

GUILHERME DOMINICI FERREIRA

**SÍLICAS POROSAS: MÉTODOS DE SÍNTESE E  
CARACTERIZAÇÃO**

**São Paulo**

**2012**

GUILHERME DOMINICI FERREIRA

**SÍLICAS POROSAS: MÉTODOS DE SÍNTESE E  
CARACTERIZAÇÃO**

Trabalho de Conclusão de Curso  
apresentado à Escola Politécnica da  
Universidade de São Paulo para obtenção do  
título de graduando em Engenharia Química.

Área de Concentração: Engenharia  
Química

Orientador: Prof. Dr. Song Won Park

**São Paulo**

**2012**

## **Agradecimentos**

Agradeço primeiramente ao meu orientador, Prof. Song Won Park, com quem tive a oportunidade de desenvolver meu Trabalho de Conclusão de Curso.

Agradeço a todos da CSIRO *Australia (the Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization)* pelos ensinamentos adquiridos durante este trabalho. Em especial, agradeço a Dra. Danielle Kennedy, Dr. Tony Hughes e ao Nicholas Tse pela oportunidade de trabalho e o convívio ao longo do ano de 2011.

Aos meus amigos de Escola Politécnica, sou eternamente grato pela compreensão e relacionamento nos últimos 5 anos, em especial ao Sidney Pires pela grande amizade e ao Erik Zimmermann pela início conjunto do primeiro trabalho de conclusão que por ele foi finalizado.

Agradeço a minha família, meus pais João e Francinete, e meus irmãos, Juliana, Marcelo e Fabrício, grandes incentivadores e motivadores dessa caminhada.

Para finalizar, gostaria de fazer menção à Associação de Engenharia Química da escola Politécnica, entidade da qual pude participar e onde conheci meus mais valiosos amigos.

São Paulo, 5 de Agosto de 2012

## Conteúdo

1. Abstract .....	8
2. Resumo .....	9
3. Objetivos.....	10
4. Histórico .....	10
5. Sílicas Porosas .....	11
6. Métodos de Síntese.....	13
6.1. Noções Teóricas.....	13
Efeito da temperatura e tempo de reação .....	14
Efeito do pH.....	14
Efeito da agitação .....	15
Efeito da escolha do surfactante .....	15
6.2. Experimental.....	15
Materiais.....	15
Preparação da batelada .....	16
Separação do produto .....	16
Tratamento térmico.....	16
7. Métodos de Caracterização.....	17
7.1. Adsorção Física de Gases (N <sub>2</sub> ) .....	17
7.1.1. Método BET .....	19
7.1.2. Interpretação da isoterma de tipo IV .....	20
7.1.3. Equipamento Utilizado e procedimentos .....	21
7.2. Ressonância Magnética Nuclear – estado sólido.....	21
7.2.1. Equipamento Utilizado e procedimentos .....	23
7.3. <i>Small Angle X-Ray Scattering</i> - SAXS .....	23
7.3.1. Equipamento Utilizado e procedimentos .....	24

7.4.	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) .....	24
7.4.1.	Equipamento Utilizado e procedimentos .....	26
7.5.	Adsorção química H <sub>2</sub> .....	26
7.5.1.	Equipamento Utilizado e procedimentos .....	27
7.6.	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raio-X (XPS).....	28
7.6.1.	Equipamento Utilizado e procedimentos .....	29
7.7.	Mudança de pH em solução ( <i>pH Shift</i> ).....	29
7.7.1.	Equipamento Utilizado e procedimentos .....	30
8.	Caracterização .....	31
8.1.	Adsorção Física de Gases (N <sub>2</sub> ) .....	31
8.2.	Ressonância Magnética Nuclear – estado sólido .....	34
8.3.	<i>Small Angle X-Ray Scattering</i> (SAXS).....	35
8.4.	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) .....	36
8.5.	Adsorção química H <sub>2</sub> .....	39
8.6.	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raio-X.....	40
8.7.	pH Shift.....	40
8.8.	Discussão dos resultados obtidos.....	41
9.	Aplicações.....	42
10.	Conclusão .....	42
11.	Bibliografia .....	43

## Índice de Figuras

Figura 1 - SBA-15 com poros hexagonais 2D _____	10
Figura 2 - Formação de um canal no SBA-15 – Referência (2) _____	12
Figura 3 - Métodos de síntese (A. <i>Liquid Crystal Templating</i> B. <i>self-assembly and cooperative self assembly</i> C. <i>nanometric building blocks</i> D. <i>sheet-folding mechanism of (titania) nanotubes</i> ). Referência (2) _____	13
Figura 4 - Fórmula estrutural da fonte de Si _____	15
Figura 5 - Batelada para produção de SBA-15 _____	16
Figura 6 - Tipos de Isotherma de Adsorção Física – Referência (10) _____	18
Figura 7 - Exemplo ilustrativo de isoterma de SBA-15. Referência (2) _____	19
Figura 8 - Funcionamento de um espectrômetro - Referência (13) _____	22
Figura 9 - Espectro típico para SBA-15 – Referência (2) _____	22
Figura 10 - Shifts característicos para MAS NMR <sup>29</sup> Si _____	23
Figura 11 - Exemplo de luz irradiada por uma amostra de TiO <sub>2</sub> – não ordenada (esquerda) e SBA-15 – hexagonal (direita) _____	23
Figura 12 - Esquema simplificado da interação entre amostra e feixes eletrônicos no MET – Referência (16) _____	24
Figura 13 - Esquema simplificado da formação da imagem em um MET – Referência (16) _____	25
Figura 14 - Esquema de um aparelho de redução à pressão/temperatura programadas - Referência (19) _____	27
Figura 15 - Exemplo ilustrativo de uma amostra de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – Referência (20) _____	27
Figura 16 - Excitação dos elétrons na superfície – Referência (22) _____	28
Figura 17 - Intensidade típica para diferentes compostos químicos em função da energia – Referência (22) _____	28
Figura 18 - Influência do pH do meio na superfície do material - Referência (23) _____	30
Figura 19 - Curva típica para uma amostra de SBA-15 - Referência (23) _____	30
Figura 20- Gráfico das isotermas (-196°C) para as amostras iniciais _____	31
Figura 21 - Histograma da distribuição dos tamanhos de poro - Método BJH _____	32
Figura 22 - Gráfico t-plot para cálculo do volume dos microporos _____	33
Figura 23 - Espectro de <sup>29</sup> Si MAS NMR para o SBA-15 _____	34
Figura 24 - Tipos de grupo silanol – Referência (26) _____	35
Figura 25 - Espectro de SAXS para o SBA-15 _____	35
Figura 26 - A estrutura do SBA-15 se encaixa no perfil de material hexagonal _____	36

Figura 27 - Imagem de MET da partícula de SBA-15 _____	36
Figura 28 - Imagem de MET mais aproximada de partículas de SBA-15 _____	37
Figura 29 - Imagem de MET com foco longitudinal nos canais do SBA-15 _____	37
Figura 30 - Abertura dos poros do SBA-15 _____	38
Figura 31 - Poros do SBA-15 _____	38
Figura 32 - Detalhe dos canais do SBA-15 _____	39
Figura 33 - Gráfico da adsorção de H <sub>2</sub> no SBA-15 _____	39
Figura 34 - Gráfico do deslocamento do pH _____	41

## 1. Abstract

In 1998, a new family of porous silica was developed using an organic copolymer as surfactant and TEOS (tetraortosilicate) as silica precursor (1). It was called SBA (the acronym for Santa Barbara Amorphous) (2).

The silica called SBA-15 is a meso and micro porous material. The suffix “-15” indicates it is prepared with the tri-block copolymer  $PE_{20}PO_{70}PE_{20}$  as surfactant. The pores characteristics are easily controlled during the synthesis procedure.

For this work, the classic synthesis way developed by Zhao et al.(3) and reproduced by Meynen et al.(2) was used.

The correct characterization of the surface properties in nano-structured materials indicates if the synthesis methods were done under the right conditions, and suggests applications (2).

The SBA-15 is a structured material, with hexagonal pores structure, as indicated in the SAXS results. The surface area is around  $839 \text{ m}^2/\text{g}$  and the pore volume around  $0,9 \text{ cm}^3/\text{g}$ .

The surface presents various atomic arrangements with  $\text{OH}^-$  radicals, as shown in the NMR results.

The SBA-15 has various applications: catalysis (4)(5), medicine imaging(6), separation processes (2) and as a template for other porous materials.

## 2. Resumo

Em 1998, uma nova família de sílicas porosas foi desenvolvida usando um copolímero orgânico como material de *template* e TEOS (*tetraortosilicate*) como precursor de silício (1). Ela foi chamada de SBA (o acrônimo de *Santa Barbara Amorphous*) (2).

A sílica denominada SBA-15 é um material meso e microporoso por apresentar poros nas duas dimensões. O sufixo “-15” indica que ele é produzido com o uso do copolímero de três blocos chamado PE<sub>20</sub>PO<sub>70</sub>PE<sub>20</sub> como surfactante. As características de poros são facilmente controláveis durante o processo de síntese, tornando-o um material versátil e com grande variedade de aplicações, além do baixo custo de produção.

Para esse trabalho, foi utilizado o método clássico de produção de SBA-15 desenvolvido por Zhao et al.(3) e reproduzido por Meynen et al.(2).

A correta caracterização das propriedades de superfície em materiais nanoporosos ajuda a entender se os processos de síntese são bem sucedidos, e indica possíveis aplicações ao material (2).

O SBA-15 é um material com estrutura de poros ordenada, com características hexagonais, como indicado pela técnica de SAXS. A área de poro fica em torno de 839 m<sup>2</sup>/g e o volume de poro total em torno de 0,9 cm<sup>3</sup>/g.

A superfície apresenta diferentes arranjos atômicos com radicais OH<sup>-</sup>, como indicado pela Ressonância Nuclear Magnética, e isso está em linha com o resultado do ponto de pZC (em torno de 8) e da adsorção química de H<sub>2</sub>.

O SBA-15 apresenta diversas aplicações: catálise (4)(5), biomedicina (6), geração de energia elétrica, processos de separação (2) e como material de *template* para outros materiais porosos.

### 3. Objetivos

Síntese e caracterização de sílica porosa SBA-15.

#### Objetivo Específico

Avaliar propriedades como tamanho e volume de poro, estrutura molecular e polaridade, de acordo com várias técnicas de caracterização. Sugerir aplicações para o material.

### 4. Histórico

Devido ao descobrimento de novas vias de síntese nos anos 1990, a preparação de materiais mesoporosos com estruturas ordenadas ganhou muito destaque. A grande variedade de aplicações desses materiais impulsiona a pesquisa em diversas frentes (7).

Primeiramente foram criadas zeólitas com características microporosas. Elas apresentam tamanho de poro uniforme, boa estabilidade, seletividade e atividade. Além disso, são favorecidas pela cristalinidade da estrutura e podem ser usadas em catálise e operações de separação (25).

A primeira família de sílicas porosas foi desenvolvida pela *Mobil* em 1992 e chamada de M41S. Ela apresenta mesoporos ordenados e longos, apesar de ter paredes amorfas (2).

Em 1998, uma nova família de sílicas porosas foi desenvolvida usando um copolímero orgânico como material de *template* e TEOS (*tetraortosilicate*) como precursor de silício. Ela foi chamada de SBA (o acrônimo de *Santa Barbara Amorphous*) (2).

De acordo com a necessidade de aplicação, diferentes materiais foram sintetizados seguindo essa rota: SBA-1 (cúbico), SBA-11 (cúbico), SBA-12 (3D hexagonal), SBA-14 (lamelar), **SBA-15 (2D hexagonal)** e SBA-16 (cúbico).

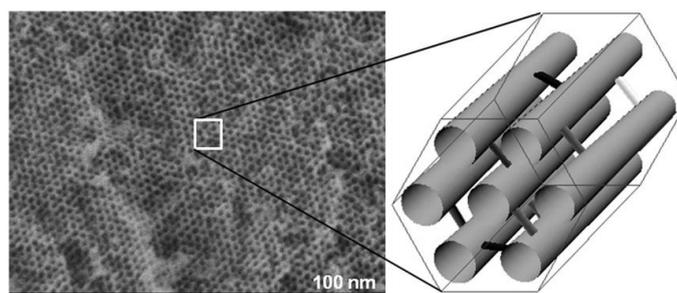


Figura 1 - SBA-15 com poros hexagonais 2D

## 5. Sílicas Porosas

Materiais porosos são classificados pela IUPAC de acordo com a tabela 1 a seguir.

Tabela 1 - Definição da IUPAC de materiais porosos

Diâmetro de poro	< 2.0 nm	2.0 – 50 nm	> 50 nm
Classificação	Microporosos	Mesoporosos	Macroporosos

A sílica denominada SBA-15 é um material meso e microporoso por apresentar poros nas duas dimensões. O sufixo “-15” indica que ele é produzido com o uso do copolímero de três blocos chamado PE<sub>20</sub>PO<sub>70</sub>PE<sub>20</sub> como surfactante. As características de poros são facilmente controláveis durante o processo de síntese, tornando-o um material versátil e com grande variedade de aplicações, além do baixo custo de produção.

Os mesoporos apresentam tamanho entre 4 e 14nm e os microporos entre 0,5 e 3nm resultando em uma área superficial maior do que 700m<sup>2</sup>/g (estimado usando a teoria de Brunauer, Emmett e Teller (BET)) (7).

Os microporos tem função de conectar os mesoporos, por isso não são vistos em técnicas de microscopia, mas são identificados em ensaios de volume de poro (adsorção de gás inerte).

Por ter paredes mais grossas do que os outros tipos de sílica mesoporosa (MCM-41, SBA-12 etc.), o SBA-15 pode ser usado em aplicações sob condições mais extremas, como temperatura e pressões mais elevadas, ou em ambientes biológicos.

Em condições padrão de síntese, como reportado aqui, os mesoporos apresentam acentuada curvatura em cada partícula. Isso é importante porque interfere na difusão de fluidos dentro do material (2).

Os microporos são gerados devido aos blocos de PEO (poli-(óxido de etileno)) que ficam direcionados ao solvente (hidrofílico) enquanto os blocos de PPO (poli-(óxido de propileno)) formam a estrutura dos mesoporos (hidrofóbicos) (2).

A escolha do copolímero é, portanto, fundamental para as características do sólido produzido.

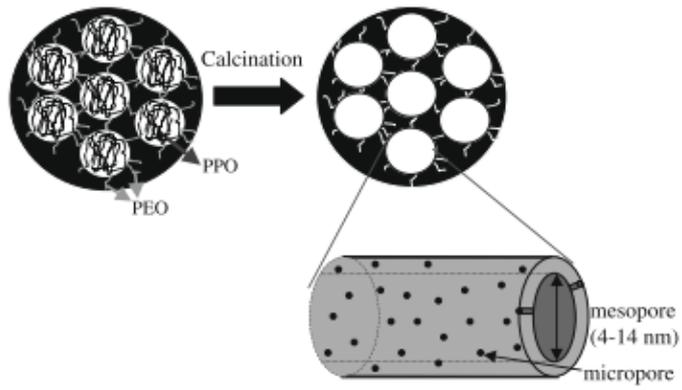


Figura 2 - Formação de um canal no SBA-15 – Referência (2)

O SBA-15 pode ser produzido em pequenas ou grandes bateladas, com a ressalva de que as condições de síntese se mantenham constantes em todo o volume. E pode ser produzido como pó, filmes ou monólitos.

## 6. Métodos de Síntese

### 6.1. Noções Teóricas

Em geral, os métodos de síntese para materiais nano-estruturados seguem sempre as mesmas rotas, de acordo com a figura abaixo (2):

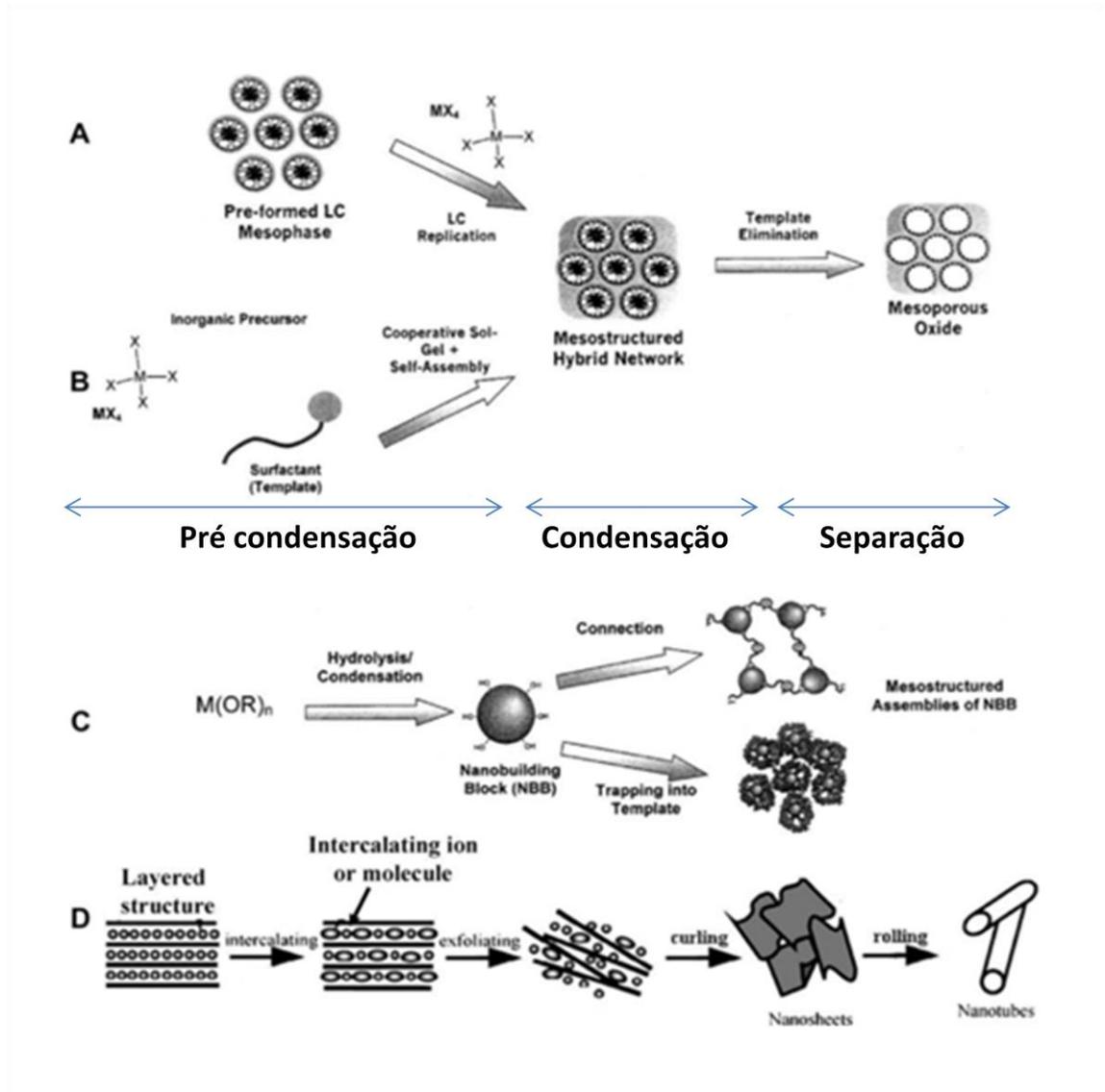


Figura 3 - Métodos de síntese (A. Liquid Crystal Templating B. self-assembly and cooperative self-assembly C. nanometric building blocks D. sheet-folding mechanism of (titania) nanotubes). Referência (2)

No caso do SBA-15, a rota utilizada neste trabalho é a denominada como “B” na figura 3, e pode ser descrita experimentalmente em:

- Reação em batelada
  - Dissolução do surfactante no solvente
  - Adição do precursor inorgânico
  - Agitação (hidrólise e pré-condensação)
  - Aumento de temperatura (condensação)
  
- Separação do produto
  - Lavagem
  - Secagem
  
- Calcinação (ou extração)
  - Remoção do surfactante

Os principais fatores que influenciam as características finais do material, na etapa de reação, são a temperatura e tempo da reação, a química dos reagentes (surfactantes, *templates*, precursores e aditivos), o pH e a agitação (9).

#### **Efeito da temperatura e tempo de reação**

De acordo com Kruk et al (25) e (7), o aumento da temperatura de síntese, nas etapas de pré-condensação e condensação, provoca aumento do tamanho de poro e consequente redução da largura das paredes da estrutura, em tempos mais curtos de reação.

Isso acontece devido ao aumento de hidrofobicidade do surfactante com o aumento de temperatura, e redução da área gerada em torno da parte hidrofílica do copolímero.

#### **Efeito do pH**

Alterando o pH da solução para mistura, a forma como é feita a interação entre a fonte de sílica muda. No caso do SBA-15, a interação é iônica, entre o íon de Si e a contra-parte ( $(\text{S}^0\text{H}^+)(\text{X}^-)$ ).

Isso afeta diretamente a organização das moléculas formadas. Kruk et al (25) reporta que os processos de síntese realizados em condições neutras resultam em materiais desordenados, apesar da grande área superficial e uniformidade no tamanho dos poros.

### Efeito da agitação

A velocidade de mistura deve ser suficiente para manter condições homogêneas em todo o material. Pode ser observado durante o processo de síntese que caso a agitação não esteja adequada, a batelada resulta em materiais pouco homogêneos.

### Efeito da escolha do surfactante

O surfactante vai dar forma a estrutura dos poros, ele é geralmente chamado de material de *template*. A estrutura inorgânica, de sílica neste caso, será formada em torno do arranjo do material de *template*. É essa etapa que define as características dos poros, se eles serão 2D hexagonais ou 3D cúbicos, por exemplo.

Para o SBA-15, é usado um copolímero como *template*, o PE<sub>20</sub>PO<sub>70</sub>PE<sub>20</sub>, e por isso o método é definido como POS – *polymeric based organized system*.

A escolha do copolímero influencia no aparecimento de microporos e na largura das paredes da estrutura, uma vez que isso é controlado pelas suas características de hidrofobicidade e comprimento de cadeia. Além disso, ele define qual vai ser a estrutura molecular do sólido (2).

## 6.2. Experimental

Para esse trabalho, foi utilizado o método clássico de produção de SBA-15 desenvolvido por Zhao et al.(3) e reproduzido por Meynen et al.(2).

Três amostras foram produzidas com as mesmas condições de síntese. Apenas um deles será totalmente caracterizado.

### Materiais

- Surfactante: BASF® Pluronic P123 (PE<sub>20</sub>PO<sub>70</sub>PE<sub>20</sub>)
- Fonte de silício: Acros Organics TEOS 98% (ortosilicato-de-tetraetilo ou (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>4</sub>Si)
- Solvente: Água deionizada
- Sigma Aldrich Ácido Clorídrico 37% (HCl)

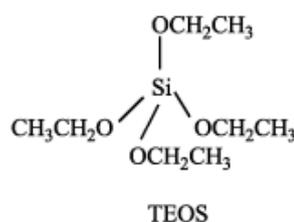


Figura 4 - Fórmula estrutural da fonte de Si

### **Preparação da batelada**

- Adicionar 4g de P123 a 130ml de H<sub>2</sub>O e 20ml de HCl (a temperatura ambiente)
- Agitar até dissolução completa (se necessário, aumentar levemente a temperatura para 30°C)
- Adicionar 9,14ml de TEOS
- Agitar por 7,5h a 45°C



Figura 5 - Batelada para produção de SBA-15

- Desligar o agitador e repousar durante 15,5h a 80°C (dentro de um forno pré-aquecido)

### **Separação do produto**

- Filtrar e lavar utilizando água (utilizar um funil de *Buchner* com papel filtrante)

### **Tratamento térmico**

- Calcinar o produto durante 6 horas em uma fornalha de tubo a 550°C com aumento de temperatura de 1°C/min sob fluxo de ar

## 7. Métodos de Caracterização

Para materiais porosos, os métodos de caracterização utilizados dependem de qual será a aplicação estudada.

Neste trabalho, serão mostradas as principais técnicas para caracterizar de uma forma genérica o SBA-15, como uma forma de revisão e indicação.

### 7.1. Adsorção Física de Gases (N<sub>2</sub>)

A adsorção física é um fenômeno interfacial e ocorre sempre que uma superfície sólida entra em contato com um gás, ao contrário da adsorção química (10).

Duas forças influenciam na adsorção: as forças de dispersão de London e a repulsão entre as moléculas. Juntamente às características (polaridade e força iônica) de cada material, elas resultam na quantidade de gás adsorvida no sólido.

Para um gás em condições abaixo do seu ponto crítico, pode-se relacionar a quantidade de gás adsorvida ( $n$ ) de acordo com a equação:

$$n = f\left(\frac{p}{p^0}\right)_T$$

Equação 1

Ou seja, ela depende da pressão momentânea em relação a pressão de saturação para cada temperatura, o que gerará uma curva isoterma.

As isotermas são classificadas pela IUPAC em 6 tipos, de acordo com seu formato e as áreas de histerese. Para cada uma é usado um modelo numérico para estimativa das propriedades do material: tamanho, distribuição e volume de poro; área superficial e tamanho de partícula (se aplicável).

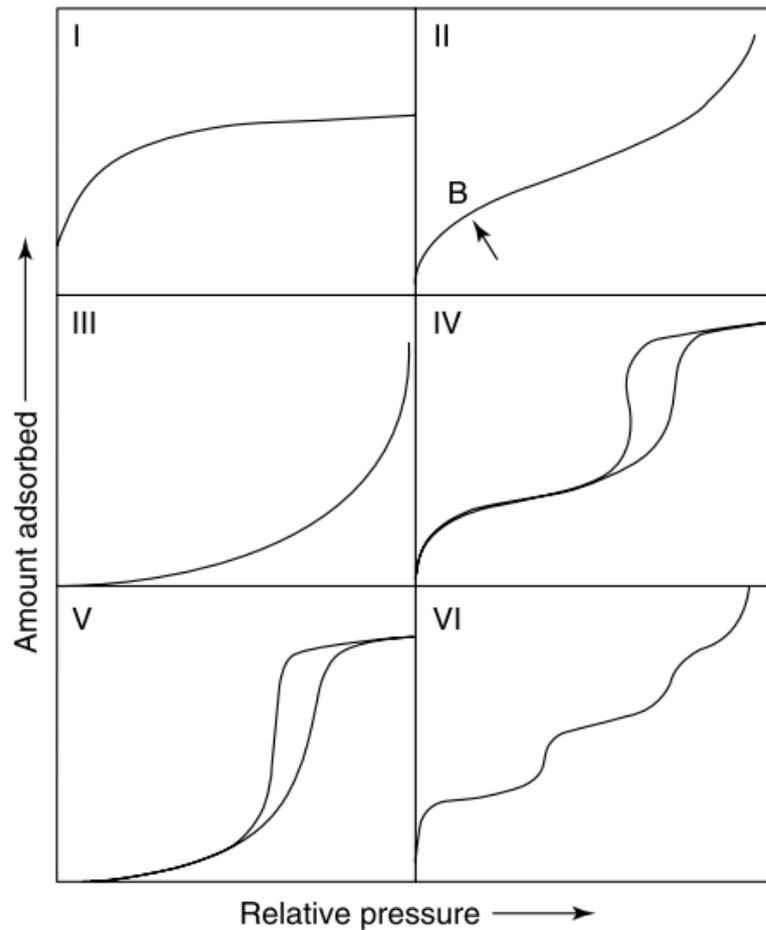


Figura 6 - Tipos de Isoterma de Adsorção Física – Referência (10)

- Tipo I: São reversíveis (a adsorção e a desorção percorrem os mesmos caminhos) e são características de materiais microporosos, como zeólitas e carvão ativado.
- Tipo II: São reversíveis, mas ao contrário do Tipo I, são características de materiais não porosos ou macroporosos (não há barreiras físicas a adsorção), com grande interação entre gás e sólido.
- Tipo III: Assim como as de tipo II, são características de materiais pouco porosos, mas nesse caso, a interação entre gás e sólido é baixa.
- Tipo IV: São irreversíveis, e características de materiais mesoporosos. Nesse caso, ainda há condensação capilar do gás adsorvido, o que mostra o início da curva.
- Tipo V: São irreversíveis, mas diferentemente do tipo IV, a interação entre sólido e gás é baixa e não há condensação.
- Tipo VI: Múltiplas camadas de gás são adsorvidos em torno da superfície do sólido não poroso e uniforme.

O SBA-15 é um material micro e mesoporoso, portanto ele apresenta uma isoterma com duas áreas. Para os microporos, a uma baixa relação  $p/p^0$ , nota-se uma isoterma do tipo I, enquanto na região dos mesoporos, a isoterma aproxima-se do tipo IV.

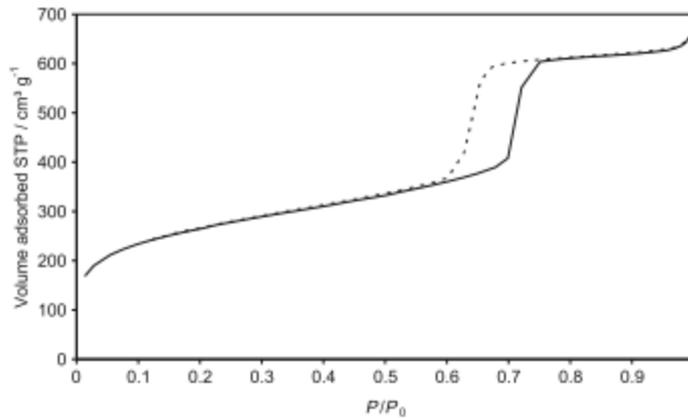


Figura 7 - Exemplo ilustrativo de isoterma de SBA-15. Referência (2)

### 7.1.1. Método BET

O método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) é o mais usado para estimar propriedades quantitativas de sólidos porosos.

Ele é uma adaptação do modelo de Langmuir, para adsorção de camadas únicas, com ajustes para ser usado quando mais de uma camada é adsorvida (10).

As moléculas da primeira camada são transformadas em *sites*, nos quais as moléculas da camada seguinte podem se conectar. O equilíbrio é atingido quando a taxa de adsorção é igual à taxa de desorção.

Isso é representado na equação abaixo:

$$\frac{\frac{p}{p^0}}{n\left(\frac{1-p}{p^0}\right)} = \frac{1}{C \cdot n_m} + \frac{C-1}{C \cdot n_m} \left(\frac{p}{p^0}\right)$$

Equação 2

$C$  = Constante empírica

$n_m$  = Capacidade de adsorção de cada camada

Ambas as variáveis que devem ser definidas para o modelo podem ser empiricamente determinadas. Com a linearização da equação 2, ou seja, um gráfico de  $p/[n(p^0-p)]$  versus  $p/p^0$ ,  $C$  e  $n_m$  são os pontos de intersecção com o eixo e a inclinação,

respectivamente. No entanto, a linearização é válida apenas para uma pequena extensão de  $p/p^0$  (0,05 a 0,3), em que se caracteriza a região mesoporosa.

Achado um  $n_m$  que tenha validade física com a isoterma, pode-se fazer o cálculo da área superficial.

$$a_{BET} = n_m \cdot L \cdot \theta$$

Equação 3

L = número de Avogadro

$\Theta$  = área de cada molécula de gás (para  $N_2$  vale  $0,162\text{nm}^2$ )

Como o método de BET é uma aproximação empírica do processo de adsorção, é necessário verificar as condições em que ele pode ser aplicado. Computacionalmente é feito um refinamento estatístico do método aplicado a cada situação, e os valores de  $\Theta$  são recalculados de acordo o gás utilizado.

### 7.1.2. Interpretação da isoterma de tipo IV

Para as isotermas do tipo IV (aplicável ao SBA-15), é importante notar que a primeira parte, antes do *loop* da histerese, assemelha-se a isoterma do tipo II (de um sólido não poroso).

Isso indica que a monocamada de gás no começo da adsorção (para baixas pressões) ocorre dentro dos poros da mesma maneira que uma superfície totalmente aberta (11).

No entanto, a partir de uma determinada pressão, começa a ocorrer condensação capilar dentro dos poros, provocando aumento da quantidade adsorvida.

Esse fenômeno é descrito de acordo com a seguinte equação (simplificada para o  $N_2$  e poros cilíndricos):

$$r_k = - \frac{2 \cdot \gamma \cdot v_1}{R \cdot T} \ln \left( \frac{p}{p_0} \right)$$

Equação 4

$r_k$  = raio de kelvin

$\gamma$  = tensão superficial

$v_1$  = volume molar

Para múltiplas camadas, pode-se definir o tamanho de poro como:

$$r_p = r_k + t$$

Equação 5

t = largura das demais camadas

Esse equacionamento é utilizado no método estatístico BJH (Barrett – Joyner – Halenda) para o cálculo e distribuição de tamanho de poro (12).

### 7.1.3. Equipamento Utilizado e procedimentos

Foi utilizado o aparelho Tristar 3020 da Micromeritics ® no laboratório de Adsorção gasosa na CSIRO Australia (the *Commonwealth Scientific and Industrial Research Organisation*). As amostras foram previamente degaseificadas a vácuo a 110°C antes da análise.

O software para análise e aplicação dos métodos de BET e BJH utilizado é o MicroActive Interactive, também fornecido pela Micromeritics ®.

## 7.2. Ressonância Magnética Nuclear – estado sólido

Assim como outras técnicas de espectroscopia, a RMN estuda a interação entre a radiação eletromagnética e a matéria (13).

No caso do RMN, é estudada a interação entre o campo magnético aplicado e o momento magnético do núcleo atômico, isto é, os níveis de energia correspondentes dependem da relação entre campo e momento magnético.

Um grande número de átomos na estrutura de materiais sólidos possuem isótopos com spin nuclear, o que permite o uso do RMN. Ele fornece informações complementares às de técnicas de difração, uma vez que tem foco na estrutura local da região estudada.

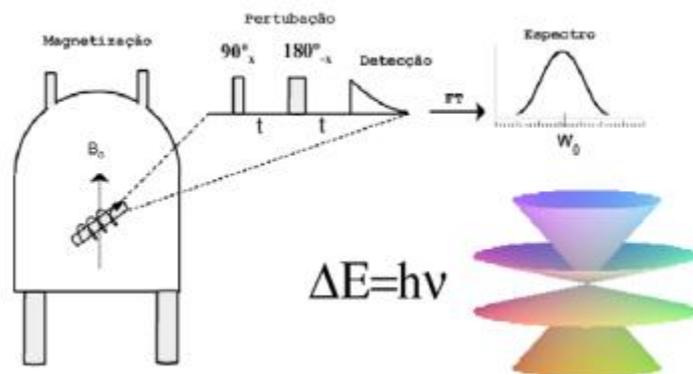


Figura 8 - Funcionamento de um espectrômetro - Referência (13)

O espectro de RMN no estado sólido está diretamente ligado às propriedades físicas do material (14). Para amostras sólidas, o método mais comumente empregado é o de MAS (*magic angle spinning*), em que o eixo de rotação é inclinado em 54,74° em relação ao campo magnético externo, e a frequência de rotação varia de 3 a 30Khz. Isso faz com que as interações anisotrópicas sejam excluídas do resultado da análise, melhorando a qualidade do espectro.

Para entender as interações entre os átomos de sílica e os demais na amostra, é utilizado a RMN-MAS de <sup>29</sup>Si. O núcleo atômico da <sup>29</sup>Si apresenta spin nuclear de I = 1/2.

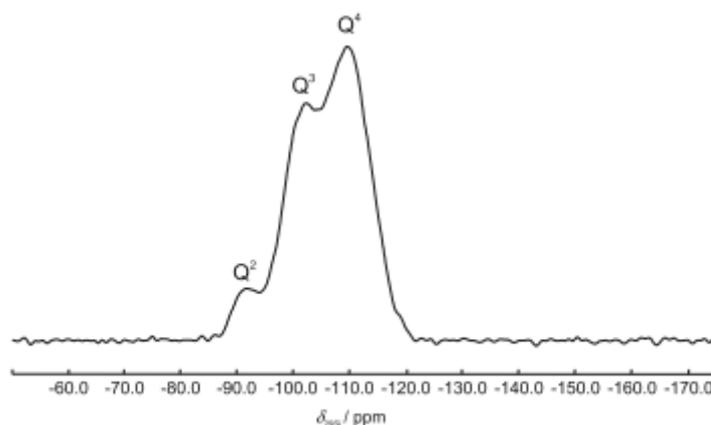


Figura 9 - Espectro típico para SBA-15 – Referência (2)

Através do conhecimento do *shift* característico de cada arranjo molecular, de acordo com a figura abaixo, é possível determinar os radicais presentes na superfície.

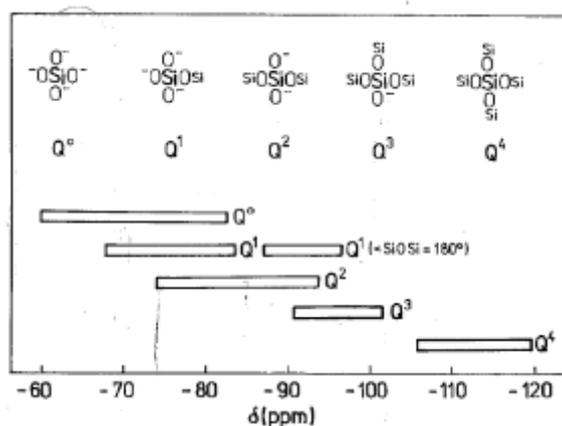


Figura 10 - Shifts característicos para MAS NMR  $^{29}\text{Si}$

### 7.2.1. Equipamento Utilizado e procedimentos

Foi utilizado um espectrofotômetro Bruker MSL400, operado pela equipe do laboratório de Ressonância magnética da CSIRO Clayton.

### 7.3. *Small Angle X-Ray Scattering - SAXS*

A técnica de SAXS avalia os desvios de baixo ângulo dos Raios X incidentes na amostra devido a defeitos na superfície, como regiões com maior densidade eletrônica em comparação aos poros (11).

O conceito da técnica é bastante simples: os Raios X incidem na amostra e a radiação desviada é registrada por um detector. A radiação será uniforme em torno da amostra e pode ser lida como um espectro.

Ela dá informações sobre tamanho e forma das macromoléculas, e características da ordenação estrutural (lamelar, hexagonal, cúbico etc).

Diferentes padrões de arranjos moleculares apresentam diferentes espectros.

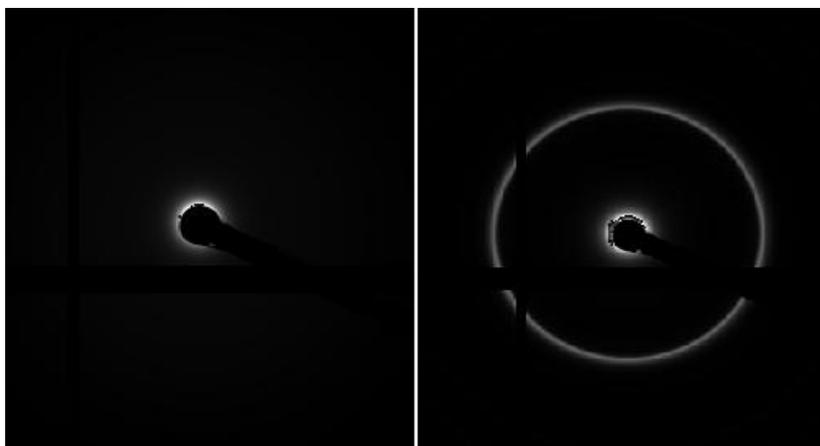


Figura 11 - Exemplo de luz irradiada por uma amostra de  $\text{TiO}_2$  – não ordenada (esquerda) e SBA-15 – hexagonal (direita)

### 7.3.1. Equipamento Utilizado e procedimentos

As instalações do Australian Sychrotron (15), localizado em Melbourne (Australia) foram utilizadas para as técnicas de SAXS.

Os dados gerados foram analisados pelo software *Scatter Brain*.

### 7.4. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Um feixe de elétrons é irradiado em direção a uma fina camada de amostra que dispersa os raios. Eles são recombinados com uma lente objetiva eletromagnética e formam a imagem da amostra estudada (16).

Devido ao pequeno comprimento de onda dos elétrons, essa técnica permite uma ampliação significativamente maior do que a microscopia tradicional.

Ela permite analisar características nano-métricas da amostra como composição química, orientação molecular, estrutura eletrônica e tamanho de partículas (16).

Em geral, os microscópios utilizados operam na faixa de 200-Kv. O aumento da energia utilizada aumenta a resolução, mas em contra partida aumenta a deterioração da amostra.

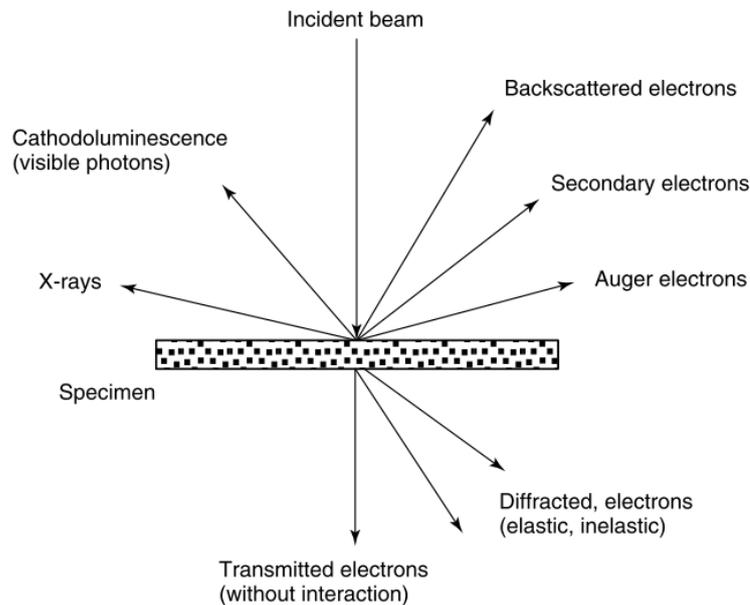


Figura 12 - Esquema simplificado da interação entre amostra e feixes eletrônicos no MET – Referência (16)

Existem dois tipos de MET: o convencional (CTEM) e o de alta resolução (HRTEM). Na MET convencional, os raios difratados são separados com o uso de um orifício, para que apenas os raios transmitidos atravessem.

Ainda no MET convencional, dois modos de operação podem ser utilizados, de campo brilhante (*bright field*) ou escuro (*dark field*). No modo mais usado, de campo brilhante, o fundo é branco ou mais claro do que a amostra (16). A qualidade do contraste da imagem é determinada dessa forma: áreas da amostra que seguem as condições de Bragg (refletem os raios de acordo com a lei de Bragg), com maior espessura ou densidade aparecem mais escuras na imagem. Para o modo de campo escuro, apenas os raios difratados são utilizados, ao contrário do que ocorre no modelo de campo brilhante.

Pra esse caso, a resolução máxima (em torno de 20 nm) é limitada pela formação de imagens com poucos feixes.

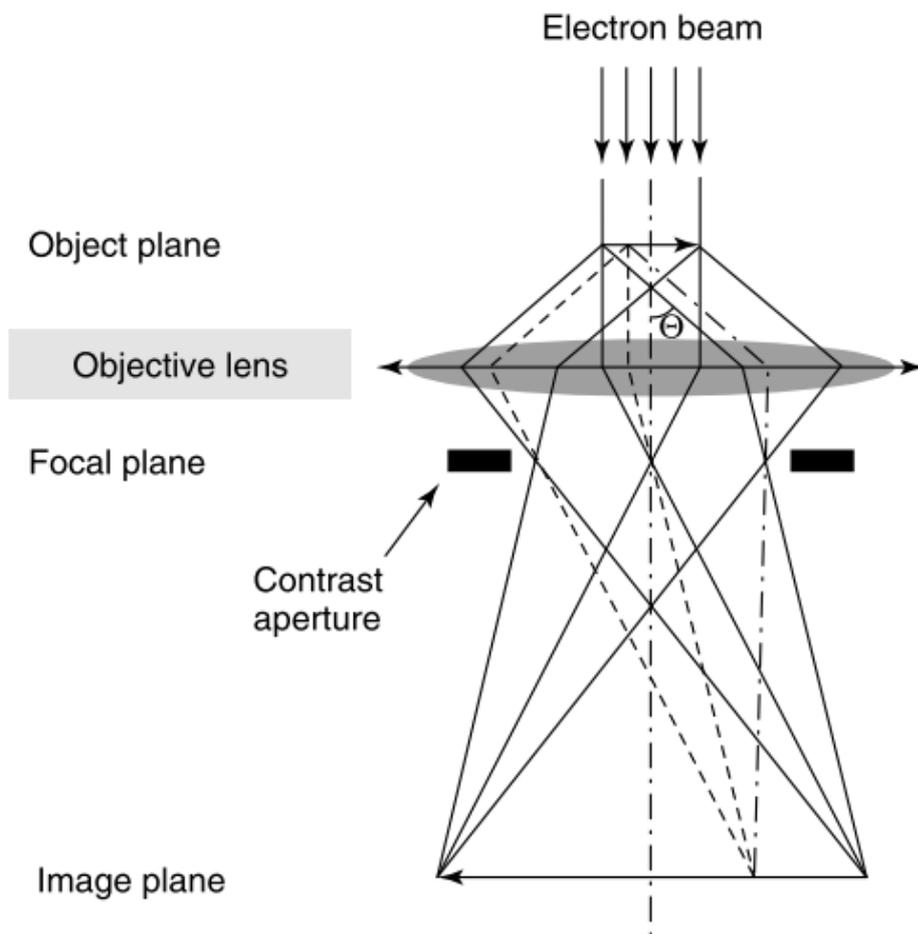


Figura 13 - Esquema simplificado da formação da imagem em um MET – Referência (16)

A técnica de alta resolução (HRTEM) utiliza um orifício de separação dos raios que permite filtrar quais feixes serão utilizados para a formação da imagem. Dessa forma é possível separar apenas os feixes que contribuem para o aumento da resolução da imagem.

A limitação deixou de ser a quantidade de feixes (como no caso do CTEM) e passou a ser a qualidade da lente objetiva utilizada e do processamento dos dados gerados, uma vez que a interação entre os feixes deve ser considerada (17).

Para isso, é utilizada uma função de transferência de contraste (CTF), que determina o limite de frequência para os feixes utilizados. Ela considera três parâmetros: aberturas físicas, flutuações de corrente e tensão e aberração das lentes.

O operador, nesse caso, deve ajustar o foco do microscópio de acordo com as CTFs, para gerar imagens de acordo com a necessidade de visualização.

Para ambos os casos, as amostras devem ser mais finas do que 100 nm (16). No caso de amostras sólidas, como o material aqui estudado, a amostra deve ser previamente moída e dissolvida em solvente volátil, etanol, por exemplo, e colocado em um filme de carbono.

#### **7.4.1. Equipamento Utilizado e procedimentos**

Foi utilizado um microscópio Phillips EM400. As imagens foram coletadas pela equipe especialista da CSIRO Clayton.

#### **7.5. Adsorção química H<sub>2</sub>**

É bastante importante entender como as características do material variam de acordo com a temperatura e pressão em contato com gases redutivos ou oxidantes (18).

A técnica de redução à temperatura/pressão programada permite determinar as fases redutíveis do material de acordo com diferentes condições.

Uma pequena amostra do sólido a ser analisado é colocada no canal de um tubo (reator de leito fixo), e o gás é bombeado para a reação. A quantidade de gás na entrada e na saída do tubo é comparada para cada condição, e dessa maneira sabe-se quanto foi adsorvido pela amostra (19).

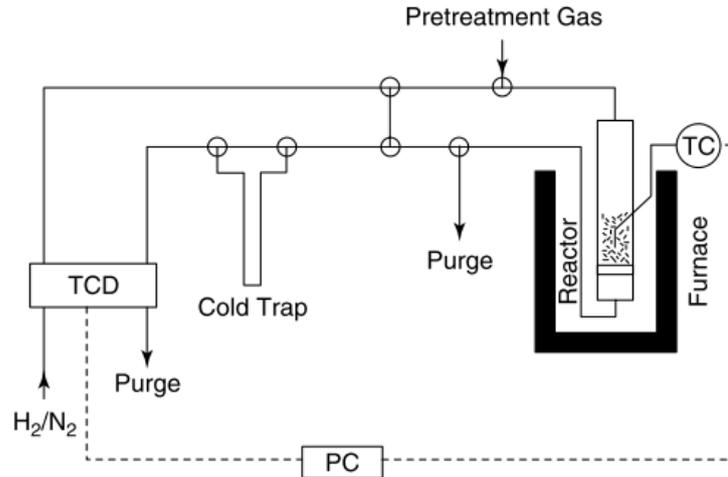


Figura 14 - Esquema de um aparelho de redução à pressão/temperatura programadas - Referência (19)

Entre cada medição, um gás inerte (geralmente N<sub>2</sub>) é utilizado para remover o gás redutor da amostra, para que o próximo ponto de medida não tenha influência do anterior e a quantidade exata de gás adsorvido seja medida. Após a passagem do gás inerte pela amostra, ela é novamente degaseificada.

Geralmente, com o aumento da pressão, a quantidade de hidrogênio adsorvido aumenta logarithmicamente (20).

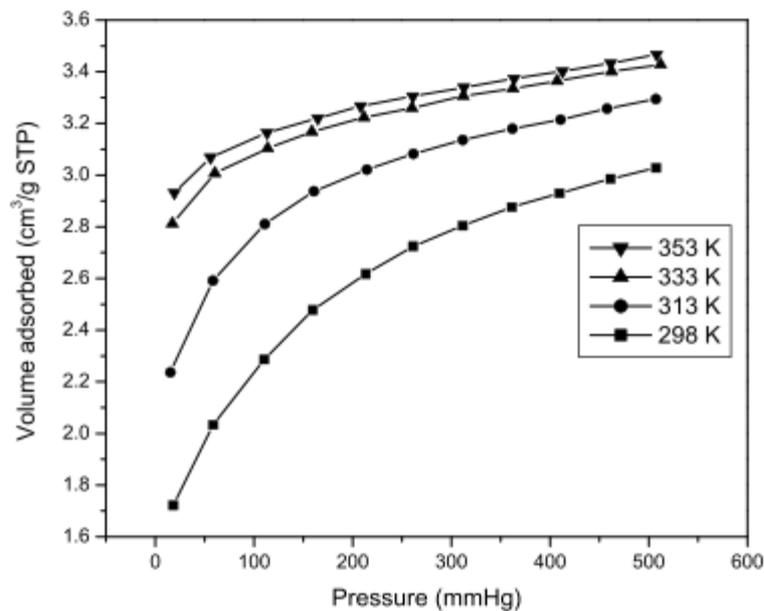


Figura 15 - Exemplo ilustrativo de uma amostra de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Referência (20)

### 7.5.1. Equipamento Utilizado e procedimentos

Foi utilizado equipamento customizado para a CSIRO no modelo apresentado na figura 14 acima.

## 7.6. Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raio-X (XPS)

A técnica de XPS é uma das mais utilizadas para análise da superfície de materiais. Através dela é possível determinar quantitativamente a quantidade de elementos químicos na superfície (21).

Após a incidência de fótons na amostra, os átomos da superfície são excitados e liberam elétrons.

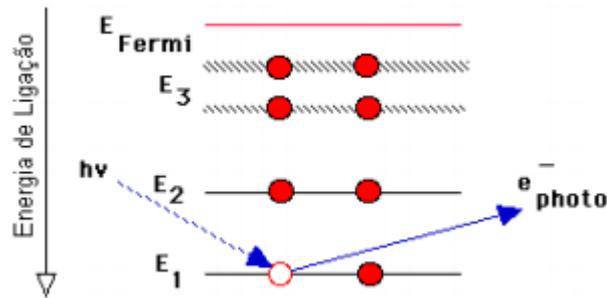


Figura 16 - Excitação dos elétrons na superfície – Referência (22)

Para estudos de XPS, são usados raios com energia de 10eV a 0,1MeV, faixa suficiente para que haja interação entre a maioria dos átomos com os fótons do raio X (21).

Raios X Mg K $\alpha$  (1253,6 eV) ou Al K $\alpha$  (1486,6 eV) são os comumente utilizados. Estes fótons tem uma força de penetração no sólido, limitada na ordem de 1 a 10 micrômetros.

Na figura abaixo, pode-se observar a intensidade em função da energia cinética dos elétrons de vários elementos químicos após o contato com os raios X (22):

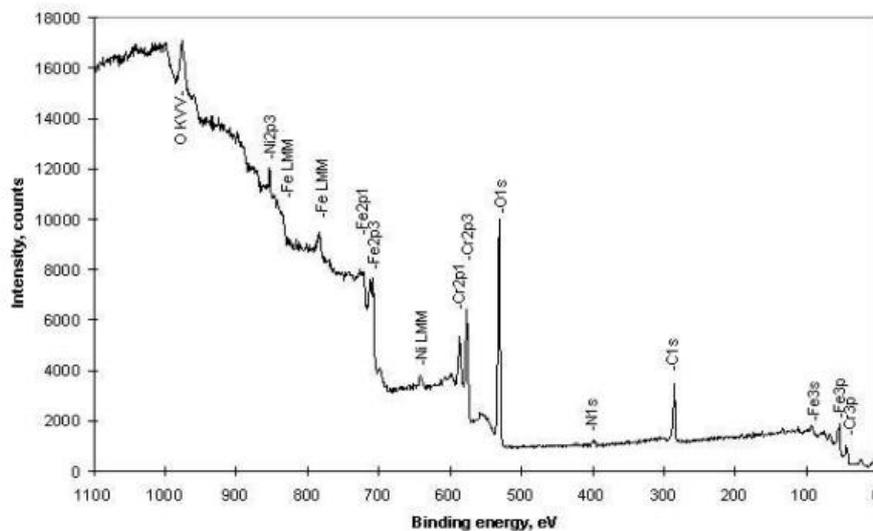


Figura 17 - Intensidade típica para diferentes compostos químicos em função da energia – Referência (22)

As energias cinéticas do fotoelétron e do elétron Auger são características de cada elemento; assim a distribuição de energia dos elétrons emitidos revela todos os elementos presentes na superfície com exceção de H. (22)

Átomos com menor energia característica são mais afetados pelo background da análise, originado por fotoelétrons que perderam energia no caminho até a superfície. Por isso, há uma distância limite da superfície externa que pode ser considerada como a região analisada, ela fica em torno de 3A da camada mais externa.

Para a determinação quantitativa da composição química da superfície, é necessário que o background seja subtraído do espectro gerado. A área abaixo do bico indica a quantidade do composto ali presente.

#### **7.6.1. Equipamento Utilizado e procedimentos**

Foi utilizado o equipamento high-resolution Kratos ® XPS modelo AXIS Ultra HSA, pela equipe técnica da CSIRO Clayton.

#### **7.7. Mudança de pH em solução (*pH Shift*)**

Para materiais porosos, em que as características da superfície são fundamentais para as aplicações, é necessário entender a acidez/basicidade da camada mais externa, e quais grupos químicos estão ali presentes (23).

No caso do SBA-15, a quantidade de grupos hidroxila na superfície vai determinar como será a interação desse material com outros. Dependendo do pH do meio, haverá mais ou menos hidroxilas livres para a reação. O ponto no qual as hidroxilas na superfície tornam-se neutras é chamado de ponto de carga zero (ou PZC – *point of zero charge*) (24). Abaixo deste ponto, as hidroxilas estão protonadas e, portanto, positivamente carregadas. Para pHs acima do ponto de PZC, as hidroxilas ficam desprotonadas e com carga negativa, como ilustrado na figura 18 abaixo.

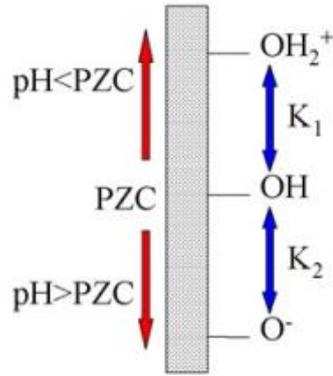


Figura 18 - Influência do pH do meio na superfície do material - Referência (23)

Um experimento simples pode ser feito para a determinação do ponto de PZC.

Conhecendo a área superficial da amostra, pode-se dissolver partes da mesma amostra em soluções com pHs baixos e altos, por exemplo de 1 a 14. Após mistura ultrasônica, para garantir que todos os radicais hidroxila na superfície tenham interagido com o solvente, mede-se novamente o pH (24).

O ponto em que não há mudança de pH final, apesar da variação dos pHs das soluções iniciais, é o PZC.

A figura 19 abaixo é típica de uma amostra de SBA-15.

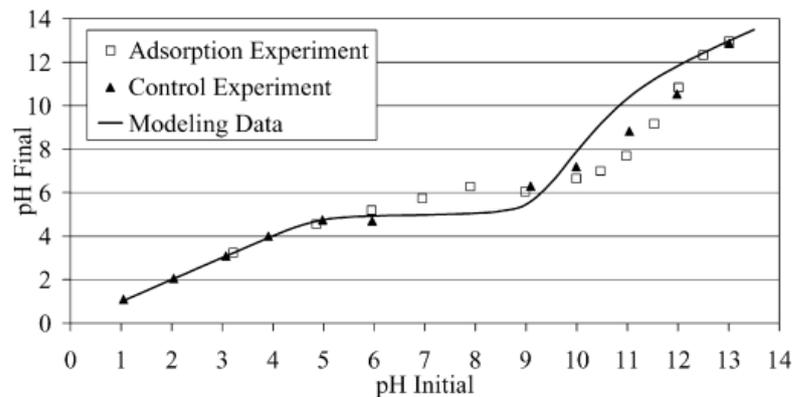


Figura 19 - Curva típica para uma amostra de SBA-15 - Referência (23)

Para aplicações em que o SBA-15 será usado como suporte para metais, é extremamente importante conhecer as características da superfície. Elas indicarão as condições em que a deposição do metal deve ser feita sobre a amostra (23).

### 7.7.1. Equipamento Utilizado e procedimentos

As amostras são sonificadas entre as medidas de pH. As medidas foram feitas com um medidor de pH eletrônico Cole-Parmer.

## 8. Caracterização

A correta caracterização das propriedades de superfície em materiais nanoporosos ajuda a entender se os processos de síntese são bem sucedidos, e indica possíveis aplicações ao material (2).

As diferentes técnicas utilizadas visam obter a confirmação das reais propriedades do material.

### 8.1. Adsorção Física de Gases ( $N_2$ )

Foram coletadas as isotermas a  $-196^\circ\text{C}$  para a adsorção física de nitrogênio ao SBA-15, com variação da pressão entre 1kPa e 100Kpa. Os resultados, para as 3 amostras iniciais são apresentados a seguir.

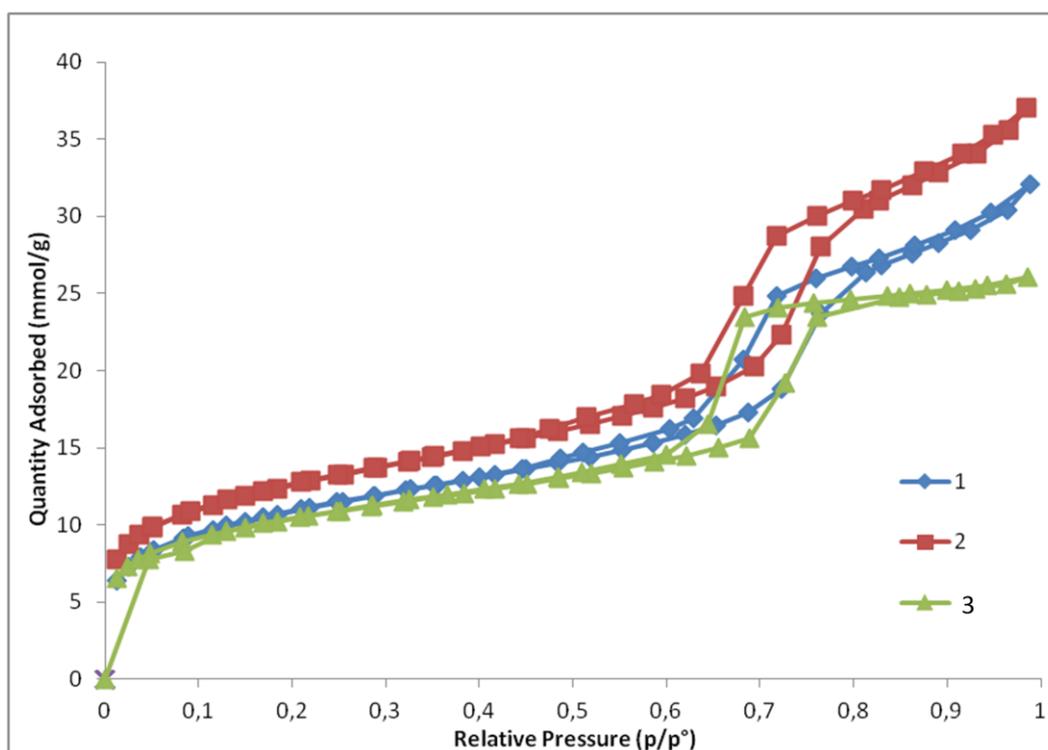


Figura 20- Gráfico das isotermas ( $-196^\circ\text{C}$ ) para as amostras iniciais

Primeiramente, nota-se que as isotermas são bastante parecidas, em relação a suas formas, com isotermas do tipo IV. Essa isoterma é típica de materiais porosos ordenados. Nota-se também o loop de histerese, devido à diferença entre as rotas de adsorção e desorção do gás no material.

Através do método BET, a área superficial e o volume de poro foram calculados pelo software aliado ao equipamento utilizado. Os pontos selecionados para a região

mesoporosa (em que a relação da equação 2 é linear) foram escolhidos de forma a fazer o “C” ficar positivo. O fator de correlação da linha de tendência é também apresentado abaixo.

Os volumes de poro são calculados com base no ponto de maior pressão relativa, ou seja, no momento em que há mais gás adsorvido no material.

Tabela 2 - Área e volume superficial das amostras produzidas

Amostra	C	R2	$A_{BET}(m^2/g)$	$V(cm^3/g)$
1	519,57	0,9996	$847,94 \pm 10,82$	1,1121
2	458,99	0,9996	$982,67 \pm 11,83$	1,2836
3	203,37	0,9999	$839,20 \pm 5,38$	0,9021

Esses valores estão em linha com o esperado para o SBA-15, que são de 650 – 950  $m^2/g$  e 0,65 - 1  $cm^3/g(2)$ , relativamente para área superficial e volume de poro. Vale ressaltar que o erro para esta técnica fica em torno de 20% (10), o que faz os valores encontrados estarem dentro das faixas consideradas.

No entanto, a amostra 3 apresenta propriedades que se encaixam melhor nas esperadas para o método de síntese de sol-gel utilizado, além de uma isoterma com os pontos de pressão relativa alta mais horizontal, isto é, acredita-se que a saturação foi plenamente atingida para esta amostra.

. Por isso, deste ponto em diante, apenas a amostra 3 foi caracterizada.

O tamanho de poro foi calculado através do método de BJH, que dá a distribuição estatística dos tamanhos de poro de acordo com os volumes adsorvidos para cada pressão.

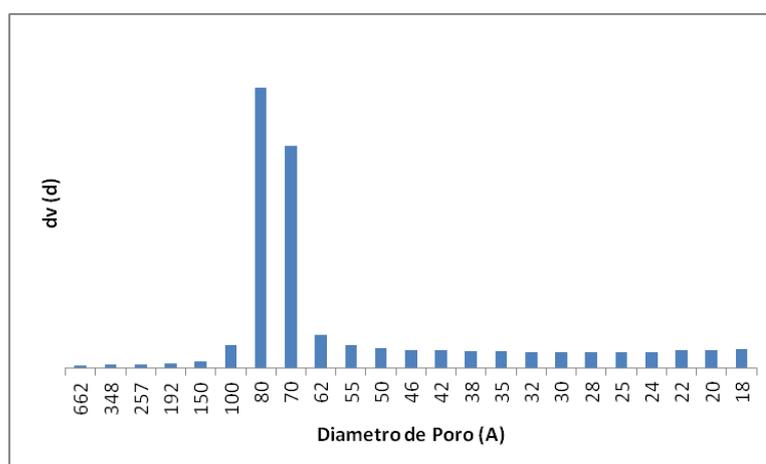


Figura 21 - Histograma da distribuição dos tamanhos de poro - Método BJH

Novamente, o diâmetro do mesoporo está dentro do esperado para o SBA-15, no intervalo de 70 – 80 Å (7 – 8 nm) (25). A distribuição ainda mostra que o material é bastante homogêneo.

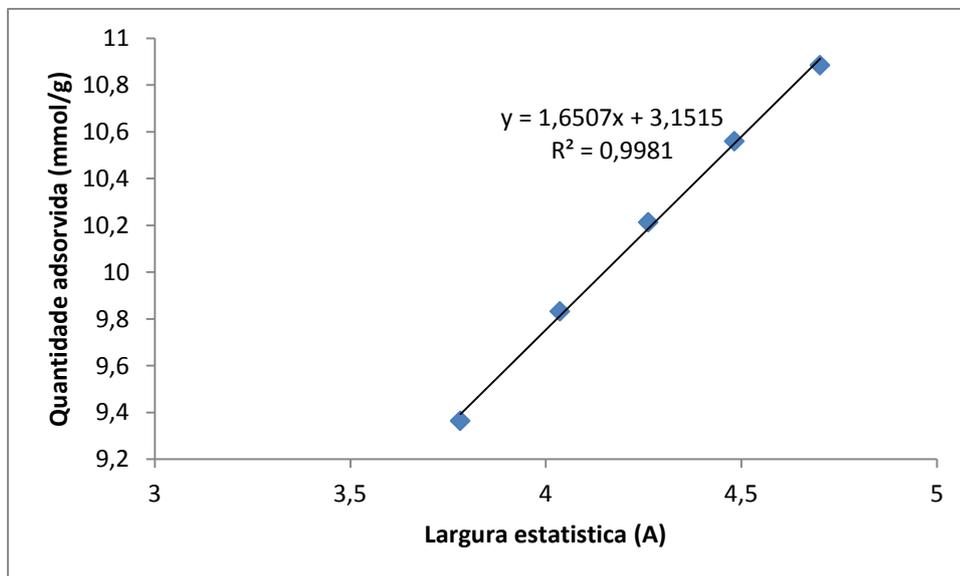


Figura 22 - Gráfico t-plot para cálculo do volume dos microporos

Analogamente ao método BET, a região da isoterma que representa os microporos deve ser encontrada. Essa região é válida quando é possível traçar uma linha de tendência linear para a quantidade de gás adsorvida e t (largura estatística), que é descrita pela equação 6 abaixo.

$$t = \left( \frac{13,99}{0,034 - \log\left(\frac{p}{p_0}\right)} \right)^{0,5}$$

Equação 6

Dessa forma, é definido o volume dos microporos:

Tabela 3 - Volume dos microporos

Amostra	R2	V(cm <sup>3</sup> /g)
3	0,9996	0.1092

## 8.2. Ressonância Magnética Nuclear – estado sólido

Os dados foram coletados e analisados pelo laboratório específico de Ressonância Magnética Nuclear da CSIRO. Três picos foram encontrados para a amostra de SBA-15. Eles correspondem a diferentes arranjos moleculares para o Si contidos na superfície.

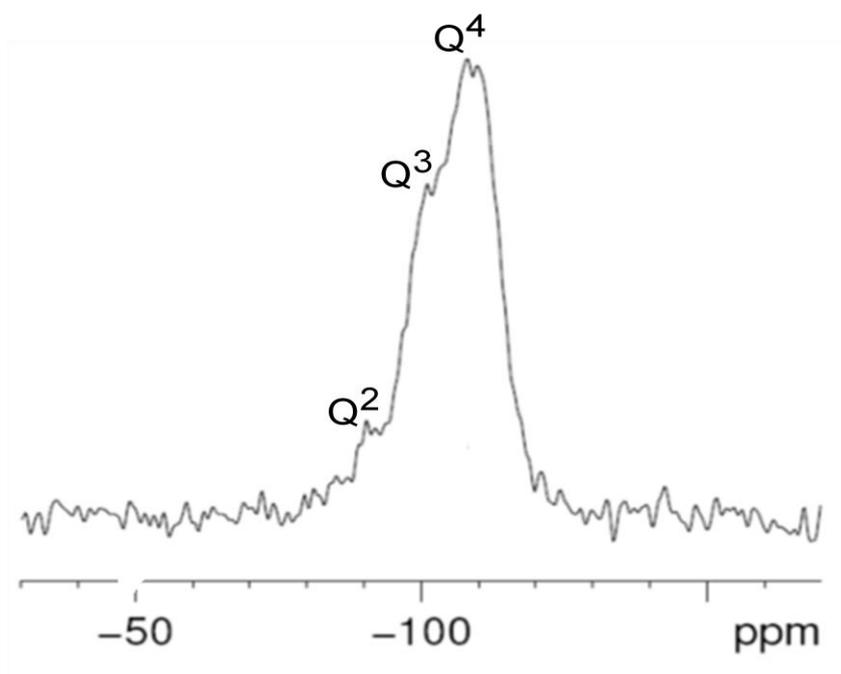


Figura 23 - Espectro de  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR para o SBA-15

O maior pico no espectro, denominado Q4, corresponde a átomos Si cercados por 4 átomos de Oxigênio. Esse arranjo é encontrado nas paredes do material e não na superfície propriamente.

O pico Q2 e Q3 correspondem aos “*geminal silanols*” e aos “*isolated silanols*”, respectivamente, presentes na superfície do material.

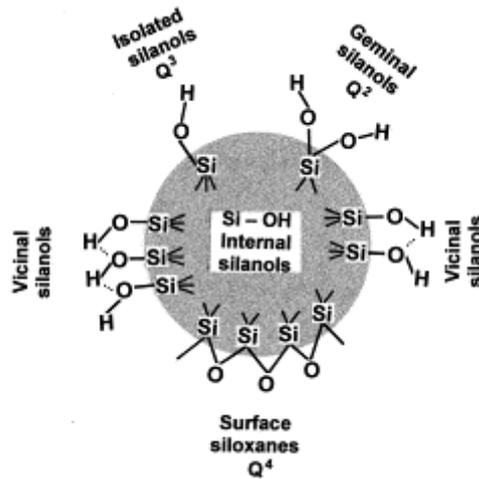


Figura 24 - Tipos de grupo silanol – Referência (26)

### 8.3. *Small Angle X-Ray Scattering (SAXS)*

Os resultados da análise de SAXS são mostrados no gráfico abaixo.

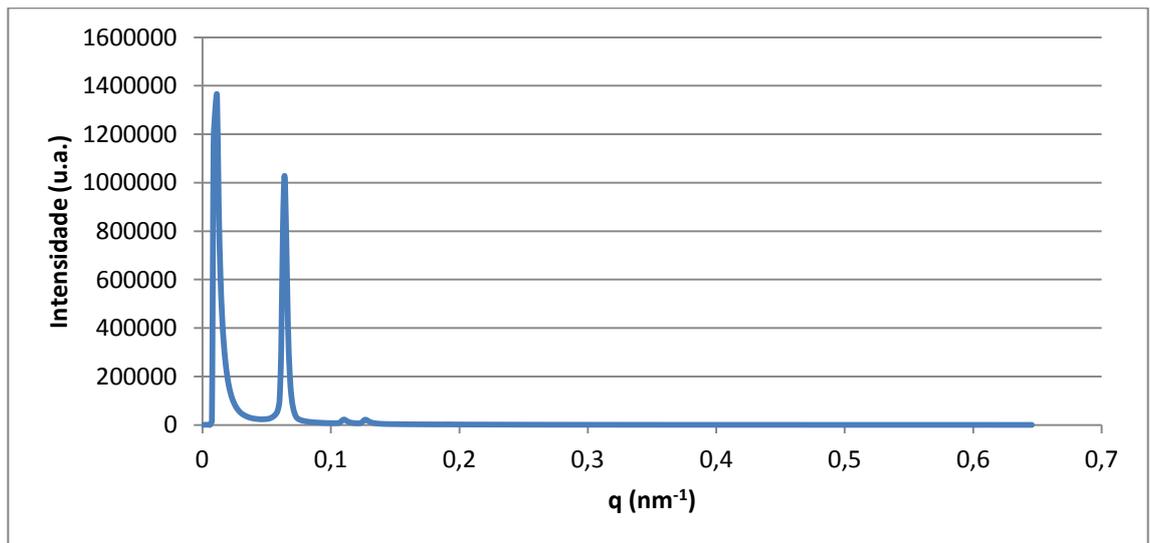


Figura 25 - Espectro de SAXS para o SBA-15

A forma do espectro é característica de um material hexagonal. Isso será confirmada com o trabalho dos dados no software específico “Scatter brain v1.235”.

O padrão que melhor se ajustou, após a exclusão dos backgrounds, foi o hexagonal.

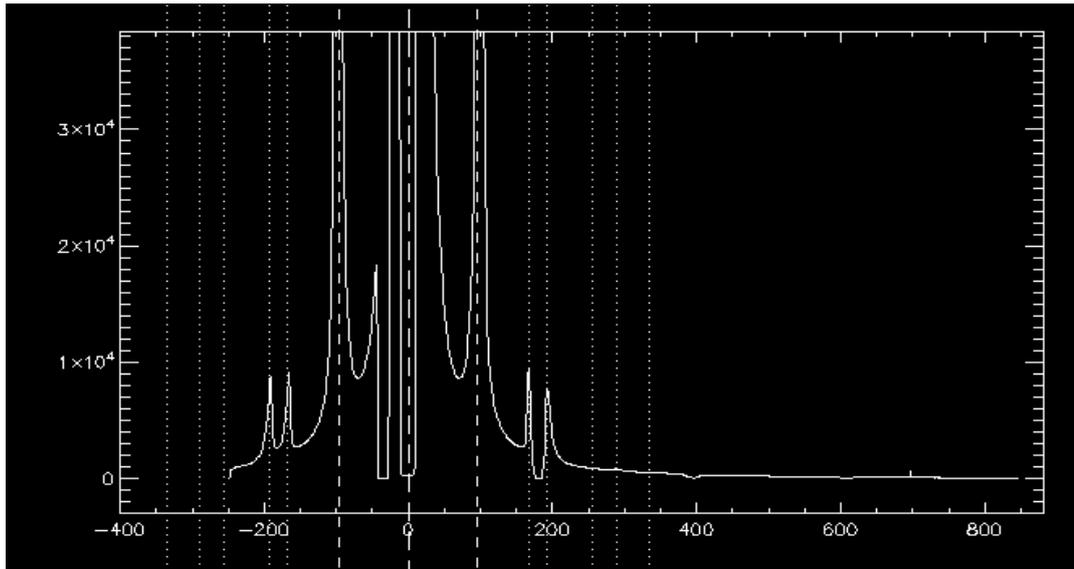


Figura 26 - A estrutura do SBA-15 se encaixa no perfil de material hexagonal

#### 8.4. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A microscopia eletrônica de transmissão foi feita para confirmar os resultados das demais análises.

Primeiramente, nota-se na figura abaixo que o SBA-15 é formado em formato de vara com aproximadamente 2 $\mu$ m de comprimento.

As partículas na lateral estão apresentadas em outra direção na imagem, por isso apresentam perfis mais escuros e curtos na imagem.

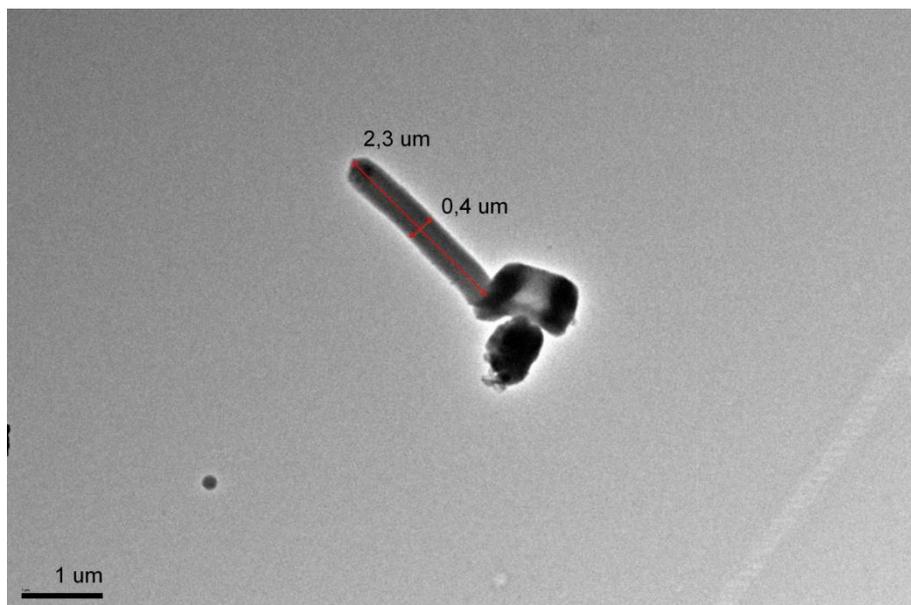
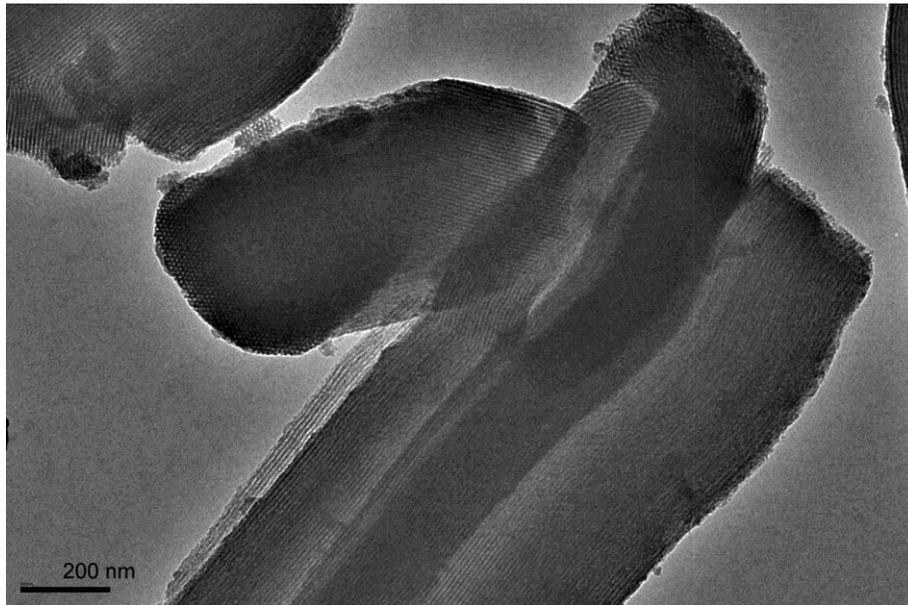
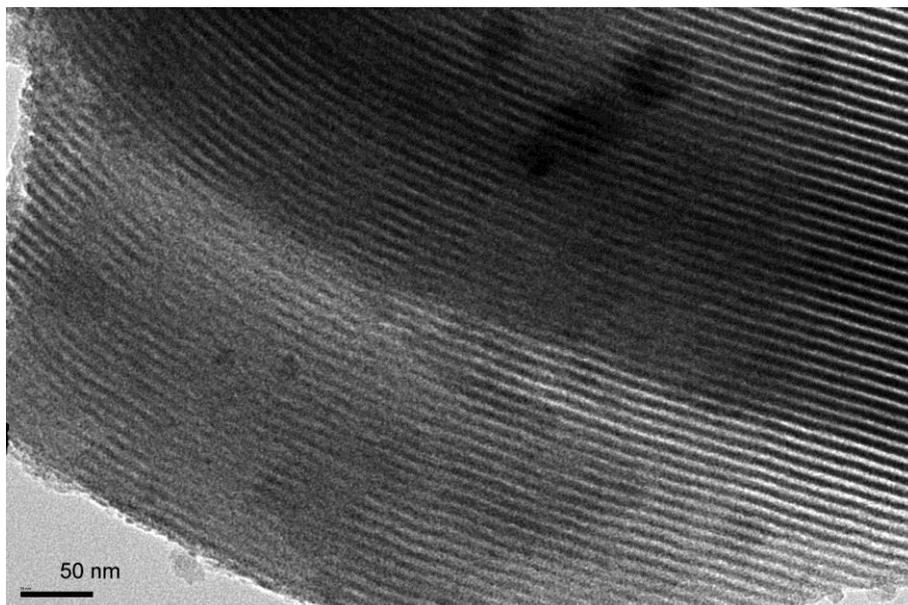


Figura 27 - Imagem de MET da partícula de SBA-15



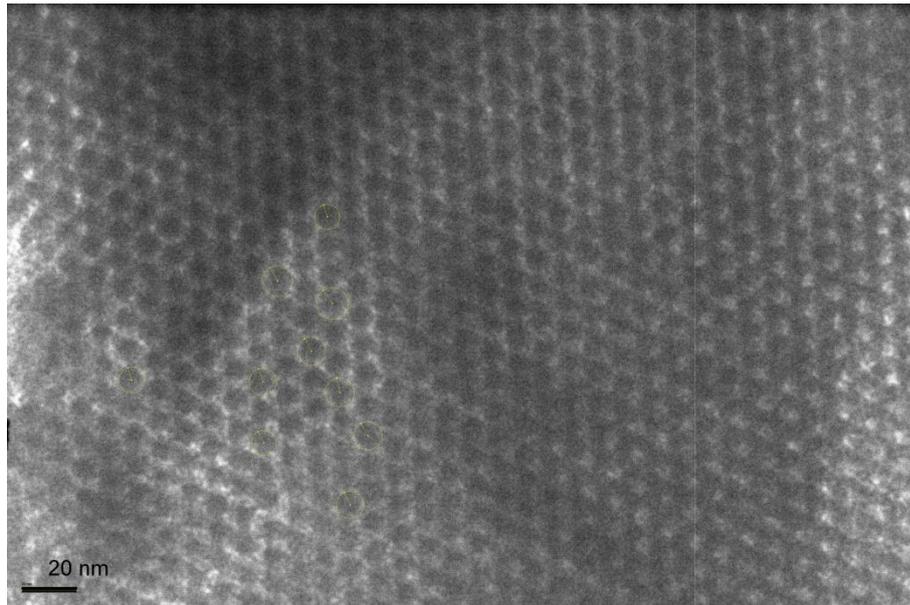
**Figura 28 - Imagem de MET mais aproximada de partículas de SBA-15**

É importante notar a homogeneidade da formação dos canais na amostra produzida. Isso significa que as condições de síntese foram aplicadas uniformemente durante o processo.



**Figura 29 - Imagem de MET com foco longitudinal nos canais do SBA-15**

Os canais do SBA-15 são formados longitudinalmente com a direção de maior comprimento da partícula. Isso significa que os canais são bastante longos.

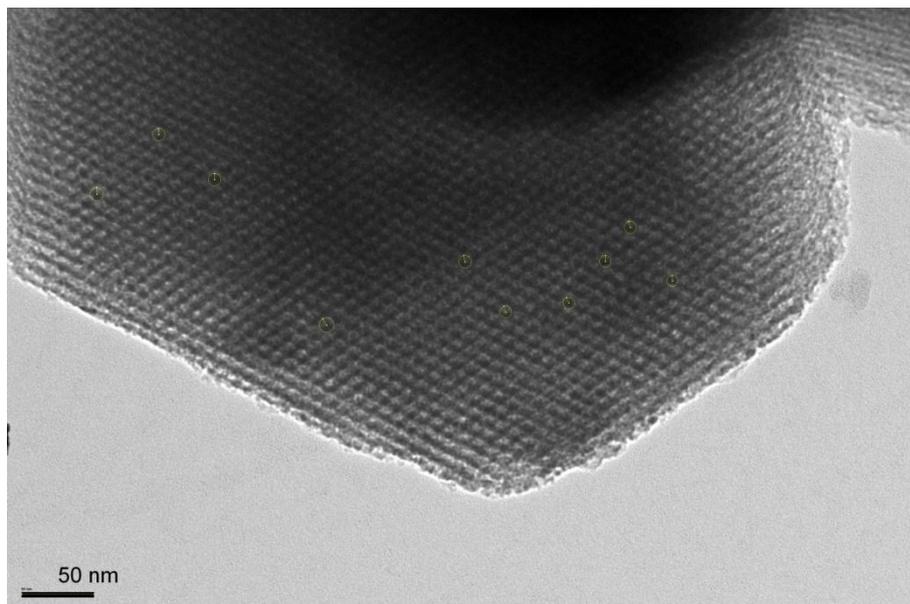


**Figura 30 - Abertura dos poros do SBA-15**

Os poros do SBA-15 estão presentes no topo e fundo das partículas e representam a entrada para os canais. Apenas os mesoporos podem ser visualizados na MET, uma vez que os microporos estão no interior do material, conectando os canais.

Utilizando o software de análise de imagens Digimizer®, é possível calcular o tamanho médio dos poros.

Em uma medida de 10 poros (representados em amarelo nas figuras), chega-se a um tamanho médio de 9,58nm de diâmetro.



**Figura 31 - Poros do SBA-15**

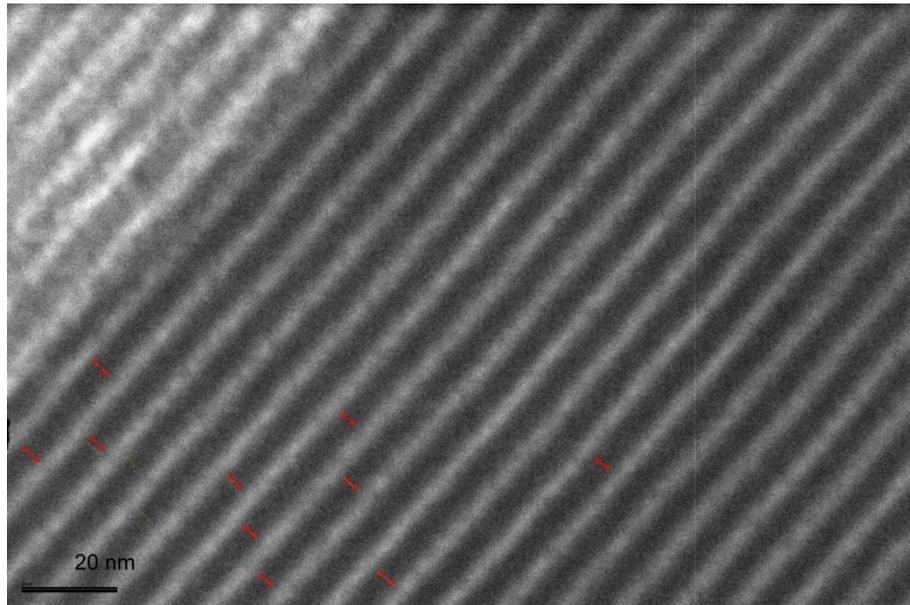


Figura 32 - Detalhe dos canais do SBA-15

Novamente, pode ser observada a homogeneidade dos canais na imagem ampliada.

### 8.5. Adsorção química H<sub>2</sub>

Diferentemente da adsorção de N<sub>2</sub>, que é inerte e, portanto, não interfere na superfície do SBA-15, o H<sub>2</sub> reage com os radicais silanol presentes na superfície do material.

A análise é feita a baixa temperatura (30°C) para não haver mudança no material devido a altas temperaturas.

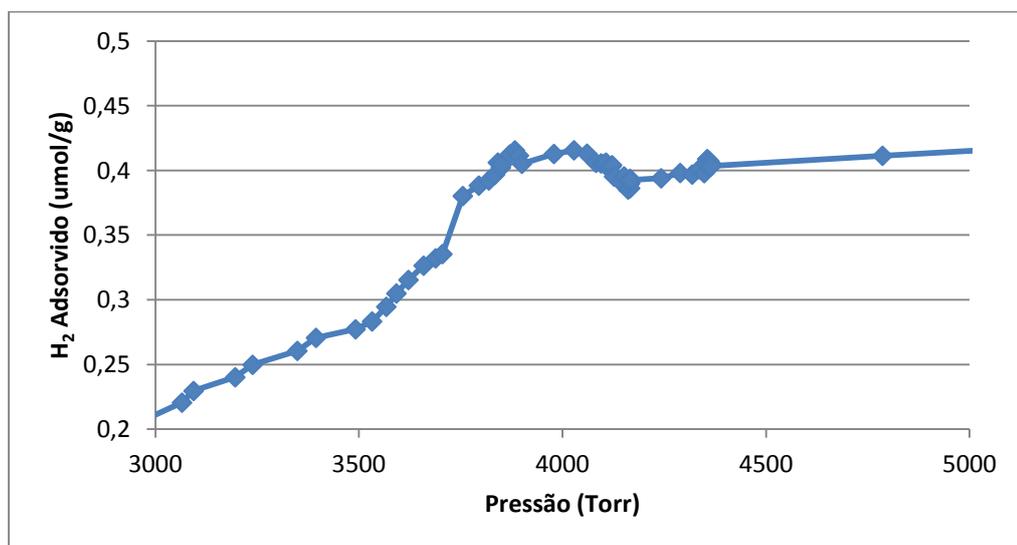


Figura 33 - Gráfico da adsorção de H<sub>2</sub> no SBA-15

Apesar de não haver nenhuma propriedade quantitativa indicada com essa análise, a curva comprova a presença dos grupos silanol na superfície do material. Até o ponto de pressão correspondente a 4000 Torr, ainda há radicais disponíveis para redução na superfície. Após este ponto, como todos os grupos silanol estão reduzidos, a quantidade de H<sub>2</sub> adsorvido se mantém constante.

## 8.6. Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raio-X

O resultado da espectroscopia está em linha com o esperado para o material.

**Tabela 4 - Composição química da superfície do SBA-15 por XPS**

<b>Amostra 3</b>	<b>Média</b>	<b>Composição</b>
O	100,00%	64,14%
N	0,10%	0,06%
C	15,50%	9,94%
Cl	1,10%	0,71%
Si	39,20%	25,14%

As contaminações de Cloro e Carbono estão presentes devido aos reagentes utilizados. O Cloro é proveniente do ácido clorídrico utilizado para abaixar o pH das condições de síntese. O Carbono vem do alcóxido (TEOS) utilizado como fonte de Si.

Isso mostra que a calcinação não foi suficiente para retirar toda a cadeia carbônica do material. Para remover completamente os íons Cl<sup>-</sup>, seria necessário utilizar H<sub>2</sub> gás durante o processo de calcinação.

## 8.7. pH Shift

No ponto de PZC (23), não há variação entre os pHs inicial e final da solução que contém a amostra. Nesse ponto, a superfície do material está totalmente neutralizada pelos íons presentes em solução.

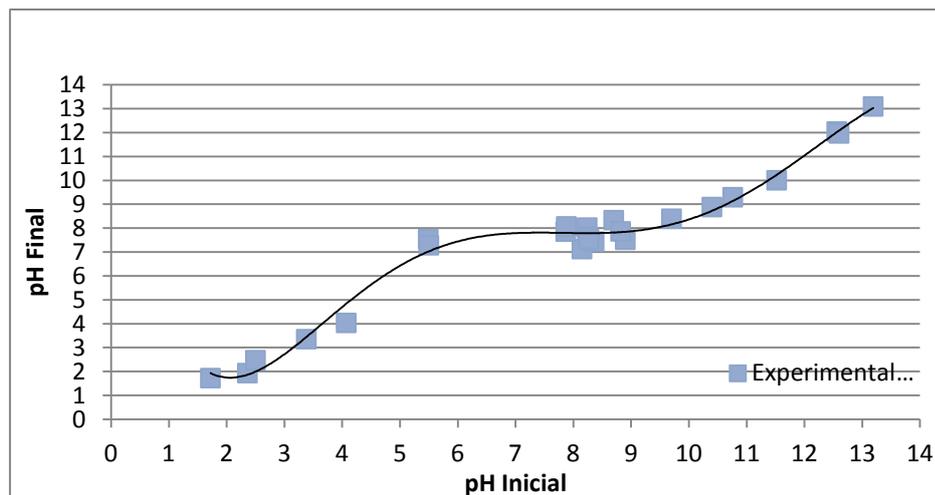


Figura 34 - Gráfico do deslocamento do pH

Nota-se que a região horizontal do gráfico, aproximado por um polinômio de ordem 5, é próxima ao ponto de pH final 7,5.

Esse valor está acima do reportado para o SBA-15, que é em torno de 4,5 (24).

No entanto, as outras propriedades reportadas para o SBA-15 analisado por Regalbuto et al, são notavelmente diferentes das reportadas aqui.

### 8.8. Discussão dos resultados obtidos

Cada técnica de caracterização informa uma propriedade importante do material. Como síntese dos resultados, pode-se entender que o SBA-15 é um material com estrutura de poros ordenada, com características hexagonais, como indicado pela técnica de SAXS.

A área superficial calculada pelo método de BET é de 839 m<sup>2</sup>/g e o volume de poro total em torno de 0,9 cm<sup>3</sup>/g. Esses valores indicam que a superfície do material tem propriedades únicas e grande parte de suas aplicações serão ligadas a região superficial.

A superfície apresenta diferentes arranjos atômicos com radicais OH<sup>-</sup>, como indicado pela Ressonância Nuclear Magnética, e isso está em linha com o resultado do ponto de pZC (em torno de 8) e da adsorção química de H<sub>2</sub>.

As imagens de MET corroboram os resultados do tamanho de poro calculado através do método de BJH na adsorção de N<sub>2</sub>, com valores de 9,58nm e 8nm respectivamente.

## 9. Aplicações

O SBA-15 tem grande versatilidade de aplicações (2).

Recentemente, há inúmeras linhas de pesquisa para alteração das características do material para adequação a aplicações.

O SBA-15 pode ser usado como suporte de metais para catálise, como na decomposição de amônia, utilizando partículas de Ni e Ru na superfície (4), ou com partículas de Paládio encapsuladas para a oxidação de alcoóis (5).

Ele também pode ser usado como dispositivos de entrega de fármacos (6), em baterias de Lítio como eletrólito ou em processo de separação (2).

Além disso, ele pode ainda ser utilizado como *template* para fabricação de outros materiais mesoporosos (2).

## 10. Conclusão

O principal método de síntese do SBA-15 foi revisado. Os testes de caracterização indicam a reprodutibilidade do método, uma vez que o material gerado está dentro das especificações da literatura.

Os métodos de caracterização foram também revisados, e a similaridade dos resultados indica que essas técnicas podem ser utilizadas para sílicas porosas com alto grau de confiabilidade.

O SBA-15 é um material desenvolvido recentemente, muito versátil e com baixo custo de produção. Isso promove sua aplicação em diferentes áreas da indústria e da pesquisa química.

## 11. Bibliografia

1. van der Meer, J., Bardez-Giboire, I., Mercier, C., Revel, B., Davidson, A., & Denoyel, R. (2010). Mechanism of Metal Oxide Nanoparticle Loading in SBA-15 by the Double Solvent Technique. *The Journal*
2. Meynen, V., Cool, P., & Vansant, E. F. (2009). Verified syntheses of mesoporous materials. *Microporous and Mesoporous Materials*, 125(3), 170-223. Elsevier Inc. doi:10.1016/j.micromeso.2009.03.046
3. Dongyuan Zhao, Jianglin Feng, Qisheng Huo, Nicholas Melosh, Glenn H. Fredrickson, Bradley F. Chmelka\*, Galen D. Stucky\*. *Science Magazine*. 279, 5350 548 – 552. January 1998
4. Li, X., Ji, W., Zhao, J., Wang, S., & Au, C. (2005). Ammonia decomposition over Ru and Ni catalysts supported on fumed SiO<sub>2</sub>, MCM-41, and SBA-15. *Journal of Catalysis*, 236(2), 181–189. doi:10.1016/j.j
5. Li, C., Zhang, Q., Wang, Y., & Wan, H. (2007). Preparation, Characterization and Catalytic Activity of Palladium Nanoparticles Encapsulated in SBA-15. *Catalysis Letters*, 120(1-2), 126–136. doi:10.100
6. Sousa, A. D., Martins, E., & Sousa, B. D. (2005). Ordered Mesoporous Silica Carrier System Applied in Nanobiothecnology, 48(October), 243–250.
7. Cao, L., Man, T., & Kruk, M. (2009). Synthesis of Ultra-Large-Pore SBA-15 Silica with Two-Dimensional Hexagonal Structure Using Triisopropylbenzene As Micelle Expander. *Chemistry of Materials*, 21(6),
8. Regalbuto, J.. *Catalyst Preparation Science and Engineering* (2006)
9. Silvy, R. P., Grange, P., Delannay, F., Delmon, B., Sch, J., Chadwick, D., et al. (2004). *Catal, J.* 676 2.5, 676-699.
10. Neimark, A. V., & Sing, K. S. W. *Characterization of Solid Catalysts. Handbook of Heterogeneous Catalysts* (2008)
11. Distribution, P. S., & Inter-, J. C. (2002). 738 3.1, 738-765.
12. Kenneth S. W. Sing\*, Douglas H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, Robert A. Pierotti, Jean Rouquerol, and Teresa Siemieniewska. *IUPAC Recommendations. Handbook of Heterogeneous Catalysts* (2002)
13. Carlos, S. (2005). *Princípios Básicos de Ressonância Magnética Nuclear do Estado Sólido*, 2005.
14. Daudin, A., Maug, F., & Hunger, M. (2004). *NMR Spectroscopy for the Characterization of Surface Acidity and Basicity*.
15. O website do australian Synchrotron:  
<http://www.synchrotron.org.au/index.php/aussyncbeamlines/saxswaxs/beamtime-on-this-beamline-saxs>
16. Koot, V., Eerden, A. M. J. V. D., Weckhuysen, B. M., Koningsberger, D. C., Ramaker, D. E., Bokhoven, J. A. V., Miller, J. T., et al. (2007). As the old adage goes, “a picture is worth a thousand
17. Schmidt, F.. *Morphological Characteristics. Handbook of heterogeneous catalysis* (2004). 982 3.1, (i), 982–997.
18. Okal, J., Zawadzki, M., Kępiński, L., Krajczyk, L., & Tylus, W. (2007). The use of hydrogen chemisorption for the determination of Ru dispersion in Ru/γ-alumina catalysts. *Applied Catalysis A: Genera*
19. Helmut Knozinger. *Temperature-Programmed Reduction and Oxidation. Handbook of Heterogeneous Catalysts* (2002). 1080-1096.

20. Xiong, J., Borg, Ø., Blekkan, E. A., & Holmen, A. (2008). Hydrogen chemisorption on rhenium-promoted  $\gamma$ -alumina supported cobalt catalysts. 21. *Catalysis Communications*, 9(14), 2327–2330. doi:10.1016/j.ca
21. States, V., Photoelectron, X.-ray, & Electron, A. (2004). 1029 3.2.3.
22. Damiani, P. F., Peter, P., & Tatsch, J. (2000). X RAYS PHOTOELECTRON SPECTROSCOPY XPS / ESCA.
23. Jiao, L., & Regalbuto, J. R. (2008). The synthesis of highly dispersed noble and base metals on silica via strong electrostatic adsorption: I. Amorphous silica. *Journal of Catalysis*, 260(2), 329–341.
24. Jiao, L., & Regalbuto, J. R. (2008). The synthesis of highly dispersed noble and base metals on silica via strong electrostatic adsorption: II. Mesoporous silica SBA-15. *Journal of Catalysis*, 260(2),
25. Kruk, M., Jaroniec, M., Ko, C. H., & Ryoo, R. (2000). Characterization of the Porous Structure of SBA-15. *Chemistry of Materials*, 12(7), 1961-1968. doi:10.1021/cm000164e
26. L. T. Zhuravlev. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineerins ASpects*. 173, 1-3, 1-38, November 2000