, n.1, p.548-552, 1998.

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

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

Curvas T/TG/DTG, Gráficos de
SAXRD, Isotermas de Adsorção de N₂ e
Distribuição de Tamanho dos Poros

APÊNDICE A

Figura A1.1 Curvas TG/DTG das amostras sintetizadas TS-1/FDU-1 obtidas por tratamento hidrotérmico em forno de microondas por 15 min obtendo-se a amostra TMO15AS e após extração por solvente a amostra TMO15EX.

Figura A1.2 Curvas TG/DTG das amostras sintetizadas TS-1/FDU-1 obtidas por tratamento hidrotérmico em forno de microondas por 30 min obtendo-se a amostra TMO30AS e após extração por solvente a amostra TMO30EX.

Figura A1.3 Curvas TG/DTG das amostras sintetizadas TS-1/FDU-1 obtidas por tratamento hidrotérmico em forno de microondas por 60 min obtendo-se a amostra TMO60AS e após extração por solvente a amostra TMO60EX síntese II.

Figura A1.4 Curvas TG/DTG das amostras sintetizadas TS-1/FDU-1 obtidas por tratamento hidrotérmico em forno de microondas por 120 min obtendo-se a amostra TMO120AS e após extração por solvente a amostra TMO120EX.

Figura A2.1 Difração de raios X a baixos ângulos das amostras de TS-1/FDU-1 (TMO15AS e TMO15EX).

Figura A2.2 Difração de raios X a baixos ângulos das amostras de TS-1/FDU-1(TMO30AS e TMO30EX).

Figura A2.3 Difração de raios X a baixos ângulos das amostras de TS-1/FDU-1(TMO60AS e TMO60EX).

Figura A2.4 Difração a baixos ângulos das amostras de TS-1/FDU-1 (TMO120AS e TMO120EX).

Figura A3.1 Isotermas de adsorção e dessorção de N₂ da amostra TS-1/FDU-1 (TMO15EX).

Figura A3.2 Isotermas de adsorção e dessorção N₂ da amostra TS-1/FDU-1 (TMO30EX).

Figura A3.3 Isotermas de adsorção e dessorção N₂ da amostra TS-1/FDU-1 (TMO60EX).

Figura A3.4 Isotermas de adsorção e dessorção N₂ da amostra TS-1/FDU-1 (TMO120EX).

Curvas T/TG/DTG, Gráficos de
SAXRD, Isotermas de Adsorção de N₂ e
Distribuição de Tamanho dos Poros

APÊNDICE B

Figura B1.1 Curvas T/TG/DTG obtidas sob atmosfera de N_2 e ar, nas razões de aquecimento de $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até 540°C com isoterma em de 30 min e em seguida aquece-se a $10^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ até 1200°C para a amostra obtida pela síntese 1 (— —)

Figura B1.2 Curvas T/TG/DTG obtidas sob atmosfera de N_2 e ar, nas razões de aquecimento de $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até 540°C com isoterma em de 30 min e em seguida aquece-se a $10^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ até 1200°C para a amostra obtida pela síntese 2 (+ —).

Figura B1.3 Curvas T/TG/DTG obtidas sob atmosfera de N₂ e ar, nas razões de aquecimento de 5 °C min⁻¹ até 540 °C com isoterma em de 30 min e em seguida aquece-se a 10°Cmin⁻¹ até 1200°C para a amostra obtida pela síntese 3 (– +)

Figura B1.4 Curvas T/TG/DTG obtidas sob atmosfera de N₂ e ar, nas razões de aquecimento de 5 °C min⁻¹ até 540 °C com isoterma em de 30 min e em seguida aquece-se a 10°Cmin⁻¹ até 1200°C para a amostra obtida pela síntese 4 (+ +).

Figura B1.5 Curvas T/TG/DTG obtidas sob atmosfera de N_2 e ar, nas razões de aquecimento de $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até 540°C com isoterma em de 30 min e em seguida aquece-se a $10^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ até 1200°C para a amostra obtida pela síntese 6 (0 0).

Figura B1.6 Curvas T/TG/DTG obtidas sob atmosfera de N_2 e ar, nas razões de aquecimento de $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até 540°C com isoterma em de 30 min e em seguida aquece-se a $10^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ até 1200°C para a amostra obtida pela síntese 7 (0 0).

Figura B1.7 Curvas T/TG/DTG obtidas sob atmosfera de N_2 e ar, nas razões de aquecimento de $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até 540°C com isoterma em de 30 min e em seguida aquece-se a $10^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ até 1200°C para a amostra obtida pela síntese 8 ($-\sqrt{2}$ 0).

Figura B1.7 Curvas T/TG/DTG obtidas sob atmosfera de N_2 e ar, nas razões de aquecimento de $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até 540°C com isoterma em de 30 min e em seguida aquece-se a $10^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ até 1200°C para a amostra obtida pela síntese 9 (0 $\sqrt{2}$).

Figura B1.8 Curvas T/TG/DTG obtidas sob atmosfera de N_2 e ar, nas razões de aquecimento de $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até 540°C com isoterma em de 30 min e em seguida aquece-se a $10^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ até 1200°C para a amostra obtida pela síntese 10 ($\sqrt{2}$ 0).

Figura B1.9 Curvas T/TG/DTG obtidas sob atmosfera de N_2 e ar, nas razões de aquecimento de $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até 540°C com isoterma em 30 min e em seguida aquece-se a $10^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ até 1200°C para a amostra obtida pela síntese 11 (0 $-\sqrt{2}$).

Figura B2.1 Difração de raios X à baixos ângulos (SAXRD) da síntese 1 (- -)

Figura B2.2 Difração de raios X à baixos ângulos (SAXRD) da síntese 2 (+ -) calcinada e como sintetizada.

Figura B2.3 Difração de raios X à baixos ângulos (SAXRD) da síntese 3 (- +) calcinada e como sintetizada.

Figura B2.5 Difração de raios X à baixos ângulos (SAXRD) da síntese 4 (+ +) calcinada e como sintetizada.

Figura B2.6 Difração de raios X à baixos ângulos (SAXRD) da síntese 6 (0 0) calcinada e como sintetizada.

Figura B2.7 Difração de raios X à baixos ângulos (SAXRD) da síntese 7 (0 0) calcinada e como sintetizada.

Figura B2.8 Difração de raios X à baixos ângulos (SAXRD) da síntese 8 (-1,41 0) calcinada e como sintetizada.

Figura B2.9 Difração de raios X à baixos ângulos (SAXRD) da síntese 9 (0 1.41) calcinada e como sintetizada.

Figura B2.10 Difração de raios X à baixos ângulos (SAXRD) da síntese 10 (1,41 0) calcinada e como sintetizada.

Figura B2.11 Difração de raios X à baixos ângulos (SAXRD) da síntese 11 (0 -1,41) calcinada e como sintetizada.

Figura B3.1 (a) Gráficos das Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ e **(b)** distribuição de tamanho de poros (PSD) para a amostra referente à síntese 1 (—).

Figura B3.2 (a) Isoterma de adsorção/dessorção de N₂ e **(b)** distribuição de tamanho de poros (PSD) para a amostra referente à síntese 2 (+ —).

Figura B3.3 (a) Isoterma de adsorção/dessorção de N₂ e (b) distribuição de tamanho de poros (PSD) para a amostra referente à síntese 3 (- +).

Figura B3.4 (a) Isoterma de adsorção/dessorção de N₂ e (b) distribuição de tamanho de poros (PSD) para a amostra referente à síntese 4 (+ +).

Figura B3.5 (a) Isoterma de adsorção/dessorção de N₂ e (b) distribuição de tamanho de poros (PSD) para a amostra referente a síntese 6 (0 0).

Figura B3.6 Isoterma de adsorção/dessorção de N₂ e distribuição de tamanho de poros (PSD) para a amostra referente a síntese 7 (0 0).

Figura B3.7 (a) Isoterma de adsorção/dessorção de N₂ e (b) distribuição de tamanho de poros (PSD) para a amostra referente à síntese 8 (–1,41 0).

Figura B3.8 (a) Isoterma de adsorção/dessorção de N₂ e (b) distribuição de tamanho de poros (PSD) para a amostra referente à síntese 9 (0 1,41).

Figura B3.9 (a) Isotherma de adsorção/dessorção de N₂ e (b) distribuição de tamanho de poros (PSD) para a amostra referente à síntese 10 (1,41 0).

Figura B3.10 (a) Isotherma de adsorção/dessorção de N₂ e (b) distribuição de tamanho de poros (PSD) para a amostra referente à síntese 11 (0 -1,41).

Curvas T/TG/DTG, Gráficos de
SAXRD, Isotermas de Adsorção de N₂ e
Distribuição de Tamanho dos Poros

APÊNDICE C

Figura C1.1 Curvas T/TG/DTG obtidas sob atmosfera de ar, nas razões de aquecimento de $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até 540°C com isoterma de 30 min e em seguida aquece-se a $10^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ até 1200°C para a amostra obtida pela síntese 1C (- - -).

Figura C1.2 Curvas T/TG/DTG obtidas sob atmosfera de ar, nas razões de aquecimento de $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até 540°C com isoterma de 30 min e em seguida aquece-se a $10^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ até 1200°C para a amostra obtida pela síntese 1BC (- - -).

Figura C1.3 Curvas T/TG/DTG obtidas sob atmosfera de ar, nas razões de aquecimento de 5 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até 540 $^{\circ}\text{C}$ com isoterma de 30 min e em seguida aquece-se a 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até 1200 $^{\circ}\text{C}$ para a amostra obtida pela síntese 2C (+ - -).

Figura C1.4 Curvas T/TG/DTG obtidas sob atmosfera de ar, nas razões de aquecimento de 5 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até 540 $^{\circ}\text{C}$ com isoterma de 30 min e em seguida aquece-se a 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até 1200 $^{\circ}\text{C}$ para a amostra obtida pela síntese 2BC (+ - -).

Figura C1.5 Curvas T/TG/DTG obtidas sob atmosfera de ar, nas razões de aquecimento de 5 °C min⁻¹ até 540 °C com isoterma de 30 min e em seguida aquece-se a 10°Cmin⁻¹ até 1200°C para a amostra obtida pela síntese 3C (- + -).

Figura C1.6 Curvas T/TG/DTG obtidas sob atmosfera de ar, nas razões de aquecimento de 5 °C min⁻¹ até 540 °C com isoterma de 30 min e em seguida aquece-se a 10°Cmin⁻¹ até 1200°C para a amostra obtida pela síntese 3BC (- + -).

Figura C1.7 Curvas T/TG/DTG obtidas sob atmosfera de ar, nas razões de aquecimento de 5 °C min⁻¹ até 540 °C com isoterma de 30 min e em seguida aquece-se a 10°Cmin⁻¹ até 1200°C para a amostra obtida pela síntese 4C (+ + -).

Figura C1.8 Curvas T/TG/DTG obtidas sob atmosfera de ar, nas razões de aquecimento de 5 °C min⁻¹ até 540 °C com isoterma de 30 min e em seguida aquece-se a 10°Cmin⁻¹ até 1200°C para a amostra obtida pela síntese 4BC (+ + -).

Figura C1.9 Curvas T/TG/DTG obtidas sob atmosfera de ar, nas razões de aquecimento de $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até 540°C com isoterma de 30 min e em seguida aquece-se a $10^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ até 1200°C para a amostra obtida pela síntese 5C (- - +).

Figura C1.10 Curvas T/TG/DTG obtidas sob atmosfera de ar, nas razões de aquecimento de $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até 540°C com isoterma de 30 min e em seguida aquece-se a $10^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ até 1200°C para a amostra obtida pela síntese 5BC (- - +).

Figura C1.11 Curvas T/TG/DTG obtidas sob atmosfera de ar, nas razões de aquecimento de $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até $540\text{ }^{\circ}\text{C}$ com isoterma de 30 min e em seguida aquece-se a $10^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ até 1200°C para a amostra obtida pela síntese 6BC (+ - +).

Figura C1.12 Curvas T/TG/DTG obtidas sob atmosfera de ar, nas razões de aquecimento de $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até $540\text{ }^{\circ}\text{C}$ com isoterma de 30 min e em seguida aquece-se a $10^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ até 1200°C para a amostra obtida pela síntese 7C (- + +).

Figura C1.13 Curvas T/TG/DTG obtidas sob atmosfera de ar, nas razões de aquecimento de $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até 540°C com isoterma de 30 min e em seguida aquece-se a $10^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ até 1200°C para a amostra obtida pela síntese 7BC (- + +).

Figura C1.14 Curvas T/TG/DTG obtidas sob atmosfera de ar, nas razões de aquecimento de $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até 540°C com isoterma de 30 min e em seguida aquece-se a $10^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ até 1200°C para a amostra obtida pela síntese 8C (+ + +).

Figura C1.15 Curvas T/TG/DTG obtidas sob atmosfera de ar, nas razões de aquecimento de $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até $540\text{ }^{\circ}\text{C}$ com isoterma de 30 min e em seguida aquece-se a $10^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ até 1200°C para a amostra obtida pela síntese 8BC (+ + +).

Figura C2.1 Difratogramas de raio X a baixo ângulo das amostras 1AS e 1C.

Figura C2.2 Difratogramas de raio X a baixo ângulo das amostras 1bAS e 1bC.

Figura C2.3 Difrátogramas de raio X a baixo ângulo das amostras 2AS e 2C.

Figura C2.4 Difrátogramas de raio X a baixo ângulo das amostras 2bAS e 2bC.

Figura C2.5 Difratogramas de raio X a baixo ângulo das amostras 3AS e 3C.

Figura C2.6 Difratogramas de raio X a baixo ângulo das amostras 3bAS e 3bC.

Figura C2.7 Difratogramas de raio X a baixo ângulo das amostras 4AS e 4C.

Figura C2.8 Difratogramas de raio X a baixo ângulo das amostras 4bAS e 4bC.

Figura C2.9 Difratogramas de raio X a baixo ângulo das amostras 5AS e 5C.

Figura C2.10 Difrátogramas de raio X a baixo ângulo das amostras 5AS e 5C.

Figura C2.11 Difratogramas de raio X a baixo ângulo das amostras 6bAS e 6bC.

Figura C2.12 (a) Difratogramas de raio X a baixo ângulo das amostras 7AS e 7C e

Figura C2.13. Difratogramas de raio X a baixo ângulo das amostras 7bAS e 7bC

Figura C2.14. Difratogramas de raio X a baixo ângulo das amostras 8AS e 8C.

Figura C2.15 Difratogramas de raio X a baixo ângulo das amostras 8bAS e 8bC.

Figura C3.3 (a) Gráfico das isotermas de adsorção de N₂ a 77K e (b) distribuição de tamanho dos poros da amostra 2 calcinada

Figura C3.4 (a) Gráfico das isotermas de adsorção de N₂ a 77K e (b) distribuição de tamanho dos poros da amostra 2b calcinada

Figura C3.5 (a) Gráfico das isotermas de adsorção de N₂ a 77K e **(b)** distribuição de Tamanho dos poros da amostra 3 calcinada.

Figura C3.6 (a) Gráfico das isotermas de adsorção de N₂ a 77K e **(b)** distribuição de tamanho dos poros da amostra 3b calcinada

Figura C3.7 (a) Gráfico das isotermas de adsorção de N₂ a 77K e **(b)** distribuição de tamanho dos poros da amostra 4 calcinada

Figura C3.8 (a) Gráfico das isotermas de adsorção de N₂ a 77K e **(b)** distribuição de tamanho dos poros da amostra 4b calcinada

Figura C3.9 (a) Gráfico das isotermas de adsorção de N₂ a 77K e (b) distribuição de tamanho dos poros da amostra 5 calcinada

Figura C3.10 (a) Gráfico das isotermas de adsorção de N₂ a 77K e (b) distribuição de tamanho dos poros da amostra 5b calcinada

Figura C3.11 (a) Gráfico das isotermas de adsorção de N₂ a 77K e **(b)** distribuição de tamanho dos poros da amostra 6 calcinada

Figura C3.12 (a) Gráfico das isotermas de adsorção de N₂ a 77K e **(b)** distribuição de tamanho dos poros da amostra 7 calcinada

Figura C3.13 (a) Gráfico das isotermas de adsorção de N₂ a 77K e (b) distribuição de tamanho dos poros da amostra 7b calcinada

Figura C3.14 (a) Gráfico das isotermas de adsorção de N₂ a 77K e (b) distribuição de tamanho dos poros da amostra 8 calcinada

Figura C3.15 (a) Gráfico das isotermas de adsorção de N₂ a 77K e **(b)** distribuição de tamanho dos poros da amostra 8b calcinada

SÚMULA CURRICULAR

DADOS PESSOAIS

Nome: Luis Carlos Cides da Silva

Local e data de nascimento: São Caetano do Sul, SP em 21/01/1967

EDUCAÇÃO

Instituto de Ensino de São Caetano do Sul, São Caetano do Sul, 1987.
Ensino médio: Técnico em Química

Faculdade de Filosofia Ciências e Letras Oswaldo Cruz, São Paulo, 1991.
Graduação: Bacharelado em Ciências com habilitação em Química.

Faculdade de Filosofia Ciências e Letras Oswaldo Cruz, São Paulo, 1995.
Graduação: Licenciatura em Ciências com habilitação em Química.

Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.
Pós-Graduação: Mestrado em Química Analítica

FORMAÇÃO COMPLEMENTAR

Escola Superior de Química Oswaldo Cruz, São Paulo, 1993.
Curso: Atribuições Tecnológicas

OCUPAÇÃO

Bolsista de Doutorado, FAPESP, 10/2003 – 03/2007

PUBLICAÇÕES (Artigos Completos e Resumos em Congressos)

Artigos completos publicados em periódicos

FANTINI, M. A. C., MATOS, J. R., SILVA, L. C. C., MERCURI, L. P., CHIERICI, G. O., CELER, E. B., JARONIEC, M. Ordered mesoporous silica: microwave synthesis. **Materials Science and Engineering. B, Solid State Materials for Advanced Technology**, v.112, p.106 - 110, 2004.

SILVA, L. C. C., ABATE, G., FANTINI, M. A. C., OLIVEIRA, N.A., JARONIEC, M., MATOS, J. R. Microwave synthesis of FDU-1 silica with incorporated humic acid and its applications for adsorptions of Cd²⁺ from aqueous solutions. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v.156, p.941 - 950, 2005.

SILVA, L. C. C., MARTINS, T. S., SANTOS FILHO, M., TEOTONIO, E. E. S., ISOLANI, P. C., BRITO, H. F., TABACNIKS, M.H., FANTINI, M. A. C., MATOS,

J. R. Luminescent europium complexes encapsulated in cage-like cubic ordered mesoporous silica. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.91, p.94 - 100, 2006.

CIDES, L. C. S., ARAUJO, A. A. S., SANTOS FILHO, M., MATOS, J. R. Thermal behaviour, compatibility study and decomposition kinetics of glimepiride under isothermal and non-isothermal conditions, **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v.84, p.441-445, 2006.

ARAUJO, A. A. S., CIDES, L. C. S., STORPIRTIS, S., MATOS, J. R., Bruns, R.E. Effects of experimental conditions on the estimation of kinetic parameters of the thermal decomposition of AZT using factorial design. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v.79, p.689 - 701, 2005.

ARTIGOS ACEITOS PARA PUBLICAÇÃO

SILVA, L. C. S., SANTOS, L.B.O., ABATE, G., CONSENTINO, I. C., FANTINI, M. C. A., MASINI, J. C., MATOS, J. R. Adsorption of Pb²⁺, Cu²⁺ e Cd²⁺ in FDU-1silica and FDU-1 silica incorporated with humic acid. **Microporous and Mesoporous Materials**, 2007.

ARAUJO, A. A. S., CIDES, L. C. S., XAVIER-FILHO, L., SUSMAGA, T. L. B., ISOLANI, P. C., FANTINI, M. C. A., MATOS, J. R. Ordered mesoporous SBA-15 and FDU-1 incorporated with usnic acid. **International Journal of Pharmaceutics**, 2007.

COMUNICAÇÕES E RESUMOS PUBLICADOS EM ANAIS DE CONGRESSOS OU PERIÓDICOS (COMPLETO)

CIDES, L. C. S., ABATE, G., OLIVEIRA, N.A., FANTINI, M. C. A., MASINI, J. C., MERCURI, L. P., OLKHOVICH, O., JARONIEC, M., MATOS, J. R. Microwave Synthesis of Mesoporous FDU-1 Silica with Incorporated Humic Acid and its Application for Adsorption of Cd²⁺ from Aqueous Solutions In: International Symposium on Nanoporous Materials IV, 2005, Niagara Falls. **Nanoporous Materials IV: Proceedings of the 4th International Symposium on Nanoporous Materials, Niagara Falls, Ontario, Canada, June**. Cambridge: Elsevier, 2005. v.156. p.940 – 951.

LOGLI, M. A., MATOS, J. R., Cides, L. C. S., FANTINI, M. C. A. Síntese da peneira molecular mesoporosa Al-MCM-41 à temperatura ambiente In: 13º Congresso Brasileiro de Catálise e 3º Congresso de Catálise do Mercossul, 2005, Foz do Iguaçu, Paraná, **13º Congresso Brasileiro de Catálise e 3º Congresso de Catálise do Mercossul**, 2005.

FANTINI, M. A. C., MATOS, J. R., Cides, L. C. S., MERCURI, L. P., CHIERICI, G. O., CELER, E. B., Jaroniec, M. Ordered Mesoporous Silica : Microwave Process In: SBPMat, 2003, Rio de Janeiro **II Encontro da SBPMat**, 2003.

COMUNICAÇÕES E RESUMOS PUBLICADOS EM ANAIS DE CONGRESSOS OU PERIÓDICOS (RESUMO)

ALVES, R., REIS, T. V. S., CIDES, L. C. S., MATOS, J. R. Aplicação da análise térmica no estudo termoanalítico de rifampicina In: V Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria - Associação Brasileira de Análise Térmica e Calorimetria, 2006, Poços de Caldas. **Livro de Resumos do V Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria - Associação Brasileira de Análise Térmica e Calorimetria**, 2006.

CIDES, L. C. S., REIS, T. V. S., ANDREA, N., MATOS, J. R. Avaliação Termogravimétrica da eficiência de extração por solvente do molde empregado na síntese da sílica mesoporosa altamente ordenada In: V Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria - Associação Brasileira de Análise térmica e Calorimetria, 2006, Poços de Caldas. **Livro de Resumos do V Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria - Associação Brasileira de Análise térmica e Calorimetria**, 2006.

CIDES, L. C. S., CÓDOVA, C.M.I., FANTINI, M. C. A., ROCHA, F. R. P., MATOS, J. R. Determinação da atividade da enzima glicose oxidase em matriz de sílica FDU-1 com poro expandido In: 29ª Reunião Anual da SBQ, 2006, Águas de Lindóia. **Livro de Resumos da 29ª Reunião Anual da SBQ**, 2006.

CIDES, L. C. S., LIMA, A. W. O., KOZAN, J. V. B., ANGNES, L., MATOS, J. R. Determinação da Quantidade de Enzima Imobilizada em Matrizes de Sílicas Mesoporosas SBA-15 e FDU-1 por TG/DTG In: V Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria - Associação Brasileira de Análise térmica e Calorimetria, 2006, Poços de Caldas. **Livro de Resumos do V Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria - Associação Brasileira de Análise térmica e Calorimetria**, 2006.

CIDES, L. C. S., REIS, T. V. S., TORTORELLI, C. M., LOGLI, M. A., MERCURI, L. P., FANTINI, M. C. A., MATOS, J. R. Estimativa utilizando as técnicas DSC e XRD a baixos ângulos do raio de poros e espessura de paredes de poros da sílica SBA-15 In: V Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria - Associação Brasileira de Análise térmica e Calorimetria, 2006, Poços de Caldas. **Livro de resumos do V Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria - Associação Brasileira de Análise térmica e Calorimetria**, 2006.

Araújo, G. L. B., CIDES, L. C. S., REIS, T. V. S., MATOS, J. R. Estudo do Comportamento Térmico do Cloxazolam e das Interações com Excipientes In: V Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria - Associação Brasileira de Análise Térmica e Calorimetria, 2006, Poços de Caldas, MG. **Livro de Resumos do V Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria - Associação Brasileira de Análise Térmica e Calorimetria**, 2006.

MARTINS, T. S., MAHMOUD, A., CIDES, L. C. S., FREIRE, R. S., MATOS, J. R. Ozonização catalítica heterogênea do azocorante Remazol Preto B usando $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ n:29ª Reunião Anual da SBQ, 2006, Águas de Lindóia. **Livro de Resumos da 29ª Reunião Anual da SBQ**, 2006.

CIDES, L. C. S., REIS, T. V. S., MATOS, J. R., Bruns, R.E. Planejamento Fatorial Estrela Aplicado na determinação da acidez de sílica mesoporosa altamente ordenada (SMAO) Tipo FDU-1 In: V Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria - Associação Brasileira de Análise térmica e Calorimetria, 2006, Poços de Caldas. **Livro de Resumos do V Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria - Associação Brasileira de Análise térmica e Calorimetria**, 2006.

MARTINS, T. S., HEWER, T. L. R., CIDES, L. C. S., ISOLANI, P. C., MATOS, J. R., REIRE, R. S., FANTINI, M. C. A. Síntese, caracterização e emprego do cério encapsulado em sílica mesoporosa ordenada de estrutura cúbica In: 29ª Reunião Anual da SBQ, 2006, Águas de Lindóia. **Livro de Resumo 29ª Reunião Anual da SBQ**, 2006.

CIDES, L. C. S., SANTOS, L.B.O., ABATE, G., FANTINI, M. C. A., Masini, J. C., MATOS, J. R. Síntese da sílica mesoporosa cúbica ordenada (SMCO) por microondas incorporando ácido húmico para adsorção de Cu^{2+} , Pb^{2+} e Cd^{2+} In: 29ª Reunião Anual da SBQ, 2006, águas de Lindóia. **Livro de Resumos da 29ª Reunião Anual da SBQ**, 2006.

MARTINS, T. S., CIDES, L. C. S., TABACNIKS, M.H., CONSENTINO, I. C., MATOS, J. R., FANTINI, M. C. A. Síntese e caracterização de materiais mesoporosos ordenados de Ferro-silicato (Fe-FDU-1) In: 29ª Reunião Anual da SBQ, 2006, Águas de Lindóia. **Livro de Resumos da 29ª Reunião Anual da SBQ**, 2006.

ALVES, R., REIS, T. V. S., CIDES, L. C. S., MATOS, J. R. V Congressod Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria In: V Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria - Associação Brasileira de Análise térmica e Calorimetria, 2006 **Livro de Resumos do V Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria - Associação Brasileira de Análise térmica e Calorimetria**, 2006.

FÉLIX, F., CIDES, L. C. S., ANGNES, L., MATOS, J. R. Aplicação da técnica termogravimétrica no estudo cinético isotérmico do salbutamol In: 28ª Reunião Anual da SBQ, 2005, Poços de Caldas. **Livro de resumos da 28ª Reunião Anual da SBQ**, 2005.

CIDES, L. C. S., MARTINS, T. S., TEOTONIO, E. E. S., ISOLANI, P. C., BRITO, H. F., FANTINI, M. A. C., MATOS, J. R. Comparação entre as propriedades luminescentes de complexos de európio intercalados em sílica mesoporosa de estrutura cúbica em forma de gaiola FDU-1 e SBA-16 In: 28º Reunião Anual da SBQ, 2005, Poços de Caldas - São Paulo. **Livro de Resumos da 28º Reunião da SBQ**, 2005.

CIDES, L. C. S., TORTORELLI, C. M., FANTINI, M. C. A., MERCURI, L. P., MIETEK, J., MATOS, J. R. DSC and XRD Estimation of Pore Diameter and Pore Wall Thickness of SBA-15 Silica In: International Symposium on Nanoporous Materials IV, 2005, Niagara Falls. **Nanoporous Materials IV: Proceedings of the 4th International Symposium on Nanoporous Materials, Niagara Falls, Ontario, Canada, June, 2005.**

REIS, T. V. S., CIDES, L. C. S., CONSENTINO, I. C., FANTINI, M. C. A., MATOS, J. R. Encapsulação de ácido acetilsalicílico em sílica mesoporosa altamente ordenada (SBA-15) n: XLV Congresso Brasileiro de Química, 2005, Belém - Pará. **Livro de resumos do XLV Congresso Brasileiro de Química, 2005.**

REIS, T. V. S., CIDES, L. C. S., MATOS, J. R. Estudo cinético por termogravimetria Isotérmica e não-isotérmica de Tenoxicam In: XIX Encontro Regional da SBQ-MG, 2005, Ouro Preto - MG. **Livro de Resumo da XIX Encontro Regional da SBQ-MG, 2005.**

ARAÚJO, G. L. B., REIS, T. V. S., CIDES, L. C. S., MATOS, J. R. Estudo do comportamento térmico de cloxazolam e das interações com excipientes In: V Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria - Associação Brasileira de Análise Térmica, 2005, Poços de Caldas. **Livro de Resumos do V Congresso Brasileiro de Análise Térmica e calorimetria Associação, 2005.**

CIDES, L. C. S., MATOS, J. R., FANTINI, M. A. C., BRUNS, R.E. Ordered mesoporous silica synthesized by microwave heating In: 15ª Reunião Anual de Usuários do LNLS, 2005, Campinas, São Paulo. **Livro de Resumos da 15ª Reunião Anual de Usuários do LNLS, 2005.**

CIDES, L. C. S., ABATE, G., ANDREA, N., SANTOS, L.B.O., MARTINS, T. S., FANTINI, M. C. A., MASINI, J. C., MATOS, J. R. Sílica Mesoporosa Fdu-1 Incorporada Com Ácido Húmico Sintetizada Em Forno De Microondas Aplicada Para Adsorção De Ions Cd^{2+} In: 28ª Reunião Anual Da Sbq, 2005, Poços De Caldas - Minas Gerais. **Livro De Resumos Da 28ª Reunião Anual Da Sbq, 2005.**

CIDES, L. C. S., ABATE, G., OLIVEIRA, N.A., FANTINI, M. C. A., MASINI, J. C., MERCURI, L. P., OLKHOVICH, O., JARONIEC, M., MATOS, J. R. Thermoanalytical Comparative Studies And Structural Characterization Of Essential Oil In: International Symposium On Nanoporous Materials Iv, 2005, Niagara Falls. **Nanoporous Materials Iv: Proceedings Of The 4th International Symposium On Nanoporous Materials, Niagara Falls, Ontario, Canada, June, 2005.**

CIDES, L. C. S., ARAUJO, A. A. S., SANTOS FILHO, M., MATOS, J. R. Aplicação da Termogravimetria no Estudo Cinético Isotérmico e Não Isotérmico da Glimepirida. In: IV CBRATEC - IV Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria e II Congresso Pan-Americano de Análise Térmica e Calorimetria, 2004, Poços de Caldas - MG - Brasil. **Livro de Resumos do IV CBRATEC**, 2004.

ARAUJO, A. A. S., CIDES, L. C. S., STORPIRTIS, S., MATOS, J. R., BRUNS, R.E. Aplicação do Planejamento Fatorial Para Avaliação das Condições Experimentais no estudo da Cinética de Decomposição Térmica da Zidovudina (AZT) In: IV Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria e II Congresso Pan-Americano de Análise Térmica e Calorimetria., 2004, Poços de Caldas. **Livro de Resumos do IV CBRATEC**, 2004.

MERCURI, L. P., FANTINI, M. A. C., Cides, L. C. S., MATOS, J. R., CELER, E. B., MIETEK, J., CHIERICI, G. O. Avaliação comparativa da encapsulação do OEAC nas sílicas mesoporosas ordenadas SBA-15 e FDU-1 via TG e DSC In: XXVI Congresso Latinoamericano de Química e 27ª Reunião da SBQ, 2004, Salvador, Bahia. **Livro de resumos do XXVI Congresso Latinoamericano de Química e 27ª Reunião da SBQ**, 2004.

MERCURI, L. P., FANTINI, M. C. A., CIDES, L. C. S., PINHO, J. J. R. G., MATOS, J. R., CELER, E. B., JARONIEC, M. Avaliação comparativa da encapsulação do OEAC nas sílicas mesoporosas ordenadas SBA-15 e FDU-1 via TG e DSC In: Congresso Latinoamericano de Química e 27ª Reunião Anual da SBQ, 2004, Salvador, Bahia. **Livro de Resumos do Congresso Latinoamericano de Química e 27ª Reunião Anual da SBQ**, 2004.

CIDES, L. C. S., TORTORELLI, C. M., Bruns, R.E., CIRINO, L. M. I., MATOS, J. R., MERCURI, L. P. Avaliação das Condições Experimentais, Utilizadas no Estudo Termoanalítico de Cálculos Biliares, Aplicando Planejamento Fatorial. In: IV CBRATEC - IV Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria e II Congresso Pan-Americano de Análise Térmica e Calorimetria., 2004, Poços de Caldas. **Livro de Resumos do IV CBRATEC**, 2004.

XAVIER-FILHO, L., ARAUJO, A. A. S., T. L. B. SUSMAGA, WATTIER, J., CIDES, L. C. S., MATOS, J. R. Development of new inclusion complexes using usnic acid and natural or synthetic carrier materials In: The 5th IAL Symposium LICHENS IN FOCUS, 2004, Tartu- Estônia. **The 5th IAL Symposium LICHENS IN FOCUS held in Tartu - Estonia from 16th - 21th August. 2004**, 2004.

CIDES, L. C. S., FANTINI, M. A. C., SANTOS FILHO, M., CELER, E. B., JARONIEC, M., MATOS, J. R. Estimativa da Quantidade de Grupos Silanóis em Sílica Mesoporosa Cúbica Altamente Ordenada do Tipo FDU-1 Através das Técnicas TG/DTG e FTIR In: **IV CBRATEC - IV Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria e II Congresso Pan-Americano de Análise Térmica e Calorimetria**, Poços de Caldas, 2004.

CIDES, L. C. S., MARTINS, T. S., ISOLANI, P. C., BRITO, H. F., TEOTONIO, E. E. S., FANTINI, M. A. C., SANTOS FILHO, M., MATOS, J. R. Luminescence Europium Complex Incorporated in Cubic Mesoporous Silica In: III encontro da SBpMat BrazilianMRS Meeting 2004, 2004, Foz do Iguaçu - Parana. **III encontro da SBpMat Brazilian MRS Meeting 2004**, 2004.

FANTINI, M. C. A., MATOS, J. R., Cides, L. C. S., MERCURI, L. P., CELER, E. B., MIETEK, J. Morphology and structure of mesoporous silica synthesized by microwave heating In: The 4th International Conference on Inorganic Materials, 2004, Antwerp. **Abstract Book of Fourth International Conference on Inorganic Materials**, 2004.

CIDES, L. C. S., TORTORELLI, C. M., MERCURI, L. P., CHIERICI, G. O., FANTINI, M. C. A., MATOS, J. R. O uso da calorimetria exploratória diferencial (DSC) como ferramenta na caracterização de sílica mesoporosa altamente ordenada, SBA-15 In: Congresso Latinoamericano de Química e 27ª Reunião Anual da SBQ, 2004, Salvador, Bahia. **Livro de Resumos do Congresso Latinoamericano de Química e 27ª Reunião Anual da SBQ**, 2004.

CIDES, L. C. S., TORTORELLI, C. M., MERCURI, L. P., CHIERICI, G. O., M.C.A., F., MATOS, J. R. O uso da calorimetria exploratória diferencial (DSC) como ferramenta na caracterização de sílica mesoporosa altamente ordenada SBA-15 In: 27ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2004, Salvador-Bahia. **27ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, 2004.

ARAUJO, A. A. S., XAVIER-FILHO, L., SUSMAGA, T. L. B., WATTIER, J., CIDES, L. C. S., FANTINI, M. A. C., MATOS, J. R. Preparation and physical characterization of new inclusion complexes using usnic acid derivated from Cladonia substellata Vaniio In: 13th International Congress on Thermal Analysis and Calorimetry, 2004, Chia Laguna, Sardinia, Italy. **The 13th International Congress on Thermal Analysis and Calorimetry (ICTAC)**, 2004.

LOGLI, M. A., Cides, L. C. S., FANTINI, M. A. C., MATOS, J. R. Synthesis and characterization of Al-MCM-41 mesoporous molecular sieve at room temperature In: III encontro da SBpMat Brazilian MRS Meeting 2004, 2004, Foz do Iguaçu - Parana. **III encontro da SBpMat Brazilian MRS Meeting 2004**.

CIDES, L. C. S., LIMA, A. W. O., M.C.A., F., JULIAO, M. S. S., SERRANO, S. H. P., MATOS, J. R. Voltametria de troca iônica em eletrodo de pasta de carbono modificada com sílica mesoporosa ordenada cúbica FDU-1 In: 27ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2004, Salvador-Bahia. **27ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, 2004.

CIDES, L. C. S., LIMA, A. W. O., JULIAO, M. S. S., FANTINI, M. C. A., MATOS, J. R., SERRANO, S. H. P. Voltametria de troca iônica em eletrodo de pasta de carbono modificado com sílica mesoporosa ordenada cúbica, FDU-1 In: Congresso Latinoamericano de Química e 27ª Reunião Anual da SBQ, 2004, Salvador, Bahia. **Livro de Resumos do Congresso Latinoamericano de Química e 27ª Reunião Anual da SBQ**, 2004.

CIDES, L. C. S., ARAUJO, A. A. S., MATOS, J. R. Estudo de pré-formulação utilizando análise térmica para o desenvolvimento de formas farmacêuticas sólidas de glimepirida In: XVIII Seminário de Pós-Graduação, 2003, São Paulo. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**. São Paulo: 2003. v. 39.

FANTINI, M. C. A., MATOS, J. R., CIDES, L. C. S., MERCURI, L. P., CHIERICI, G. O., MIETEK, J. Ordered mesoporous silica: Microwave Process In: II Encontro da SBPMat, 2003, Rio de Janeiro. **Livro de Resumos do II Encontro da SBPMat**, 2003.

FANTINI, M. A. C., MATOS, J. R., Cides, L. C. S., MERCURI, L. P., CHIERICI, G.O., MIETEK, J. "SAXS comparative studies of ordered mesoporous silica structures" In: XXVI Encontro Nacional de Física da Condensada. 2003, Caxambu-MG. **XXVI Encontro Nacional de Física da Condensada**, 2003.

CIDES, L. C. S., MERCURI, L. P., FANTINI, M. C. A., MATOS, J. R. Síntese e caracterização de sílica mesoporosa ordenada via tratamento hidrotérmico-microondas In: 26ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2003, Poços de Caldas. **Livro de Resumos da 26ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, 2003.

CIDES, L. C. S., FANTINI, M. A. C., MATOS, J. R., MERCURI, L. P. Síntese e caracterização de sílica mesoporosa via tratamento hidrotérmico-microondas. In: 26 Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química-SBQ., 2003, Poços de Caldas. **26 Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química-SBQ**, 2003.

CIDES, L. C. S., TORTORELLI, C. M., SANTOS FILHO, M., ARAUJO, A. A. S., MATOS, J. R. Estudo Termogravimétrico de Algumas Plantas Medicinais In: 3º Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria, 2002, Poços de Caldas. **Anais do 3º Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria**, 2002.

CIDES, L. C. S., TORTORELLI, C. M., SANTOS FILHO, M., ARAUJO, A. A. S., MATOS, J. R. Estudo Termogravimétrico de algumas plantas medicinais In: III CBRATEC - III Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria, 2002, Poços de Caldas. **Livro de Resumos do III CBRATEC - III Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria**, 2002.