



UNIVERSIDADE DE ÉVORA

ESCOLA DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

**Preparação e caracterização de materiais
mesoporosos ordenados para captura de
dióxido de carbono**

Rita Isabel Soares Penedo

Orientação:

Prof.^a Doutora Maria Manuela Lopes Ribeiro Carrott

Prof. Doutor Peter Joseph Michael Carrott

Mestrado em Química

Área de especialização: *Química de Materiais*

Dissertação

Évora, 2015

Agradecimentos

Em primeiro lugar quero agradecer à minha orientadora, Prof.^a Dr.^a Manuela Carrott pela sua disponibilidade para orientar este trabalho. Agradeço-lhe a sua presença e dedicação constantes, a paciência e a sua forma clara e rigorosa de transmitir os conhecimentos, que em muito contribuíram para o enriquecimento da minha formação académica e científica.

Ao orientador, Prof. Dr. Peter Carrott quero agradecer pela ajuda disponibilizada sempre que necessitei, pelo profissionalismo, simpatia e partilha de conhecimentos.

Agradeço à Prof.^a Dr.^a Isabel Cansado e ao Prof. Dr. Paulo Mourão a disponibilidade em ajudar e todos os momentos de boa disposição e simpatia.

Aos colegas de laboratório, Emílio, Zé, Carlos, Luísa e Agostinho pelo espírito de entreajuda e amizade.

Aos colegas de escola pelo incentivo, apoio e paciência.

Aos amigos e família pelo apoio incondicional e incentivo que sempre me deram, especialmente à Fatinha, Mariana, Rúben, Eliana, Rita, Carolina, Lena, João Matias, João Penedo, Isabel e Carmo.

À minha mãe pelo constante encorajamento, pela grande compreensão e por ter sempre acreditado em mim. Sem ela não conseguiria terminar esta etapa.

Ao meu pai que sempre me transmitiu o gosto por saber mais e me incentivou sempre a alargar e aprofundar conhecimentos.

Resumo

A captura de CO₂ é importante em processos relacionados com o ambiente. Nesta dissertação foram usados materiais de sílica, MCM-41 e SBA-15 preparado por duas vias diferentes, já que apresentam características estruturais associadas aos grupos hidroxilo na superfície dentro dos poros permitindo, ao serem modificados com quantidades diferentes de 3-aminopropiltrióxissilano, o aumento de interações com o CO₂.

Os materiais foram caracterizados por adsorção de nitrogénio a 77 K, difração de raios X, análise elementar, SEM, TEM e TGA, e foram testados para captura de CO₂.

Os materiais funcionalizados usando 3-aminopropiltrióxissilano apresentam poros mais estreitos que os não modificados e elevada estabilidade térmica, indicando que existem grupos orgânicos ligados à superfície dentro dos mesoporos.

O aumento da quantidade de 3-aminopropiltrióxissilano usado na funcionalização permitiu a incorporação nos canais de uma maior quantidade de grupos com nitrogénio contribuindo para uma maior adsorção de CO₂.

Abstract

Preparation and characterization of ordered mesoporous materials for carbon dioxide capture

CO₂ capture is important in processes related to the environment. In this dissertation the silica materials MCM-41 and two SBA-15 obtained using some differences in the syntheses were used due to their structural features associated with hydroxyls on the surface inside the pores allowing increase of favourable interactions with CO₂ by modification with different amounts of 3-aminopropyltriethoxysilane.

The materials were characterized by nitrogen adsorption at 77 K, X-ray diffraction, elemental analysis, SEM, TEM and TGA, and were tested for CO₂ capture.

The materials functionalized with 3-aminopropyltriethoxysilane present narrower pores than the corresponding unmodified silicas and high thermal stability indicating that organic groups are attached to the surface inside the channels.

The increase in the initial amount of 3-aminopropyltriethoxysilane used in the modification procedure allowed incorporation of more nitrogen containing groups into the channels and to reach higher total uptake of CO₂.

Lista de Símbolos e abreviaturas

λ	Comprimento de onda
θ	Ângulo de Bragg
ρ_L	Densidade do adsorvivo líquido
σ	Área efectiva de uma molécula de adsorvato na monocamada
α_s	Variável reduzida do método α_s
a_0	Parâmetro da célula unitária
A(BET)	Área superficial específica obtida pelo método BET
A_{ext}	Área superficial específica externa
A_{ref}	Área superficial específica do material de referência
A_s	Área superficial específica obtida pelo método α_s
APTES	3-aminopropiltrióxissilano
b	Ordenada na origem da reta
BET	Brunauer, Emmett e Teller
C(BET)	Parâmetro da equação BET
CCS	Captura e armazenamento de CO ₂ (Carbon Capture and Sequestration)
d_{hkl}	Distância entre planos de índices de Miller (hkl)
D_p	Diâmetro de poro
DRX	Difração de raios X
GEE	Gases de efeito de estufa
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada (<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>)
IPCC	Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas (Intergovernmental Panel on Climate Change)
HTAB	Brometo de hexadeciltrimetilamónio
h, k, l	Índices de Miller
M	Massa molar
m	Declive da região linear da representação α_s

N	Constante de Avogadro
n_{ads}	Quantidade adsorvida por unidade de massa de adsorvente
NLDFT	Teoria do funcional de densidade não local (Non-Local Density Functional Theory)
n_m	Capacidade da monocamada
P123	Poli (óxido de etileno) -bloco-poli (óxido de propileno) -bloco-poli (óxido de etileno)
p	Pressão de equilíbrio do adsorvido
p°	Pressão de saturação de vapor do adsorvido
p/p°	Pressão relativa de equilíbrio
T	Temperatura
TEOS	Tetraetoxissilano
V_{mic}	Volume microporoso
V_p	Volume de poro

Índice

Agradecimentos	I
Resumo	iii
Abstract	iv
Lista de símbolos e abreviaturas	v
Índice	vii
Índice de figuras	ix
Índice de tabelas	xiii
1. Introdução	1
1.1. Enquadramento	3
1.2. Tecnologias de captura de CO ₂	4
1.3. Materiais meporosos de sílica	8
1.3.1. Materiais porosos e captura de CO ₂	8
1.3.2. MCM-41	11
1.3.3. SBA-15	14
2. Fundamentos teóricos de métodos de caracterização	17
2.1. Difração de raios X	19
2.2. Adsorção a partir da fase gasosa	21
2.2.1. Isotérmicas de adsorção	21
2.2.2. Método BET	24
2.2.3. Método α_s	26
2.3. Análise elementar	27
2.4. Análise termogravimétrica	28
2.5. Microscopia eletrónica	31
3. Parte experimental	33
3.1. Preparação das amostras	35
3.1.1. Reagentes e equipamentos	35
3.1.2. Preparação de MCM-41	35
3.1.3. Preparação de SBA-15	37
3.1.4. Preparação das amostras funcionalizadas	37

3.2. Caracterização das amostras e testes de captura de CO ₂	38
3.2.1. Difração de raios X	38
3.2.2. Adsorção de nitrogénio a 77 K	39
3.2.3. Análise elementar	39
3.2.4. Microscopia eletrónica	40
3.2.5. Análise termogravimétrica e captura de CO ₂	40
4. Resultados e discussão	41
4.1. Caracterização por difração de raios X	43
4.2. Adsorção de nitrogénio a 77 K	51
4.2.1. Isotérmicas de adsorção do nitrogénio a 77 K	51
4.2.2. Determinação de áreas superficiais e volumes porosos	56
4.3. Determinação da largura de poros	66
4.4. Microscopia eletrónica	69
4.5. Análise termogravimétrica	71
4.6. Captura de CO ₂	73
5. Conclusões	77
Apêndice I	81
Apêndice II	85
Referências	89

Índice de figuras

Figura 1.1. Diagrama ilustrando os sistemas de pós-combustão, pré-combustão e oxi-combustão (adaptado de [11]).	5
Figura 1.2. Processos tecnológicos de captura de CO ₂ (adaptado de [12]).	6
Figura 1.3. Esquema de separação por membranas (adaptado de [16]).	8
Figura 1.4. Esquema da reação geral para a adsorção de CO ₂ por uma amina a) primária ou secundária e b) terciária (adaptado de [6]).	10
Figura 1.5. Adsorção de CO ₂ em SBA-15 modificado com aminossilano (adaptado de [31]).	11
Figura 1.6. Família M41S: a) MCM-41, b) MCM-48 e c) MCM-50 (adaptado de [33]).	12
Figura 1.7. Esquemática do mecanismo de LCT de formação do MCM-41 (adaptado de [35]).	13
Figura 1.8. Estrutura do P123 (com x=20, y=70, z=20) [47].	14
Figura 1.9. Representação esquemática de SBA-15 [50].	15
Figura 2.1. Reflexão de raios X por dois planos num cristal [51].	19
Figura 2.2. Tipos de isotérmicas de adsorção física em sistema gás-sólido com a classificação da IUPAC [49] (adaptado de [55]).	22
Figura 2.3. Classificação da IUPAC dos quatro tipos de ciclos de histerese (adaptado de [54]).	24
Figura 2.4. Curvas de TGA (vermelho) e da sua derivada, DTG (azul) (adaptado de [60]).	28
Figura 2.5. Diagrama de um equipamento para análises termogravimétricas [61].	29
Figura 2.6. Principais tipos de curvas gravimétricas (adaptado de [62]).	30
Figura 2.7. Interação feixe-amostra no SEM [63].	32
Figura 4.1. Difratogramas de raios X correspondentes a MCM-41 não calcinada (NC) e calcinada.	43
Figura 4.2. Difratogramas de raios X correspondentes a SBA-15(A) não calcinada (NC) e calcinada.	44
Figura 4.3. Difratogramas de raios X correspondentes a SBA-15(B) não calcinada (NC) e calcinada.	45
Figura 4.4. Difratogramas de raios X de MCM-41 e de MCM-41_T.	46
Figura 4.5. Difratogramas de raios X de SBA-15(A) e de SBA-15(A)_T.	47

Figura 4.6. Difractogramas de raios X de MCM-41 antes e depois de funcionalizada usando APTES.	48
Figura 4.7. Difractogramas de raios X de SBA-15(A) antes e depois de funcionalizada usando APTES.	49
Figura 4.8. Difractogramas de raios X de SBA-15(B) antes e depois de funcionalizada usando APTES.	50
Figura 4.9. Isotérmicas de adsorção de nitrogénio a 77 K obtidas em amostras de MCM-41 antes e após funcionalização.	52
Figura 4.10. Isotérmicas de adsorção de nitrogénio a 77 K obtidas em amostras de SBA-15(A) antes e após funcionalização.	54
Figura 4.11. Isotérmicas de adsorção de nitrogénio a 77 K obtidas em amostras de SBA-15(B) antes e após funcionalização.	55
Figura 4.12. Representações (a) BET e (b) α_s da isotérmica de adsorção de nitrogénio determinada, a 77 K, em MCM-41.	58
Figura 4.13. Representações (a) BET e (b) α_s da isotérmica de adsorção de nitrogénio determinada, a 77 K, em MCM-41_T.	58
Figura 4.14. Representações (a) BET e (b) α_s da isotérmica de adsorção de nitrogénio determinada, a 77 K, em MCM-41_ap1.	59
Figura 4.15. Representações (a) BET e (b) α_s da isotérmica de adsorção de nitrogénio determinada, a 77 K, em MCM-41_ap2.	59
Figura 4.16. Representações (a) BET e (b) α_s da isotérmica de adsorção de nitrogénio determinada, a 77 K, em SBA-15(A).	60
Figura 4.17. Representações (a) BET e (b) α_s da isotérmica de adsorção de nitrogénio determinada, a 77 K, em SBA-15(A)_T.	61
Figura 4.18. Representações (a) BET e (b) α_s da isotérmica de adsorção de nitrogénio determinada, a 77 K, em SBA-15(A)_ap1.	61
Figura 4.19. Representações (a) BET e (b) α_s da isotérmica de adsorção de nitrogénio determinada, a 77 K, em SBA-15(A)_ap2.	62
Figura 4.20. Representações (a) BET e (b) α_s da isotérmica de adsorção de nitrogénio determinada, a 77 K, em SBA-15(A)_ap3.	62
Figura 4.21. Representações (a) BET e (b) α_s da isotérmica de adsorção de nitrogénio determinada, a 77 K, em SBA-15(B).	63

Figura 4.22. Representações (a) BET e (b) α_s da isotérmica de adsorção de nitrogénio determinada, a 77 K, em SBA-15(B)_ap1.	63
Figura 4.23. Representações (a) BET e (b) α_s da isotérmica de adsorção de nitrogénio determinada, a 77 K, em SBA-15(B)_ap2.	64
Figura 4.24. Representações (a) BET e (b) α_s da isotérmica de adsorção de nitrogénio determinada, a 77 K, em SBA-15(B)_ap3.	64
Figura 4.25. Curvas de distribuição de tamanho de poro dos materiais do tipo MCM-41, calculadas por NLDFT.	66
Figura 4.26. Curvas de distribuição de tamanho de poro dos materiais do tipo SBA-15(A), calculadas por NLDFT.	67
Figura 4.27. Curvas de distribuição de tamanho de poro dos materiais do tipo SBA-15(B), calculadas por NLDFT.	67
Figura 4.28. Imagens de microscopia eletrónica de varrimento das sílicas não funcionalizadas (a) MCM-41, (b) SBA-15(A) e (c) SBA-15(B), e imagens de microscopia eletrónica de transmissão de (d) SBA-15(A).	70
Figura 4.29. Imagens de microscopia eletrónica de varrimento de sílicas funcionalizadas (a) SBA-15(B)_ap1, e imagem de microscopia eletrónica de transmissão de (b) SBA-15(B)_ap3.	71
Figura 4.30. Curvas de TGA das amostras MCM-41_T e de MCM-41 funcionalizadas.	72
Figura 4.31 Curvas de TGA das amostras SBA-15(A)_T e de SBA-15(A) funcionalizadas.	72
Figura 4.32. Curvas de TGA das amostras de SBA-15(B) funcionalizadas.	73
Figura 4.33. Ciclos de adsorção/desadsorção de CO ₂ nas amostras MCM-14_T e MCM-41 funcionalizadas.	74
Figura 4.34. Ciclos de adsorção/desadsorção de CO ₂ nas amostras SBA-15(A)_T e SBA-15(A) funcionalizadas.	74
Figura 4.35. Ciclos de adsorção/desadsorção de CO ₂ nas amostras SBA-15(B) funcionalizadas.	75
Figura A.1. Isotérmicas de adsorção de nitrogénio a 77 K de várias frações calcinadas de amostras da mesma síntese de MCM-41 e da mistura.	83
Figura A.2. Isotérmicas de adsorção de nitrogénio a 77 K de várias frações calcinadas de amostras da mesma síntese de SBA-15(A) e da mistura.	83

Figura A.3. Isotérmicas de adsorção de nitrogénio a 77 K de várias frações calcinadas de amostras da mesma síntese de SBA-15(B) (obtidas no Quadrasorb, QS) e da mistura (obtidas no AutosorbiQ, ASiQ).	84
Figura B.1. Curvas de TGA das amostras MCM-41_T e de MCM-41 funcionalizadas.	87
Figura B.2. Curvas de TGA das amostras SBA-15(A)_T e de SBA-15(A) funcionalizadas.	87
Figura B.3. Curvas de TGA das amostras SBA-15(B)_T e de SBA-15(B) funcionalizadas.	88

Índice de tabelas

Tabela 2.1. Principais fatores que podem afetar as medidas de TGA/DTG.	30
Tabela 3.1. Principais características dos reagentes utilizados.	36
Tabela 4.1. Valores médios dos parâmetros de célula médios para as várias amostras.	51
Tabela 4.2. Resultados de aplicação dos métodos BET, α_S e NLDFT às isotérmicas de adsorção de nitrogénio a 77 K, e do teor em nitrogénio nos materiais mesoporosos ordenados.	65

1

Introdução

1.1. Enquadramento

Nos últimos anos tem vindo a ocorrer uma mudança climática global e muitos cientistas acreditam que uma das causas principais reside na emissão antropogénica de gases de efeito de estufa (GEE) na atmosfera [1,2].

A produção de energia a partir da queima de combustíveis fósseis provoca emissão de gases de efeito de estufa, sendo o principal desses gases o dióxido de carbono.

Outros GEE são o metano, que é emitido durante o processo de produção e transporte de petróleo, gás natural e carvão ou na decomposição de resíduos orgânicos em aterros urbanos; o óxido nitroso que é emitido durante atividades agrícolas e industriais, assim como durante a combustão de combustíveis fósseis e resíduos, e gases à base de flúor tais como os hidrofluorcarbonetos que são gases emitidos para a atmosfera a partir de processos industriais [3].

Devido ao seu baixo custo, disponibilidade e tecnologia confiável para produção de energia, os combustíveis fósseis fornecem atualmente uma grande percentagem das necessidades de energia utilizada em todo o mundo.

De acordo com o Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), aproximadamente três quartos do dióxido de carbono atmosférico é atribuído à queima de combustíveis fósseis [2].

Pela previsão IPCC, no ano 2100, a atmosfera irá atingir valores superiores a 570 ppm de dióxido de carbono. Devido a esta elevada concentração haverá um aumento global da temperatura de 1,9 °C [2].

Atualmente, os países com as maiores taxas de emissões de dióxido de carbono são a China, que produziu 10330 megatoneladas de CO₂ em 2013, e os Estados Unidos da América, que produziu 5300 megatoneladas de CO₂ no mesmo ano [4].

Estima-se que o carvão continuará a ser o principal combustível utilizado para a produção de eletricidade num futuro próximo. Existe, por isso, uma grande necessidade em implementar tecnologias que permitirão a utilização de combustíveis fósseis de uma maneira mais limpa e que constitua uma ponte para uma economia mais verde no futuro [5].

Atualmente, as crescentes preocupações ambientais com o aquecimento global e as mudanças climáticas têm motivado várias atividades de investigação no sentido de se desenvolverem processos cada vez mais eficientes para a captura de CO₂ a partir de grandes fontes pontuais de CO₂. A captura de CO₂ proveniente dos gases de combustão das centrais térmicas é uma das questões mais importantes da atualidade no sentido de se tentar solucionar

o problema do aquecimento global. O IPCC identificou Carbon Capture and Sequestration (CCS) como uma das várias abordagens para resolver o problema do aquecimento global e das alterações climáticas. De acordo com este Painel Intergovernamental, as emissões de CO₂ podem ser reduzidas em 80-90% por uma central elétrica equipada com tecnologia CCS [6-8].

A importância de CCS é que pode permitir que os combustíveis fósseis continuem a ser utilizados sem contribuírem significativamente para o aquecimento global do efeito de estufa [9]. Cada vez mais esta tecnologia assume um papel fulcral na redução das emissões de GEE para a atmosfera, já que permite atenuar as emissões de CO₂ através da sua captura nas instalações industriais, transporte e armazenamento em profundidade para locais apropriados, mas também consegue conjugar a produção de energia por combustíveis fósseis e a diminuição da poluição causada por esta produção, por forma a conseguir dar resposta às necessidades energéticas mundiais [10].

Para aumentar a fixação/sequestro do CO₂, a captura e o armazenamento (CCS) do dióxido de carbono devem ser melhorados com o desenvolvimento de novas abordagens de captura de CO₂ [2].

1.2. Tecnologias de Captura do CO₂

A redução das emissões de gases de GEE a partir de combustíveis fósseis utilizados para gerar energia pode ser alcançada de diversas formas, nomeadamente através do aumento da eficiência da combustão, redução da intensidade de carbono, ou seja, utilização de combustíveis com menor teor de carbono e captura e armazenamento do dióxido de carbono [2].

Existem várias opções para captura e armazenamento de dióxido de carbono proveniente de processos de combustão, que estão representados na figura 1.1 [1,2,3,6]:

Captura por pós-combustão, resulta essencialmente da separação de dióxido de carbono a partir de uma corrente de gases de combustão produzida pela queima de combustíveis de centrais termoelétricas. Algumas das vantagens desta captura é que tem um sistema de implementação relativamente simples, tem baixo consumo de energia, utiliza solventes biodegradáveis e reutiliza adsorventes como o calcário em diversas indústrias.

Captura por pré-combustão, também conhecido como gaseificação ou oxidação parcial, envolve inicialmente um combustível que reage com o oxigénio ou ar e por vezes com o vapor, convertendo este em monóxido de carbono e hidrogénio. A mistura é essencialmente composta

por estes gases e passa através de um reator catalítico, onde o monóxido de carbono reage com o vapor de água resultando dióxido de carbono e hidrogénio. O dióxido de carbono é separado do hidrogénio e capturado, enquanto o hidrogénio é reutilizado como combustível na central elétrica. A captura por pré-combustão tem custos de instalação muito altos, o que implica um grande investimento em investigação e desenvolvimento.

Captura por oxi-combustão, o combustível é queimado utilizando uma corrente pura de oxigénio, do qual resulta uma mistura com uma grande concentração de dióxido carbono. Este gás é posteriormente comprimido de modo a facilitar o seu transporte e armazenamento. Este tipo de captura exige um elevado consumo de energia.

O método de pós-combustão é o que apresenta, tanto a nível industrial como económico, melhores vantagens para a implementação de uma unidade de captura acoplada a centrais termoelétricas.

A captura por pós-combustão aplica-se principalmente aos produtores de eletricidade a carvão, a captura por pré-combustão aplica-se às unidades de gaseificação e a oxi-combustão pode ser aplicada às novas instalações ou adaptada às instalações existentes [1].

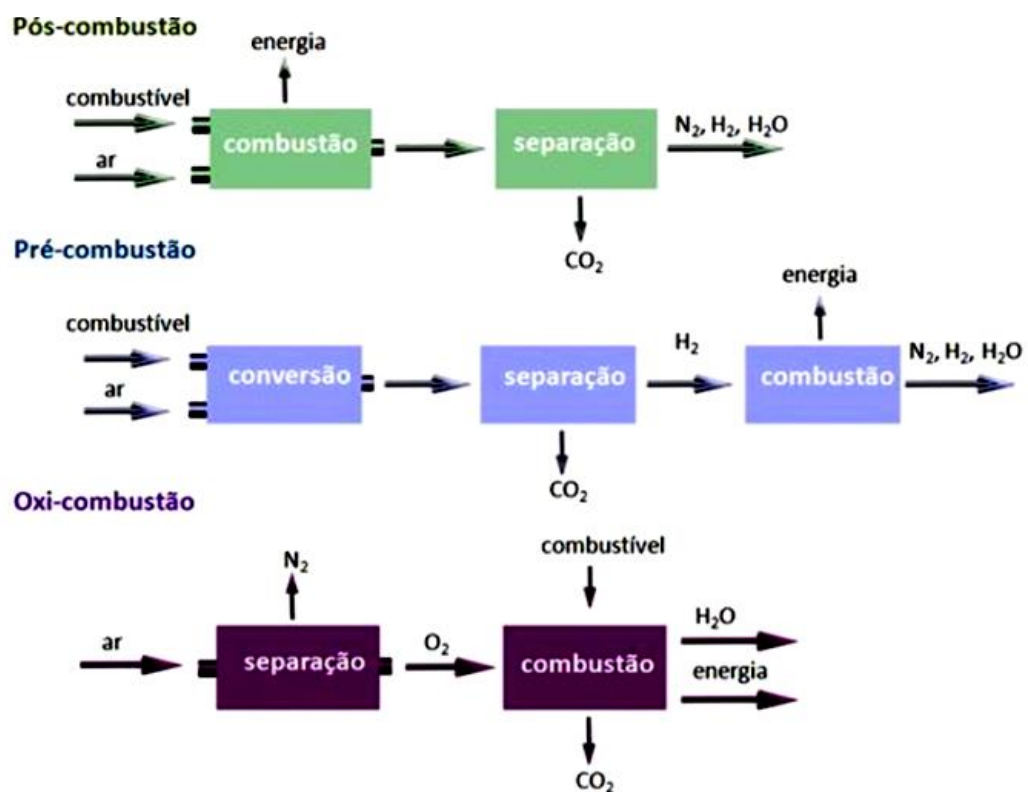


Figura 1.1. Diagrama ilustrando os sistemas de pós-combustão, pré-combustão e oxi-combustão (adaptado de [11]).

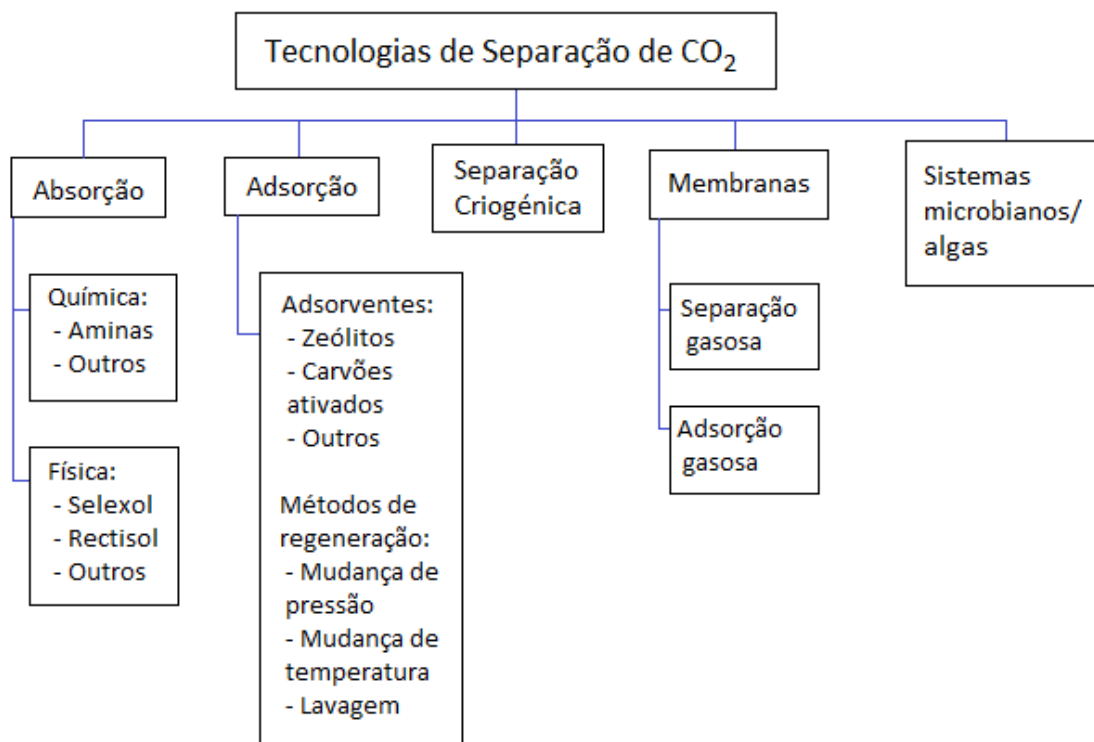


Figura 1.2. Processos tecnológicos de captura de CO₂ (adaptado de [12]).

Atualmente existe uma grande variedade de tecnologias para a separação de CO₂, representadas na figura 1.2.

São baseadas em diferentes processos físicos e químicos, incluindo absorção, adsorção, separação por membranas, métodos criogénicos e sistemas microbianos. A escolha de uma tecnologia adequada depende das características dos gases resultantes da combustão e da tecnologia utilizada na central térmica [9,11].

A absorção química envolve a reação do CO₂ com um solvente químico para formar um composto intermediário. Com a aplicação de energia sob a forma de calor o solvente original pode ser regenerado produzindo simultaneamente uma corrente de CO₂. É uma técnica onde os solventes mais comuns são as aminas. A regeneração pode ser conseguida utilizando calor ou pressão reduzida. A absorção ocorre a elevadas pressões parciais de CO₂ [9,11-13].

Na captura e separação do CO₂ por absorção são usadas soluções aquosas de aminas primárias, secundárias e terciárias tais como: monoetanolamina (MEA), diglicolamina (DGA), dietanolamina (DEA), diisopropanolamina (DIPA) metildietanolamina (MDEA) e trietanolamina (TEA). Na absorção física é geralmente utilizado o selexol e o rectisol [9,11,12].

O solvente químico ideal para absorver CO₂ deve ter requisitos de regeneração a baixo custo, elevada capacidade de absorção, elevada estabilidade térmica, degradação reduzida do solvente, baixo impacto ambiental e baixo custo do solvente. É um método muito utilizado em centrais termoelétricas e em refinarias de petróleo. A absorção é bastante eficiente para captura e separação de CO₂ já que a seletividade dessa forma de separação é relativamente elevada. No entanto, apresenta algumas desvantagens, como por exemplo a degradação das aminas, elevado consumo de energia para sua regeneração e corrosão dos tanques. O grande gasto energético para recuperação das soluções aquosas de aminas torna este processo muito caro. A adsorção de CO₂ em materiais sólidos porosos tem demonstrado ser uma boa alternativa às aminas líquidas [14].

Na adsorção, o adsorvente é regenerado por aplicação de calor ou redução de pressão.

A escolha do adsorvente a ser empregue no processo de adsorção é baseada, sobretudo, na seletividade e na capacidade de adsorção do sólido em relação ao que se quer separar ou capturar.

Um bom adsorvente deve ter uma alta resistência térmica e uma elevada área superficial. Os materiais mais adequados são os zeólitos, carvão ativado e sílicas mesoporosas, como MCM-41 e SBA-15. Uma das vantagens dos sólidos porosos é que a etapa de desadsorção implica temperaturas inferiores às usadas na recuperação de soluções aquosas de aminas, diminuindo os custos energéticos [15].

Na separação criogénica o CO₂ é separado por condensação, a baixa temperatura. É usada essencialmente na separação por oxi-combustão. A maior desvantagem desta técnica é que necessita de grande energia para a refrigeração do processo.

A separação por membranas, representada na figura 1.3, depende principalmente da pressão parcial e da concentração do CO₂ nos gases de combustão. A seletividade das membranas está diretamente relacionada com a natureza do material, mas o fluxo de gás através da membrana é geralmente conduzido pela diferença de pressão através da membrana [16].

A membrana atua como uma barreira física que facilita a passagem de CO₂ e dificulta a de outros gases. A vantagem das membranas é que não envolve o uso de solventes. Apresenta um elevado consumo de energia e um tempo de vida curto, pois estas vão perdendo permeabilidade com o uso. Estas podem ser orgânicas (poliméricas) e inorgânicas (metálicas, microporosas e cerâmicas).

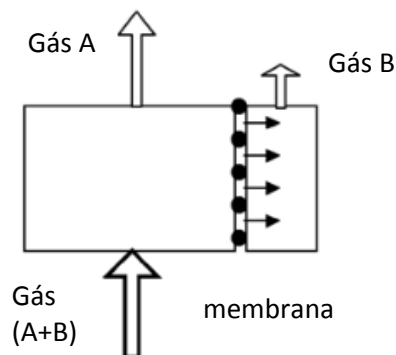


Figura 1.3. Esquema de separação por membranas (adaptado de [16]).

Os polímeros orgânicos são os materiais mais usados na separação de gases por membrana por possuírem seletividade adequada. Para separação de gases em escala comercial têm sido usadas ligas de paládio [2,11].

A biofixação de microalgas para captura de CO_2 realiza-se pela fotossíntese de microalgas. As microalgas têm uma elevada capacidade fotossintética. Neste processo é necessário 1 kg de microalgas para reter 1,83 kg de CO_2 [17].

1.3. Materiais mesoporosos de sílica

1.3.1. Materiais porosos e captura de CO_2

Os materiais porosos têm sido intensivamente estudados devido às suas aplicações tecnológicas, não só como catalisadores e suportes de catalisadores mas também como adsorventes [18].

De acordo com a nomenclatura da International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) os materiais porosos podem ser classificados de acordo com a largura dos poros: microporosos, com poros inferiores a 2 nm; mesoporosos, com poros entre 2 a 50 nm; macroporosos, com poros superiores a 50 nm [18-21].

Muitos materiais porosos como argilas pilarizadas ou nanotubos de carbono têm sido extensivamente descritos na literatura. Dentro da família dos materiais microporosos, os mais conhecidos são os zeólitos devido à combinação de algumas propriedades, tais como a elevada

área superficial, capacidade de troca iônica, distribuições de tamanho de poro muito estreitas e seletividade de forma [18,22].

Ultimamente considerações ambientais e económicas originaram um grande interesse na reformulação de processos industriais importantes para que o uso de substâncias potencialmente perigosas e a produção de “lixos” tóxicos, sejam evitados. Assim, a catálise heterogénea pode ser muito importante no desenvolvimento de processos ambientalmente benignos, nas áreas da química do petróleo e da química fina, como, por exemplo, a substituição de catalisadores ácidos líquidos, por materiais sólidos. Neste contexto os zeólitos atraíram muita atenção [22].

Os zeólitos são aluminossilicatos microporosos perfeitamente cristalinos, amplamente utilizados como peneiros moleculares e catalisadores heterogéneos. Contudo, as dimensões dos poros de zeólitos, ao nível nanométrico (0,25-1,2 nm), são um obstáculo à sua utilização, principalmente devido às dificuldades de acesso aos centros ativos e à incapacidade de processar moléculas de dimensões superiores à da abertura dos seus poros [22,23]. A sua aplicação, quando estão envolvidas moléculas de maiores dimensões, fica reduzida, nomeadamente em sínteses na química fina e na indústria petroquímica.

Como solução à limitação imposta pelos microporos nos zeólitos, os cientistas da Mobil Oil Research and Development Corporation [15,24], em 1992, desenvolveram uma nova família de materiais mesoporosos, denominada M41S (*Mobil 41 Synthesis*).

Mais ou menos na mesma altura, Yanagisawa et al [25], descreveram a síntese de materiais mesoporosos designados por FSM-n (Folded Sheet mesoporous Materials-n), onde n é o número de átomos de carbono no surfatante usado para a síntese do material.

Stucky e colaboradores, em 1998, prepararam um conjunto de materiais mesoporosos ordenados, utilizando agentes estruturantes não iónicos em meio ácido, denominados de SBA-n (Santa Barbara, n=1, 3, 8, 11, 12, 14-16) [26,27].

Os materiais mesoporosos ordenados de sílica são suportes ideais devido à área superficial elevada, tamanho e volume de poros bem definido e a um elevado número de grupos hidroxilo existentes nos poros e à superfície. Os grupos hidroxilo são essenciais para a modificação da superfície porque só o silanol consegue ligar a molécula orgânica à superfície da sílica para formar o grupo funcional. O processo de calcinação na preparação da sílica mesoporosa desidrata a superfície da sílica e retira grupos silanol [28].

O MCM-41 e o SBA-15 são dois dos mais conhecidos materiais mesoestruturados de sílica e são amplamente usados em processos de catálise e adsorção [28,29]. Estes materiais têm sido bastante usados para adsorção de CO₂, uma vez que apresentam elevada área

superficial, boa estabilidade química e mecânica, relativamente baixa capacidade térmica e quantidade abundante de grupos silanol, especialmente SBA-15.

Os materiais na sua forma pura não possuem sítios ativos para promover a interação com o dióxido de carbono, então com vista a melhorar os resultados de adsorção de CO₂ começaram a modificar-se os materiais com aminas, uma vez que a introdução de grupos amina faz com que estes sólidos mesoporosos fiquem com maior capacidade de adsorção [29-31].

A captura de CO₂ por pré-combustão é empregue há cerca de 50 anos. Neste processo a amina mais empregue industrialmente é a amina primária MEA (monoetanolamina). Este processo envolve a passagem de soluções aquosas de aminas até ao topo de uma torre de absorção, enquanto um fluxo de gás contendo CO₂ é introduzido por baixo. À temperatura de aproximadamente 40 °C, a reação do CO₂ com a amina ocorre através do mecanismo zwitteriônico para formar ião carbamato [6].

A regeneração do solvente ocorre a temperaturas entre 100 e 140 °C e a pressões não muito mais altas que a pressão atmosférica. Depois da regeneração a solução de amina segue de novo para a torre de absorção para uma absorção adicional de CO₂.

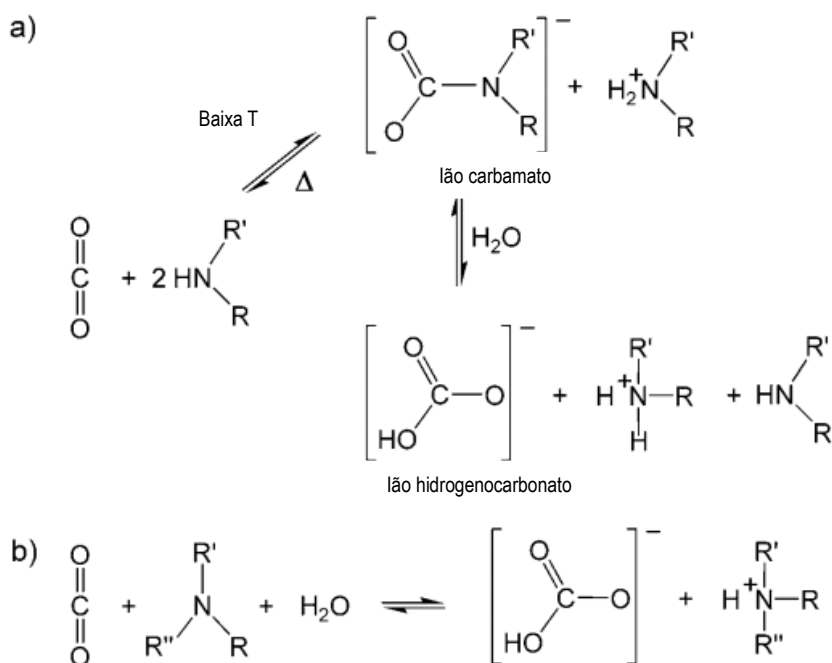


Figura 1.4. Esquema da reação geral para a adsorção de CO₂ por uma amina a) primária ou secundária e b) terciária (adaptado de [6]).

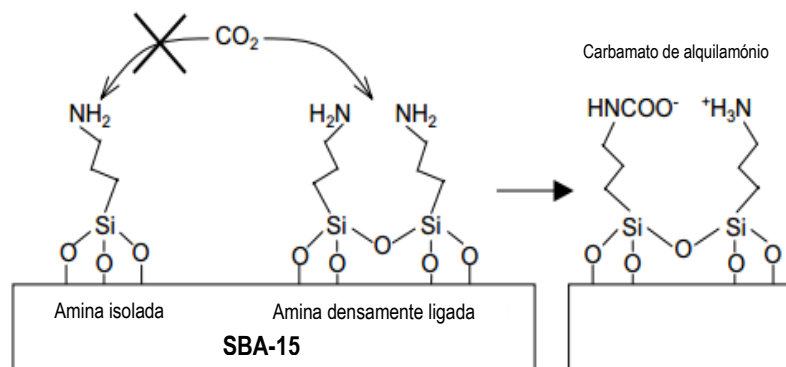


Figura 1.5. Adsorção de CO_2 em SBA-15 modificado com aminossilano (adaptado de [31]).

Como mostra a figura 1.4, a capacidade de adsorção do CO_2 pelas aminas primárias e secundárias encontra-se entre 0,5 a 1 mole de CO_2 por 1 mole de amina. A reação do CO_2 com a amina terciária como MDEA (metildietanolamina) ocorre com uma capacidade de adsorção de 1 mole de CO_2 por 1 mole de amina.

A adsorção do CO_2 no SBA-15 modificado pode formar carbamato de alquilamônio, onde estão envolvidos dois átomos de nitrogénio. A figura 1.5. mostra a ligação do aminossilano, que comporta o par de aminas como um sítio de adsorção para o CO_2 . Nesta figura está presente mecanismo de ligação do dióxido de carbono com aminas no suporte mesoporoso [31].

1.3.2. MCM-41

A família M41S contempla diversos tipos de materiais compreendidos na escala mesoporosa, entre os quais os MCM (*Mobil Composition of Matter*). A família M41S é formada por três tipos de mesoestruturas bem definidas, apresentadas na figura 1.6, que são geralmente obtidas por variação da razão surfatante/silício [15,24,32]. A primeira é denominada MCM-41, tem um sistema regular de mesoporos de tamanho uniforme dispostos num arranjo hexagonal. A segunda estrutura, é designada por MCM-48. Apresenta uma estrutura cúbica consistindo num sistema poroso bicontínuo tridimensional. A última estrutura é designada por MCM-50, que consiste numa estrutura lamelar bidimensional de folhas de sílica separadas por bicamadas de surfatante. Esta última não é estável colapsando após remoção do agente estruturante [15,24].

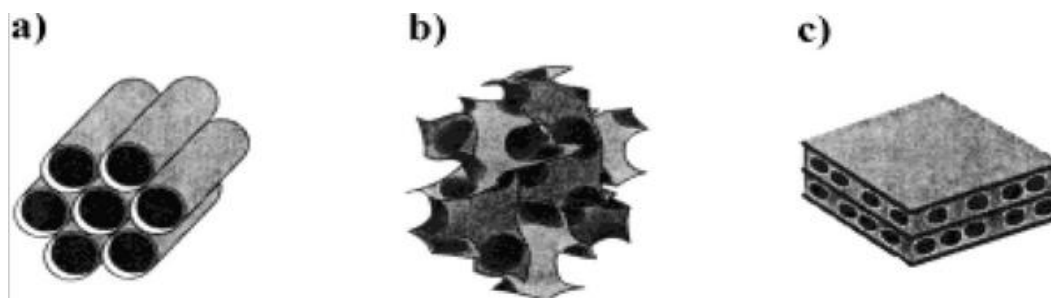


Figura 1.6. Família M41S: a) MCM-41, b) MCM-48 e c) MCM-50 (adaptado de [33]).

O elemento da família mais estudado é o MCM-41 (*Mobil Composition of Mater nº41*), devido à sua facilidade de preparação e simplicidade estrutural.

A sua estrutura ordenada é formada por tubos cilíndricos de sílica amorfa em arranjo hexagonal. Este material é estável até temperaturas de 650 °C, possui elevada área superficial, 700-1500 m²/g, elevados volumes de poro >0,6 cm³/g, poros cilíndricos e uniformes, distribuição de tamanho de poros estreita, elevado grau de ordenamento dos poros à escala nanométrica e elevada quantidade de grupos silanol [32,33].

A síntese de materiais mesoporosos de sílica implica o uso de quatro reagentes: água, surfatante, uma fonte de sílica e catalisador. Os investigadores da Mobil Oil Research and Development Corporation usaram surfatantes de alquiltrimetilamónio, em meio básico. A fonte de sílica (precursor inorgânico) dita as condições da reação [26,27,34].

O LCT (Liquid Crystal Templating) é um mecanismo proposto nos primeiros trabalhos dos investigadores da Mobil para poder explicar a formação destes materiais mesoporosos [15,24,33]. Este mecanismo, apresentado na figura 1.7, tem duas vias:

1. as moléculas de surfatante têm que se estruturar num arranjo hexagonal de micelas cilíndricas antes da adição dos reagentes. A formação do MCM-41, resulta da migração e da condensação dos aniões silicato em redor das partes hidrofílicas das micelas de surfatante.
2. a estruturação das fases do tipo cristal líquido resulta da interação mútua entre os aniões silicato e os cátions do surfatante presentes em solução. As espécies de silício desempenham um papel mais importante na formação da estrutura micelar para a formação do arranjo hexagonal.

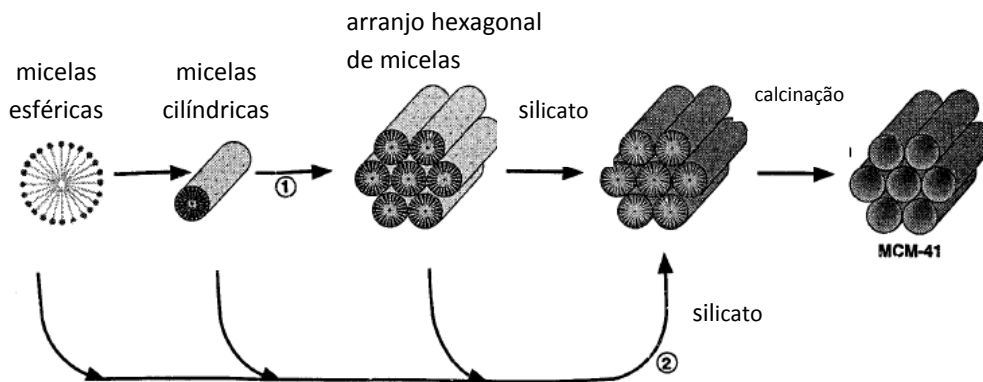


Figura 1.7. Esquemática do mecanismo de LCT de formação do MCM-41 (adaptado de [35]).

Nos vários mecanismos de formação de materiais MCM-41, a organização das moléculas de surfatante em agregados desempenha um papel importante no mecanismo de formação dos materiais, determinando a sua estrutura e porosidade [36].

O tamanho de poros pode ser alterado conforme o tamanho da cadeia alquila do surfatante utilizado na síntese do material, correspondendo a uma maior cadeia um maior diâmetro de poro. Assim, as características estruturais destes materiais estão diretamente relacionadas com a natureza e tamanho do surfatante, pH, adição de co-solventes, temperatura, solventes e o tempo de reação [24,26,37].

Stucky e colaboradores propuseram o mecanismo de formação cooperativo, onde sugerem que existem fortes interações entre os aniões silicato da fonte de sílica e os grupos carregados positivamente do surfatante [38,39,40].

Para a obtenção de materiais porosos é necessário remover as moléculas de surfatante. O método normalmente utilizado é a calcinação, onde ocorre contração da estrutura, que afeta o tamanho e volume de poros, assim como a área superficial [40]. Um dos métodos alternativos à calcinação é a extração com solventes [41,42].

1.3.3. SBA-15

Em 1998, Zhao et al., introduziu o uso de Micelle-Templated Silicas (MTS) hexagonais, com elevada área superficial (acima de $1000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$), tamanho de poros entre 4 a 30 nm e elevados volumes porosos ($2,5 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$) denominadas de SBA-15 (*Santa Barbara Amorphous material 15*). Este material mesoporoso apresenta elevada área superficial e elevada estabilidade térmica [24,26,43].

A síntese de SBA-15 também é baseada num mecanismo LCT, usando um copolímero em bloco não-iônico, o poli (óxido de etileno)-bloco-poli (óxido de propileno)-bloco-poli (óxido de etileno), representado na figura 1.8, que se encontra comercialmente como P123, $((\text{EO})_{20}(\text{PO})_{70}(\text{EO})_{20})$, como agente estruturante [26,44].

SBA-15 exibe uma estrutura composta por um sistema unidirecional de mesoporos cilíndricos, dispostos segundo um arranjo hexagonal e interconectados por microporos. As paredes entre os canais mesoporosos podem ter uma quantidade significativa de microporos, cujo diâmetro depende das condições de síntese [45,46].

São as paredes as responsáveis pela alta estabilidade de SBA-15, em comparação com outros materiais mesoporosos como o MCM-41 e MCM-48.

A forma e a curvatura dos poros é considerada importante para a difusão de moléculas, através da estrutura e para a capacidade de adsorção.

O SBA-15 foi um dos materiais mesoporosos que mais atraiu a atenção devido às fontes de sílica serem baratas e ao procedimento da síntese ser rápido.

A formação da mesoestrutura ocorre sob condições ácidas (HCl), iniciando-se com a formação de uma micela. Com a adição da fonte de sílica, o tetraetoxissilano (TEOS), ocorrem reações de hidrólise e de condensação. Finalmente, por calcinação o agente estruturante é removido, conduzindo à rede inorgânica de sílica porosa [33].

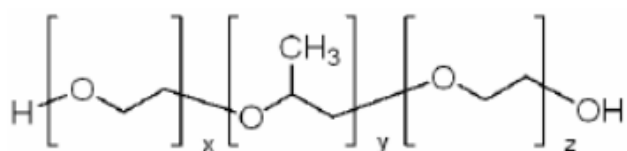


Figura 1.8. Estrutura do P123 (com $x=20$, $y=70$, $z=20$) [47].

A estrutura e propriedades destes materiais conferem-lhe potencial para inúmeras aplicações, sendo de destacar as seguintes: adsorção de espécies em fase gasosa e fase líquida, imobilização de enzimas que exibam atividade catalítica, isolamento e libertação de proteínas, separação de biomoléculas [48].

Inicialmente pensou-se que a estrutura hexagonal dos materiais SBA-15 seria semelhante à dos MCM-41, mas apenas com os poros mais largos. No entanto a estrutura revelou-se bem mais complexa como se esquematiza na figura 1.9. Apesar de ambos apresentarem uma estrutura hexagonal a duas dimensões, possuem algumas diferenças estruturais: o SBA-15 possui poros mais largos (4-30 nm) face ao MCM-41 (2 a 10 nm); o SBA-15 tem microporos nas paredes dos poros enquanto o MCM-41 tem uma natureza puramente mesoporosa; no SBA-15 os canais estão ligados através dos microporos ou através de mesoporos secundários, enquanto no MCM-41 os canais não estão interligados [43,45,49].

A microporosidade do SBA-15 é originada pelo facto do surfatante ter cadeias mais hidrofílicas, que, após a calcinação dão origem aos microporos [49].

A temperatura é um factor que influencia a microporosidade. Ao realizar a síntese com uma temperatura baixa, as paredes do material vão possuir mesoporos e microporos, mas se a síntese for realizada com temperaturas altas a microporosidade existente origina mesoporosidade [44,49].

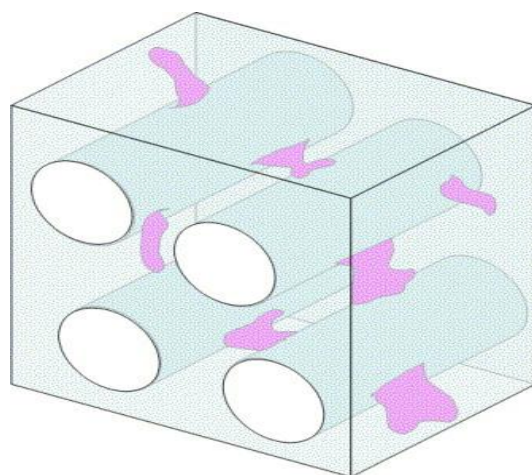


Figura 1.9. Representação esquemática de SBA-15 [50].

2

**Fundamentos teóricos
de métodos de caracterização**

2.1. Difração de raios X

Os raios X são radiações eletromagnéticas que estão localizados no espectro eletromagnético entre os raios γ e os raios ultravioleta. Os raios X são produzidos quando partículas carregadas e de alta energia colidem com a matéria [51].

Em 1912, o físico alemão Max von Laue sugeriu que, devido ao comprimento de onda dos raios X ser da mesma ordem de grandeza das distâncias entre os pontos da rede num cristal, a rede devia ser capaz de difratar os raios X.

Bragg simplificou o tratamento desenvolvido por von Laue, tratando a difração como “reflexão” por planos paralelos. Para se produzir uma figura de difração, considera-se a difração de raios X por átomos contidos em dois planos paralelos como se representa na figura 2.1. No início os dois raios incidentes estão em fase, ou seja, os seus máximos e mínimos aparecem nas mesmas posições. A onda superior é difratada ou refletida na primeira camada e a onda inferior é difratada/refletida na segunda camada. Para que estas ondas difratadas voltem a estar em fase novamente, a distância extra percorrida pela onda inferior deve ser um múltiplo inteiro do comprimento de onda dos raios X, isto é [52]:

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad n=1,2,3,\dots \quad (2.1)$$

onde θ é o ângulo entre os raios X incidentes e os planos atômicos do cristal e d é a distância interplanar para o conjunto de planos hkl (índices de Miller) da estrutura cristalina. Esta relação é conhecida por Equação de Bragg [52].

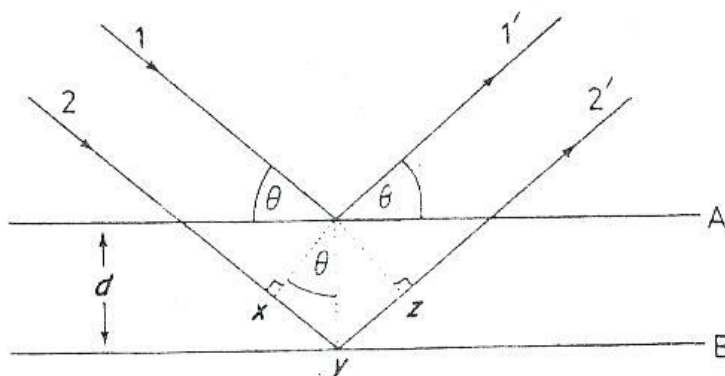


Figura 2.1. Reflexão de raios X por dois planos num cristal [51].

Esta relação traduz as condições em que ocorre difração quando um feixe de raios X, de comprimento de onda, λ , incide sobre um conjunto de planos cristalinos de índices de Miller hkl , cuja distância interplanar ou distância reticular entre os planos é d_{hkl} , o ângulo de incidência é Θ e n é o número inteiro correspondente à ordem de difração.

Neste trabalho foi utilizado um dos métodos de difração mais usados para a investigação da estrutura cristalina que é o método dos pó, desenvolvido independentemente por Peter Debye e Paul Scherrer na Alemanha e por Albert Hull nos Estados Unidos, entre 1915 e 1917, e que ficou conhecido como método de Debye-Scherrer ou Hull-Debye-Scherrer [53].

O método de Debye-Scherrer é largamente usado, pois não é preciso usar monocristais. Neste método observa-se o padrão de difração formado quando se faz incidir um feixe de raios X monocromáticos sobre uma amostra de pó finamente dividido com cristais cujas orientações relativas são aleatórias. Para cada conjunto de planos pelo menos alguns cristais estão orientados no ângulo em relação ao feixe incidente e ocorre difração para estes cristais ou planos [54].

As distâncias entre os planos d_{hkl} , obtidos a partir dos difratogramas de raios X permitem determinar o parâmetro da célula unitária. Para se conhecer a relação entre a distância interplanar (d_{hkl}) e o parâmetro da célula unitária é necessário conhecer o tipo de célula unitária. No caso dos materiais serem bem estruturados os valores obtidos deverão ser os mesmos para qualquer d_{hkl} .

Com materiais como o MCM-41 e SBA-15, cujas paredes não têm ordem ao nível atômico, a relação entre a distância interplanar e o parâmetro da célula unitária é estabelecida através de uma célula unitária hexagonal devida a ordem de longo alcance dos mesoporos. A relação para um sistema hexagonal é, genericamente, traduzida pela seguinte expressão:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (2.2)$$

onde h , k e l são os índices de Miller.

2.2. Adsorção a partir da fase gasosa

2.2.1. Isotérmicas de adsorção

A caracterização da estrutura porosa é determinante para o conhecimento dos materiais, especialmente quando estão envolvidos fenómenos interfaciais. Parâmetros importantes podem ser obtidos pelas isotérmicas de adsorção, tais como a área superficial específica, a distribuição do tamanho de poros, assim como o volume de poros [55].

A definição do termo adsorção segundo a IUPAC é o enriquecimento de um ou mais componentes na interface gás-sólido [56].

A adsorção tem uma grande importância tecnológica. Alguns adsorventes são usados em larga escala como catalisadores ou suportes de catalisadores, outros são usados na separação ou armazenamento de gases, na purificação de líquidos ou até no controlo de poluição.

A adsorção na interface gás-sólido resulta de forças de interação entre as moléculas individuais do gás (adsortivo) e os átomos ou iões que constituem a superfície do sólido (adsorvente) as quais podem ser de natureza química ou física originando, respetivamente, adsorção química ou física.

A adsorção física é um fenómeno geral com um baixo grau de especificidade comparativamente à adsorção química. A pressões relativamente altas, ocorre formação de multicamada. É um processo exotérmico e as moléculas adsorvidas podem ser recuperadas por desadsorção. As forças de interação na adsorção física são da mesma natureza que as responsáveis pela condensação de vapores e pelos desvios de comportamento de gás perfeito.

Na adsorção química, as moléculas adsorvidas estão ligadas a centros reativos da superfície e a adsorção está confinada à monocamada. A energia envolvida é da mesma ordem de grandeza da energia envolvida numa reação química.

As forças de interação na adsorção química são responsáveis pela formação de compostos químicos [55].

A quantidade de gás adsorvida por unidade de massa de sólido, n^a/m^s , depende da pressão de equilíbrio, da temperatura T e da natureza do adsortivo e do adsorvente [56].

Num determinado sistema gás-sólido a isotérmica de adsorção é traduzida por:

$$n^a / m^s = f(p)T \quad (2.3)$$

que representa a relação entre a quantidade de gás adsorvido, n^a , por unidade de massa de adsorvente m^s , a pressão de equilíbrio, p , e a temperatura, T , que tem de ser constante [56].

As isotérmicas de adsorção de gases podem ter variadas formas. A classificação da IUPAC [54] inclui seis tipos principais de isotérmicas resultantes de adsorção física, como se ilustra na figura 2.2. que podem ser complementadas por uma subdivisão proposta mais recentemente (ainda não adotada pela IUPAC) com a, b ou c [20,56,57].

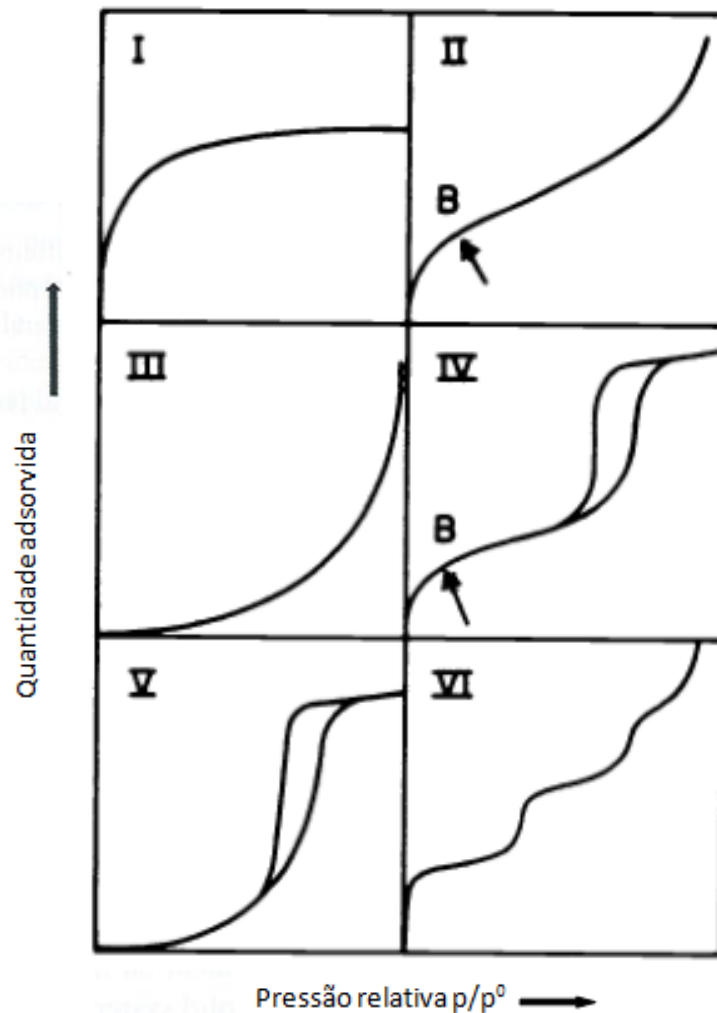


Figura 2.2. Tipos de isotérmicas de adsorção física em sistema gás-sólido com a classificação da IUPAC [49] (adaptado de [55]).

As isotérmicas do tipo I são características de sólidos com microporosidade com forte afinidade para o adsorvido e reduzida área externa. O preenchimento completo dos microporos ocorre a pressões relativas muito baixas e, conseqüentemente, a isotérmica atinge um patamar devido à reduzida área externa. Depois do preenchimento dos microporos, praticamente não há outras regiões onde a adsorção seja significativa e na curva é possível observar uma zona em que a quantidade adsorvida é praticamente constante. A subdivisão em Ia ou Ib, corresponde, à ocorrência de um preenchimento de poros primário ou secundário, respectivamente [19,55-57].

As isotérmicas do tipo II são características de sólidos não porosos ou macroporosos e resultam da adsorção em mono-multicamada. Verifica-se um aumento da quantidade adsorvida para valores baixos de pressão relativa correspondendo à interação das primeiras moléculas de gás com os centros do sólido. A formação posterior da multicamada, pode ocorrer antes de toda a monocamada estar preenchida [19,55].

A isotérmica do tipo III também é obtida em sólidos não porosos ou macroporosos, mas apresenta a baixas pressões relativas uma curvatura convexa, indicando a fraca interação do adsorvido para o material e um mecanismo de adsorção associado a um processo cooperativo em multicamada, sem formação de monocamada [56,57].

As isotérmicas do tipo IV são obtidas em sólidos mesoporosos. Este tipo de isotérmica não é muito diferente das do tipo II a baixas pressões relativas, mas como o aumento da quantidade adsorvida tem início antes da pressão de saturação, observa-se um desvio na curvatura da isotérmica, que corresponde à condensação capilar dentro dos mesoporos e a isotérmica tende para um patamar a altas pressões relativas.

Durante muito tempo as isotérmicas do tipo IV eram associadas a um ciclo de histerese, do tipo H1 ou H2, para isotérmicas do tipo IVa e IVb, respectivamente. Contudo, o aparecimento dos materiais MCM-41 permitiu a obtenção das primeiras isotérmicas do tipo IV completamente reversíveis, agora denominadas IVc. O grau de inclinação do degrau associado à condensação capilar e à forma do ciclo de histerese podem fornecer indicações acerca da estrutura porosa.

As isotérmicas do tipo V são semelhantes às isotérmicas do tipo III, no início, e são características de materiais micro ou mesoporosos.

As isotérmicas do tipo VI são pouco comuns e resultam da adsorção em camada numa superfície não porosa uniforme [19,55,57].

O aparecimento de histerese verificada na região da multicamada é normalmente associada à condensação capilar na estrutura dos mesoporos. O ciclo de histerese pode exibir, segundo a classificação da IUPAC, quatro formas diferentes, como se pode ver na figura 2.3 [55].

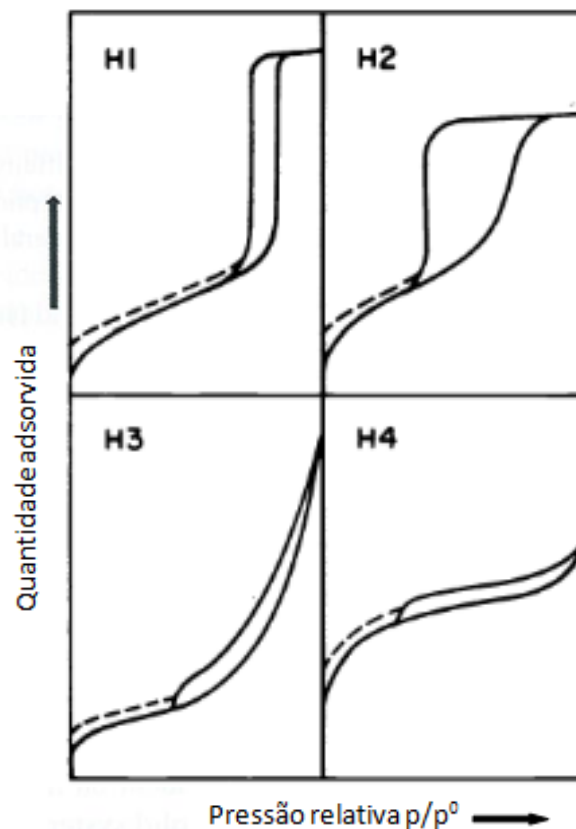


Figura 2.3. Classificação da IUPAC dos quatro tipos de ciclos de histerese (adaptado de [54]).

O ciclo de histerese H1 está associado a materiais porosos constituídos por poros de tamanho uniforme. O ciclo de histerese H2 é especialmente difícil de interpretar, mas geralmente indica que o sólido possui uma estrutura porosa complexa. A distribuição de tamanho e a forma dos poros não é bem definida. O ciclo de histerese H3 é característico de materiais com partículas lamelares originando poros em forma de fenda. O ciclo de histerese H4 é semelhante ao anterior, contudo, a isotérmica é indicativa de microporosidade [19,55-57].

2.2.2. Método BET

O método de Brunauer, Emmett e Teller (BET) foi desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller em 1938 e continua a ser o método mais usado para determinar a área específica de sólidos [57].

Os principais pressupostos da Teoria BET são: a superfície não porosa é energeticamente uniforme tendo por base um conjunto de centros onde ocorre a adsorção das moléculas na primeira camada; a adsorção em multicamada ocorre porque as moléculas adsorvidas atuam como centros para a adsorção das seguintes em camadas que se podem formar antes da primeira estar completa; as interações laterais adsorvato-adsorvato são desprezáveis; à pressão de equilíbrio a quantidade adsorvida é constante em cada camada, resultante de iguais velocidades de adsorção e desadsorção para cada camada; em todas as camadas, com exceção da primeira, a energia de adsorção é igual à energia molar de condensação do adsorvato e número de camadas é infinito, quando $p/p^0=1$. Tendo como base estes pressupostos, foi deduzida a equação BET, traduzida pela expressão:

$$\frac{p/p^0}{n_{ads}(1-p/p^0)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C-1}{n_m C} (p/p^0) \quad (2.4)$$

onde, p , é a pressão de equilíbrio, p^0 é a pressão de saturação do adsorvato, n_{ads} é a quantidade adsorvida, n_m é a capacidade da monocamada, definida como a quantidade de adsorvato necessária para cobrir a superfície de um grama de sólido com uma camada molecular completa e C ou $C(BET)$ é um parâmetro relacionado com a energia molar de adsorção na primeira camada.

Se a representação de $(p/p^0)/(n_{ads}(1-p/p^0))$ em função de p/p^0 for linear podem obter-se os valores de n_m e de $C(BET)$ a partir do declive, m e da ordenada na origem, b , tendo em conta as expressões:

$$n_m = \frac{1}{m + b} \quad (2.5)$$

$$C(BET) = \frac{m}{b} + 1 \quad (2.6)$$

O valor de $C(BET)$ não permite calcular a energia de adsorção da primeira camada, dando apenas uma indicação qualitativa. Quanto maior for a energia de adsorção da primeira camada, maior é o valor de $C(BET)$.

Conhecendo o valor da área efetiva de uma molécula de adsorvato na monocamada, σ , e da capacidade da monocamada, n_m , a área superficial específica pode ser obtida de acordo com a expressão:

$$A(\text{BET}) = n_m \sigma N \quad (2.7)$$

na qual N é o constante de Avogadro [19,55,57].

A equação é ajustável numa gama limitada de p/p^0 , que depende do sistema adsorvato-adsorvente. Normalmente os valores de p/p^0 encontram-se entre 0,01 e 0,3, mas a gama de linearidade depende do sistema gás-sólido e em alguns casos não ultrapassa o valor de 0,1. Foram propostos alguns critérios para a escolha da região linear BET e um deles é que o valor de $C(\text{BET})$ não pode ser negativo [57].

2.2.3. Método α_s

Devido à complexidade e aos diferentes mecanismos que podem contribuir para a adsorção física, torna-se útil aplicar outros métodos para a análise de isotérmicas, muitos deles de base empírica, como é o caso do método α_s .

O método α_s é aplicado por comparação da isotérmica do material em estudo com uma isotérmica, do mesmo adsorvato, obtida num material de referência não poroso e quimicamente semelhante à amostra a analisar [19,57].

O método consiste em representar a quantidade adsorvida na amostra em estudo, n_{ads} , em função dos valores de α_s obtidos da isotérmica de referência, para os mesmos valores de pressão relativa. A variável α_s é definida como a razão entre a quantidade adsorvida a uma dada pressão e a quantidade adsorvida à pressão relativa de 0,4 [56,57]:

$$\alpha_s(p/p^0) = \frac{n_{\text{ref}}(p/p^0)}{n_{\text{ref}}(0,4)} \quad (2.8)$$

A linearidade é obtida para regiões de pressão relativa onde a adsorção do material em estudo ocorre como no material de referência. Assim, o valor de área superficial específica pode ser dada por:

$$A_s = \frac{A_{ref}}{n_{ref}(0,4)} \cdot S_s \quad (2.9)$$

sendo A_{ref} e n_{ref} os valores correspondentes aos materiais de referência e S_s , o declive da região linear.

Se a amostra a analisar for não porosa e possuir propriedades químicas superficiais semelhantes às do material de referência, a representação da n_{ads} em função de α_s é uma reta com declive S_s , que passa pela origem [56,57].

Normalmente verificam-se desvios à linearidade nas representações α_s , obtidas para a maioria dos materiais, devido à existência de porosidade, que podem ser de diferentes tipos.

No caso de materiais mesoporosos os desvios apresentados observam-se para valores elevados de p/p^0 , devido à condensação capilar nos mesoporos.

A representação α_s apresenta uma região linear que por extrapolação à origem permite a obtenção do volume mesoporoso, V_p , admitindo que a densidade do adsorvato é igual à densidade do adsorvativo líquido à mesma temperatura, ρ_L , de acordo com a expressão:

$$V_p = \frac{n_{ads} M}{\rho_L} \quad (2.10)$$

O declive desta região linear permite determinar a área superficial específica total do sólido, correspondente aos mesoporos e à superfície externa, através da expressão 2.9 [56,57].

2.3. Análise elementar

A análise elementar é uma técnica que permite quantificar a presença de elementos químicos que poderão existir no adsorvente, como o carbono, hidrogénio, nitrogénio, enxofre e oxigénio. Habitualmente, as amostras são pesadas em cápsulas de estanho e introduzidas no reator de combustão. Este método utiliza a combustão dinâmica da amostra e consiste em

queimar as amostras a temperaturas elevadas sob um fluxo de oxigênio/hélio. Posteriormente os produtos de combustão são medidos no aparelho utilizado [58].

2.4. Análise termogravimétrica

Foram feitas várias tentativas para se conhecerem as alterações que o aquecimento pode provocar na massa das substâncias, a fim de se poder estabelecer a faixa de temperatura em que se começa a decompor, assim como para se seguir o andamento de desidratação, de reações de oxidação, decomposição, etc. Desde o início do século passado, vários investigadores tentaram construir curvas de perda de massa em função da temperatura, aquecendo as amostras até uma certa temperatura e pesando-as em balanças analíticas após o seu arrefecimento.

No ano de 1915, o investigador Japonês Kotara Honda desenvolveu a primeira termobalança, dando um grande contributo para a termogravimetria. A sua balança permitiu pela primeira vez a pesagem contínua da amostra à medida que ia sendo aquecida [59].

A termogravimetria é uma técnica na qual é medida a variação de massa de uma amostra em função da temperatura, que está submetida a um programa de aquecimento controlado [60].

Na termogravimetria diferencial (DTG), a derivada da variação de massa em relação ao tempo (dm/dt) é registada em função da temperatura ou tempo. Na figura 2.4. estão representadas curvas típicas de TGA e da sua derivada (DTG) [59].

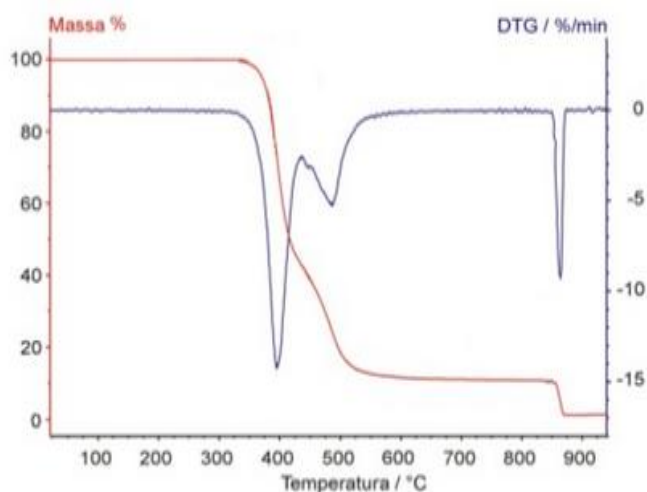


Figura 2.4. Curvas de TGA (vermelho) e da sua derivada, DTG (azul) (adaptado de [60]).

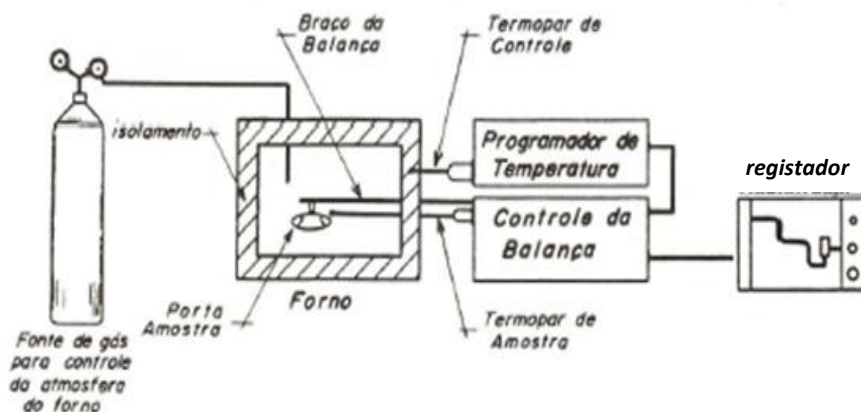


Figura 2.5. Diagrama de um equipamento para análises termogravimétricas [61].

O equipamento utilizado na análise gravimétrica, representado na figura 2.5, é constituído essencialmente por uma microbalança, um forno, termopares e um sistema de fluxo de gás [60].

Das várias aplicações da termogravimetria, destacam-se a decomposição térmica de substâncias orgânicas, inorgânicas e de materiais como: minerais, minérios, carvão, petróleo, madeira, polímeros, alimentos, materiais explosivos, etc; a corrosão de metais; a velocidade de destilação e evaporação de líquidos; a sublimação de sólidos; as curvas de adsorção e desadsorção; o estudo da cinética das reações que envolvam espécies voláteis [59,60].

As curvas de variação de massa em função da temperatura, permitem tirar conclusões sobre a estabilidade térmica da amostra, sobre a composição e estabilidade dos compostos intermediários e sobre a composição de resíduo [59].

As diversas curvas de análise gravimétrica podem ser classificadas em vários tipos, como se pode verificar na figura 2.6.

As curvas do tipo (i) são curvas características de uma amostra que não apresenta variações de massa no ciclo térmico aplicado, nas curvas do tipo (ii) a perda inicial de massa é associada à perda de humidade da amostra ou à dessorção de gases; as curvas do tipo (iii) apresentam a decomposição da amostra numa única etapa; as curvas do tipo (iv) apresentam várias etapas de decomposição e permitem determinar as temperaturas limite de estabilidade dos reagentes; as curvas do tipo (v) também apresentam várias etapas de decomposição e tendem a apresentar um comportamento mais próximo do tipo (iv) quando a amostra é submetida a menores velocidades de aquecimento; as curvas do tipo (vi) são típicas de ganho de massa, como por exemplo, a oxidação dos metais e as curvas do tipo (vii) raramente são observadas, sendo apresentadas na oxidação da prata e posterior decomposição a altas temperaturas do óxido formado [62].

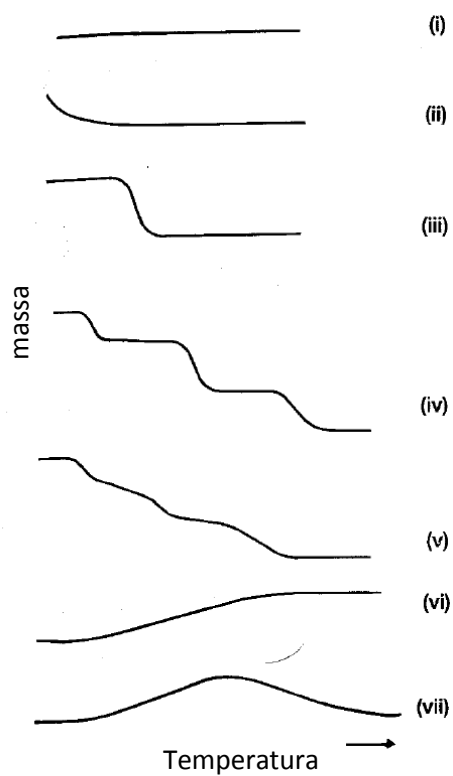


Figura 2.6. Principais tipos de curvas gravimétricas (adaptado de [62]).

Os principais fatores que podem influenciar as medidas de TGA/DTG, podem ser instrumentais ou estarem ligados a características da amostra e estão resumidos na tabela 2.1 [59].

Tabela 2.1. Principais fatores que podem afetar as medidas de TGA/DTG.

Fatores instrumentais	Fatores relacionados com características da amostra
Razão de aquecimento do forno	Quantidade de amostra
Atmosfera do forno	Solubilidade dos gases libertados
Geometria de suporte de amostras e do forno	Calor de reação
Sensibilidade da balança	Natureza da amostra
	Condutividade térmica da amostra

É importante o operador conhecer as implicações destes fatores para que seja retirado a máxima informação das curvas obtidas.

No entanto, muitos dos fatores apresentados ainda continuam a ser estudados, porque embora alguns sejam constantes para uma dada termobalança (geometria do suporte de amostra, sensibilidade da balança, etc), outros são variáveis e difíceis de controlar (tamanho de partícula da amostra, compactação, solubilidade na amostra dos gases libertados na amostra, etc.) [59].

2.5. Microscopia eletrónica

O primeiro microscópio eletrónico foi desenvolvido nos anos 30 por Max Knoll e Ernest Renka Rusca, na Alemanha. Desde então a microscopia eletrónica é aplicada em várias áreas, como a química, a biologia, a geologia, a indústria têxtil e a reconstituição de pinturas [63].

A microscopia eletrónica de varrimento (SEM) é utilizada quando se pretende obter imagens de alta resolução da superfície de uma amostra. Estas imagens são tridimensionais, o que possibilita a caracterização dos materiais a nível da morfologia [64].

Se o feixe de eletrões incidir sobre um objeto colocado na sua trajetória ocorrem vários fenómenos resultantes da interação dos eletrões com os átomos que compõem esse mesmo objeto, desta interação resulta principalmente o aparecimento de eletrões com energia igual (retrodifundidos) ou inferior (Auger e secundários) à energia dos eletrões incidentes, em fotões de alta energia (raios X) e fotões na banda do visível, como representado na figura 2.7. Os eletrões são acelerados, em vácuo, até o seu comprimento de onda ser extremamente curto. Quanto maior a voltagem ($\sim 10^2$ eV a 50 keV) mais curto é o seu comprimento de onda [63].

O modo mais comum de aquisição de imagem passa por analisar os eletrões secundários emitidos pela amostra, após a incidência do feixe eletrónico primário. A imagem é conseguida por varrimento de uma zona limitada da amostra pelo feixe primário [65].

A microscopia eletrónica de transmissão (TEM) é uma técnica muito eficaz na análise de filmes finos. Um microscópio convencional de TEM é capaz de obter imagens de elevada ampliação de uma amostra.



Figura 2.7. Interação feixe-amostra no SEM [63].

Em TEM, o modo de funcionamento recai nos elétrons que são transmitidos após a interação de um feixe eletrônico de elevada energia com a amostra a analisar. Os elétrons que não são dispersos permitem determinar regiões mais finas ou espessas da amostra, permitindo obter informações sobre a morfologia da amostra.

3

Parte experimental

3.1. Preparação das amostras

3.1.1. Reagentes e equipamento

As principais características dos reagentes utilizados nas sínteses das amostras estão apresentadas na tabela 3.1.

Para as amostras que foram sintetizadas por via hidrotérmica foram utilizados um agitador magnético da marca Heidolph-Elektro modelo MR 3001K, com controlador externo de temperatura, modelo EKT 3001, e uma autoclave da marca Berghof.

Todas as amostras foram secas numa estufa da marca Memmert modelo EU 200 e calcinadas numa mufla da marca Carbolite, modelo EFL11/6 com controlador de temperatura da marca Eurotherm, modelo 91.

As pesagens foram efetuadas numa balança analítica da marca Mettler, modelo Toledo AG245.

3.1.2. Preparação de MCM-41

A amostra de MCM-41 foi preparada de acordo com o procedimento descrito por Grün *et al.* [66], utilizando HTAB (brometo de hexadeciltrimetilamónio) como agente estruturante.

Procedeu-se à síntese de MCM-41, dissolvendo 4,8 g de HTAB em 240 mL de água ultrapura (obtida por sistemas da marca Millipore, modelos Elix3 e Simplicity-185) com agitação contínua. Após aquecimento para dissolução completa e subsequente arrefecimento até à temperatura ambiente, adicionou-se 20 mL de solução aquosa de amoníaco (25%). Agitou-se a solução durante dez minutos e juntou-se 20 mL de TEOS (fonte de sílica). A mistura foi deixada em agitação durante uma hora. O sólido foi obtido por filtração a vácuo e lavado com 500 mL de água ultrapura. Posteriormente foi seco na estufa a 333 K durante 24 horas e calcinado durante 11 horas, a uma temperatura de 823 K atingida com uma rampa de aquecimento de 3 K min⁻¹.

Tabela 3.1. Principais características dos reagentes utilizados.

Produto químico	Abreviatura	Fórmula	Fornecedor	Pureza %	M _r	Densidade (g mL ⁻¹)
Tetraetoxissilano	TEOS	C ₈ H ₂₀ O ₄ Si	Sigma-Aldrich	≥98	208,33	0,933
Brometo de hexadeciltrimetilamônio	HTAB	C ₁₉ H ₄₂ BrN	Acros	≥99%	364,45	
Solução de amoníaco a 25%		NH ₃	Panreac	25	17,03	0,905
Pluronic 123	P123	EO ₂₀ PO ₇₀ EO ₂₀	Sigma-Aldrich		~5800	
Copolímero tribloco de óxido de polietileno-óxido de polipropileno-óxido de polietileno		(C ₂ H ₄ O) ₂₀ (C ₃ H ₆ O) ₇₀ (C ₂ H ₄ O) ₂₀				
Ácido clorídrico a 37%		HCl	Merck	37	36,46	1,19
Tolueno		C ₆ H ₅ CH ₃	Fisher Scientific	99,99	92,14	
Acetona		C ₃ H ₆ O	José Manuel Gomes dos Santos	99,7	58,08	0,791
3-aminopropiltrióxissilano	APTES	C ₉ H ₂₃ NO ₃ Si	Acros Organics		221,31	0,942

3.1.3. Preparação de SBA-15

As amostras de SBA-15 foram preparadas por via hidrotérmica com base no procedimento desenvolvido por Zhao e seus colaboradores [26] e com algumas alterações aos descritos [26,46].

Para a síntese da amostra SBA-15(A) dissolveu-se 4 g de P123 em 150 mL de solução aquosa de HCl (1,6 M). A mistura foi mantida em agitação até dissolução completa do polímero, à temperatura ambiente. Posteriormente colocou-se o copo com a mistura num banho de parafina líquida (Sociedade Portuguesa de drogas, SA) com temperatura e agitação controladas, respetivamente, 313 K e 500 rpm. Depois de estabilizada a temperatura, adicionou-se 4,6 mL de TEOS e manteve-se em agitação durante 24 horas. A mistura foi posteriormente introduzida numa autoclave e submetida a uma etapa hidrotérmica de síntese a 373 K, durante 24 horas.

O sólido foi separado por filtração a vácuo e lavado com aproximadamente 500 mL de água ultrapura. Por fim, foi seco na estufa a 333 K e calcinado em ar, durante 6 horas, a uma temperatura final de 823 K, atingida com uma velocidade de aquecimento de 1 K min⁻¹.

Para a amostra SBA-15(B) o primeiro passo consistiu em adicionar 4 g de P123 a 127 mL de água ultrapura e 20 mL de ácido clorídrico (37%) até dissolução completa, durante aproximadamente uma hora. Aqueceu-se a mistura até à temperatura de 313 K. Adicionou-se 9,14 mL de TEOS e agitou-se durante 8 minutos a 313 K num banho de parafina. Posteriormente deixou-se a mistura durante 24 horas à mesma temperatura sem agitação. A mistura foi, posteriormente, colocada numa autoclave a 373 K durante 24 horas. Após terminada a etapa hidrotérmica, colocou-se a autoclave numa mistura de gelo e água. O sólido foi separado por filtração a vácuo e foi lavado três vezes com 20 mL de água ultrapura. Por fim, foi seco na estufa a 333 K e calcinado em ar, durante 6 horas, a uma temperatura final de 823 K, atingida com uma velocidade de aquecimento de 1 K min⁻¹.

3.1.4. Preparação das amostras funcionalizadas

O método utilizado para funcionalizar as amostras de MCM-41 e SBA-15 baseou-se no procedimento apresentado por Canck *et al.* [67], com algumas alterações e usando diferentes quantidades de APTES.

Pesou-se 0,200 g de sólido e juntou-se 6 mL de tolueno previamente seco com peneiros moleculares 3A (Fluka) desidratados numa estufa a 473 K.

A mistura foi efetuada sob agitação num termostato. De seguida adicionou-se gota a gota 0,1 mL de APTES (amostra com ap1 na designação). Deixou-se a mistura em refluxo por 20 horas. Após arrefecimento filtrou-se, lavou-se o sólido com tolueno e acetona. Repetiu-se a lavagem duas vezes. Colocou-se o sólido durante duas horas na estufa a 393 K. O procedimento foi repetido utilizando 0,2 mL e 0,3 mL de APTES (amostras com ap2 e ap3, respetivamente, na designação).

Para comparação, amostras de MCM-41 e de SBA-15 foram submetidas a procedimento análogo mas sem adição de APTES (amostras com T na designação).

3.2. Caracterização das amostras e testes de captura de CO₂

3.2.1. Difração de raios X

Para a caracterização estrutural dos vários materiais por difração de raios X usou-se um difratómetro para análise de pós a partir de baixos ângulos da marca Bruker AXS, modelo D8 Advance, com radiação CuK α .

Todas as medições foram efetuadas com 40 kV e 30 mA, tendo sido utilizadas fendas variáveis V20 (ótica secundária na fonte e no detetor) e fendas fixas de 0,1 e 0,6 mm (detetor).

Os difratogramas foram realizados com incremento angular de 0,01° e intervalo de tempo por incremento de 5 s. Os intervalos de varrimento de ângulos 2 θ foram entre 0,5 e 8° para SBA-15 e 0,5 e 10° para MCM-41.

Para todos os materiais obtiveram-se difratogramas antes e depois de serem submetidos a calcinação.

3.2.2. Adsorção de nitrogénio a 77 K

As amostras obtidas foram caracterizadas por adsorção de nitrogénio a 77 K usando aparelhos automáticos da Quantachrome Instruments, modelo Quadrasorb SI e/ou modelo Autosorb iQ controlados, respetivamente, pelos programas QuadraWin e ASiQwin. Foram utilizados nitrogénio e hélio, com 99,999% de pureza, e que foram fornecidos, respetivamente, por Arlíquido e Linde Sogás.

As amostras foram calcinadas em frações e determinaram-se as isotérmicas de todas as frações. Após verificar que, todas as calcinações de cada material eram perfeitamente reprodutíveis, as amostras resultantes foram misturadas e determinaram-se as isotérmicas de adsorção/desadsorção de nitrogénio a 77 K das misturas. No caso de SBA-15(B) a mistura das frações calcinadas foi caracterizada por adsorção de nitrogénio a 77 K usando somente o Autosorb iQ.

A preparação prévia da amostra a analisar é um passo indispensável para a obtenção das isotérmicas de nitrogénio a 77 K. Envolve desgaseificação e pesagens rigorosas de cerca de 0,05-0,1 g de amostra, antes e após desgaseificação. As amostras foram desgaseificadas durante um período de 8 horas à temperatura final de 453 K (amostras de sílica não funcionalizada) ou de 393 K (amostras após modificação com APTES), atingidas com uma velocidade de aquecimento de 1 K min⁻¹. A desgaseificação das amostras realizou-se nas unidades de desgaseificação do Autosorb iQ, equipado com sistema de vácuo que inclui bomba turbomolecular.

3.2.3. Análise elementar

A análise elementar foi realizada num analisador automático CHNS+O Elemental Analyser, da marca Eurovector modelo EuroEA 300 e controlado pelo programa Cadillac.

A análise elementar permite determinar o teor em oxigénio, carbono, nitrogénio, hidrogénio e enxofre presente na amostra que está a ser analisada, realizando oxidação das amostras colocadas no porta-amostras. Em cada série de análises é utilizado como reagente padrão a sulfanilamida (C₆H₈N₂O₂S).

3.2.4. Microscopia eletrónica

Analisaram-se amostras por microscopia eletrónica no MicroLab, Instituto Superior Técnico, tendo os ensaios sido realizados pela Eng.^a Isabel Nogueira.

As imagens de microscopia eletrónica de varrimento (scanning electron microscopy, SEM) foram obtidas num microscópio eletrónico da marca JEOL, modelo JSM 7001F, operado a 15 kV. As amostras foram colocadas sobre fita autocolante de carbono e recobertas com filme de crómio para as tornar condutoras.

As imagens de microscopia eletrónica de transmissão (transmission electron microscopy, TEM) foram obtidas num microscópio eletrónico da marca Hitachi, modelo H8100, com 200 kV. A suspensão de cada amostra em etanol foi colocada sobre grelha de cobre de 200 Mesh com filme de Formvar.

3.2.5. Análise termogravimétrica e captura de CO₂

A análise termogravimétrica e os estudos da captura de CO₂ foram realizados no equipamento da marca Perkin Elmer, modelo STA 6000, controlado pelo software PYRIS v.9.1. Para cada ensaio, pesou-se rigorosamente cerca de 10 mg do material em estudo e transferiu-se para o porta-amostra. Para a análise termogravimétrica utilizou-se um caudal de hélio de 20 mLmin⁻¹ e uma taxa de aquecimento de 20 Kmin⁻¹ na gama de temperatura de 323 K a 1073 K. No caso dos estudos da captura de CO₂ utilizou-se um caudal de gás de 100 mLmin⁻¹ e uma temperatura constante de 308 K. O gás utilizado foi hélio durante um tempo fixo de 5 min ou 20 min, conforme a amostra. Para iniciar a fase de adsorção, trocou-se o gás para CO₂. Ao fim de 5 ou 10 min iniciou-se a fase de desadsorção trocando o gás novamente para o hélio. Após um tempo fixo de 20 ou 30 min, conforme a amostra, realizou-se um segundo ciclo de adsorção-desadsorção.

4

Resultados e Discussão

4.1. Caracterização por difração de raios X

Todas as amostras calcinadas e não calcinadas dos materiais em estudo foram caracterizadas por difração de raios X.

Na figura 4.1. apresentam-se os difratogramas obtidos para as amostras não calcinadas e calcinadas de MCM-41. A partir de uma análise à figura, verifica-se que os difratogramas de raios X são característicos deste tipo de materiais e apresentam, de modo geral três picos bem definidos, sendo um pico mais intenso e dois picos de intensidade mais baixa para ângulos maiores, atribuídos aos planos (100), (110) e (200) [15,24]. É possível verificar a existência de mais um pico com intensidade mais fraca, correspondente aos planos (210) o que indica elevada regularidade.

Nas figuras 4.2. e 4.3. estão representados os difratogramas de raios X correspondentes, respetivamente, a SBA-15(A) e SBA-15(B) não calcinadas e calcinadas.

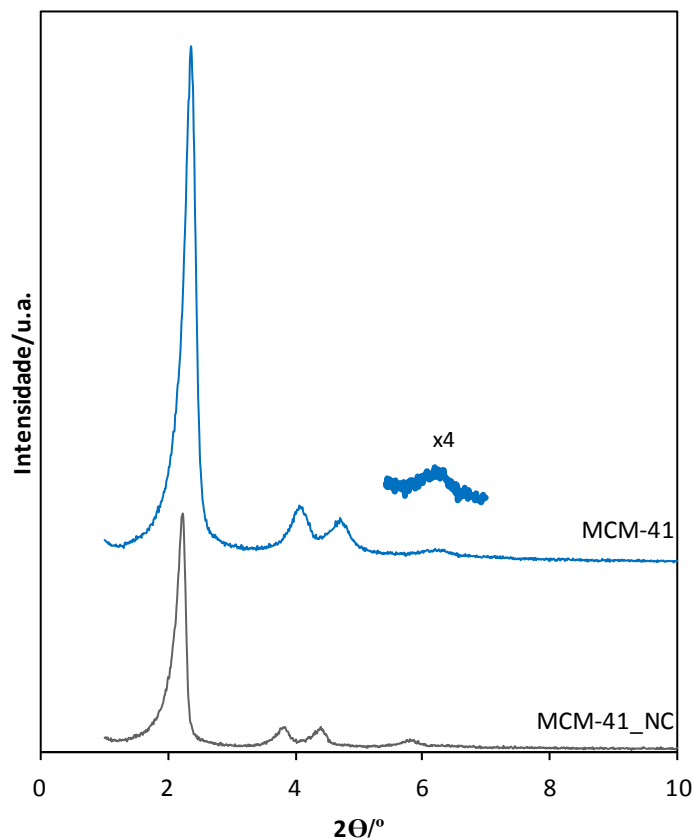


Figura 4.1. Difratogramas de raios X correspondentes a MCM-41 não calcinada (NC) e calcinada.

A partir de uma análise às figuras, observa-se que também se obtêm difratogramas com três picos correspondentes às reflexões dos planos (100), (110) e (200). Estas três reflexões, após calcinação, são resultado de um arranjo hexagonal dos poros, indexado ao grupo espacial $p6mm$ [25]. Tal como no MCM-41, estes materiais mesoporosos apresentam um pico intenso a baixos ângulos, referente aos planos (100) e indicativo da sua estrutura hexagonal. Constata-se elevada regularidade estrutural visto que é possível identificar mais dois picos, de intensidade mais baixa e menos definidos, que se encontram a ângulos superiores, referentes aos planos (110) e (200).

Depois da calcinação pode observar-se que a intensidade dos picos aumentou, tornando-se os picos a maiores ângulos mais intensos e mais bem definidos. Observam-se ainda mais dois picos correspondentes aos planos (210) e (300). A presença de cinco picos confirma a elevada regularidade do arranjo hexagonal dos poros. Houve um pequeno deslocamento dos valores de 2θ para valores superiores após a calcinação.

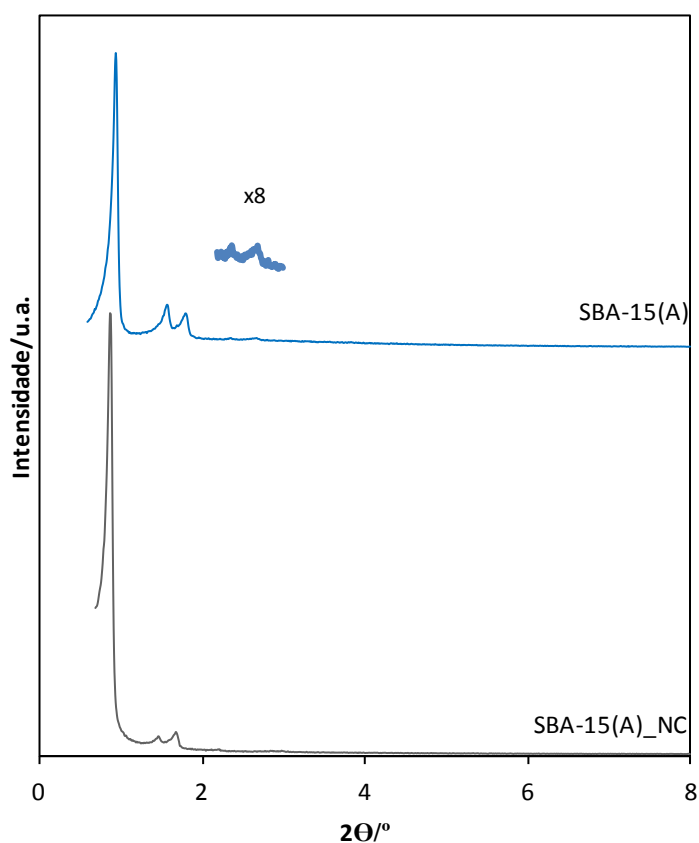


Figura 4.2. Difratogramas de raios X correspondentes a SBA-15(A) não calcinada (NC) e calcinada.

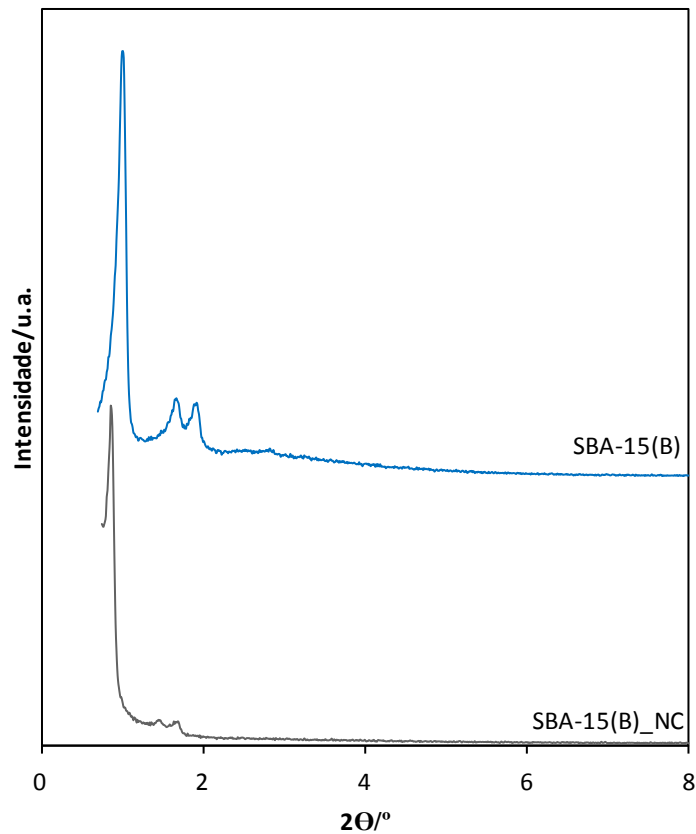


Figura 4.3. Difratogramas de raios X correspondentes a SBA-15(B) não calcinada (NC) e calcinada.

Para materiais mesoporosos como MCM-41 e SBA-15, cujos poros estão num arranjo hexagonal, a relação entre os parâmetros da célula unitária e os espaçamentos entre os planos, d_{hk} , é dada pela equação 2.2 apresentada na introdução.

Uma vez que nestes materiais se verificam apenas reflexões relativas a planos de índices de Miller ($hk0$), a partir dos valores dos espaçamentos interplanares, d_{hk0} , é possível determinar os parâmetros da célula unitária, a_0 , recorrendo à expressão 4.1:

$$\frac{1}{d_{hk0}^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a_0^2} \right) \quad (4.1)$$

Os valores de parâmetros médios da célula unitária são apresentados na tabela 4.1.

Como referido anteriormente os difratogramas das amostras de SBA-15(A) e SBA-15(B) apresentam pelo menos três picos, permitindo calcular a_0 a partir da expressão 4.1. Ao analisar a tabela 4.1 verifica-se que os valores de a_0 são muito maiores nas amostras de SBA-15 do que na amostra de MCM-41, o que é consistente com maior largura de poros e maior espessura das paredes.

Observando os resultados obtidos, na tabela 4.1, para as amostras calcinadas e não calcinadas verifica-se uma ligeira diminuição nas primeiras amostras referidas, pois ocorre a contração da estrutura, devido à remoção do agente estruturante por calcinação. Depois da remoção do agente estruturante, verifica-se um desvio dos picos para ângulos 2θ superiores, indicando que ocorreu uma contração da estrutura [24].

O valor de a_0 é mais elevado no caso do SBA-15(A) calcinado. A diferença entre os valores dos parâmetros da célula unitária entre o SBA-15(A) e SBA-15(B) calcinados devem-se às diferenças na preparação das amostras [46].

Os difratogramas das amostras de MCM-41_T e SBA-15(A)_T estão representados, respetivamente, nas figuras 4.4 e 4.5.

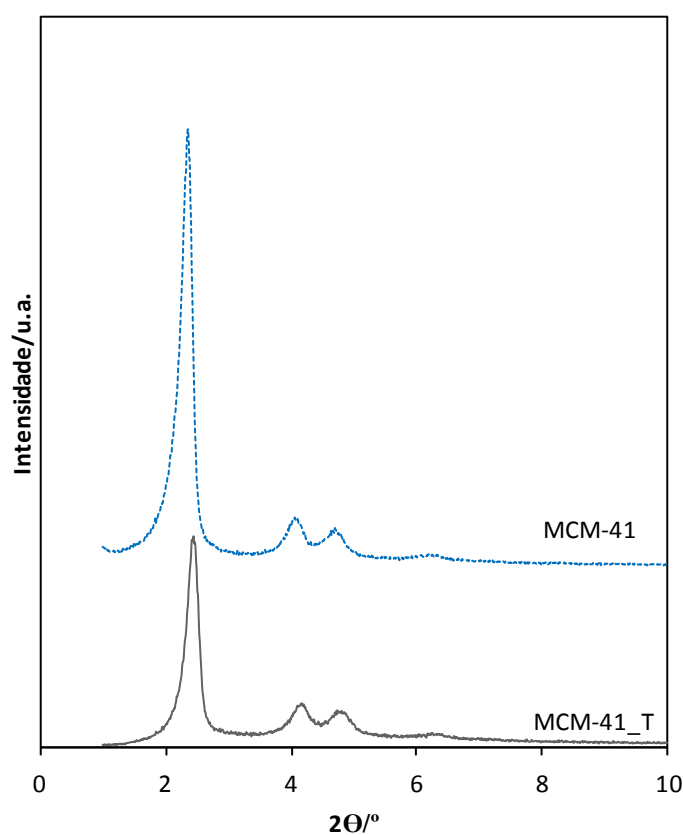


Figura 4.4. Difratogramas de raios X de MCM-41 e de MCM-41_T.

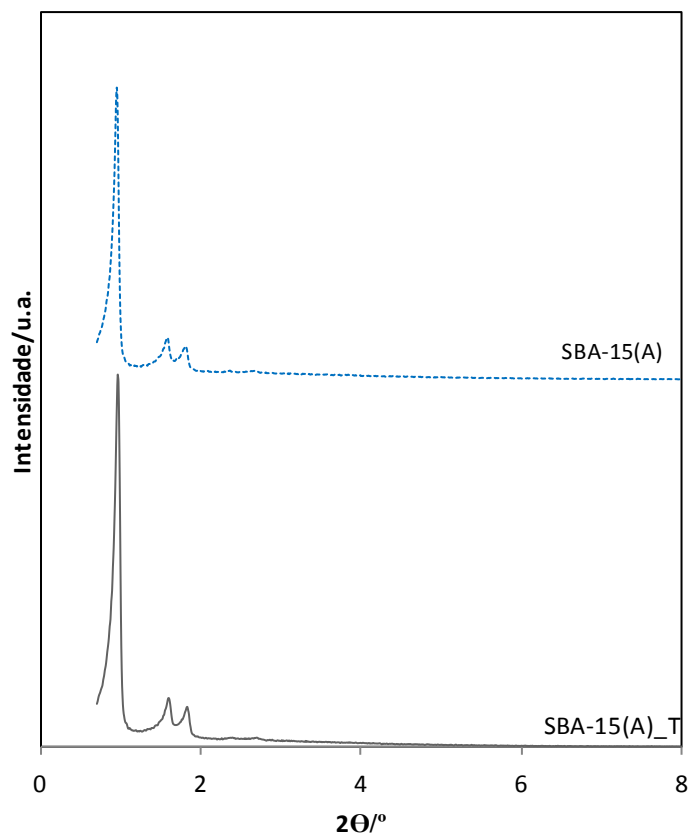


Figura 4.5. Difratogramas de raios X de SBA-15(A) e de SBA-15(A)_T.

Observa-se que no difratograma de raios X da amostra de MCM-41 após refluxo em tolueno o primeiro pico ficou menos intenso e que houve desvio dos picos para ângulos 2θ um pouco mais elevados.

Após a funcionalização com diferentes quantidades de APTES do material MCM-41, obtiveram-se os difratogramas apresentados na figura 4.6. Pela análise da figura constata-se que a funcionalização do material mesoporoso não destruiu a regularidade da estrutura mesoporosa ordenada, porque se continuaram a observar difratogramas representativos de sólidos com estrutura deste tipo de materiais [15,24,66]. Os materiais de MCM-41 funcionalizados usando APTES demonstram semelhanças mas algumas diferenças. Observa-se um ligeiro desvio na localização dos picos para valores de 2θ superiores das amostras funcionalizadas e uma menor definição dos picos. É notória a diminuição de intensidade dos picos ao aumentar a quantidade de APTES, especialmente na amostra de MCM-41_ap2. Efeitos análogos foram obtidos por Hamzah *et al.* [69].

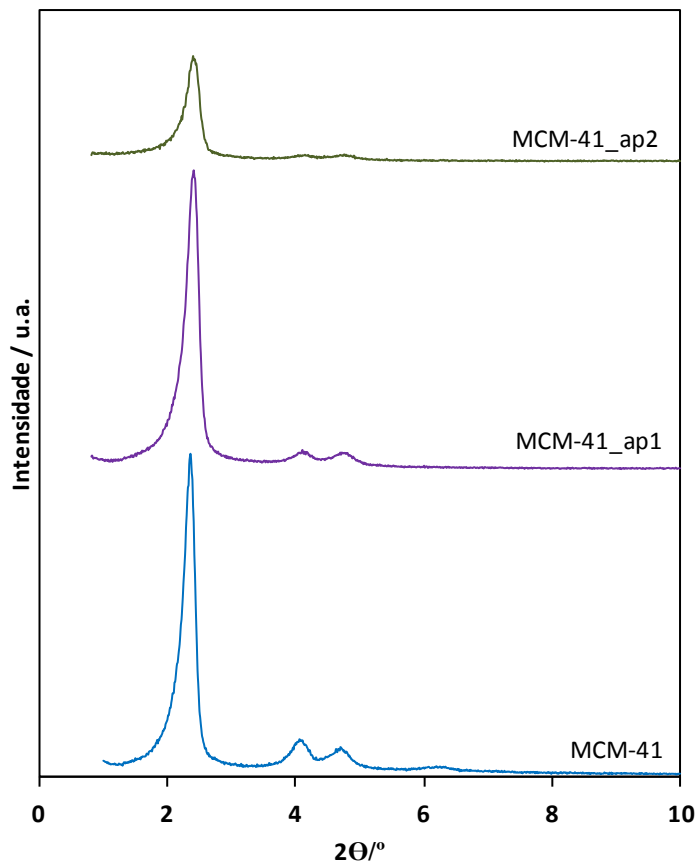


Figura 4.6. Difratogramas de raios X de MCM-41 antes e depois de funcionalizada usando APTES.

Conclui-se ao analisar os resultados da tabela 4.1, que após funcionalizar a amostra ocorre uma pequena diminuição dos valores de a_0 . Das amostras de MCM-41 funcionalizadas usando APTES, verifica-se que os valores de parâmetro da célula unitária de MCM-41_ap1 e de MCM-41_ap2 são semelhantes.

Obtiveram-se os difratogramas da figura 4.7, depois da funcionalização de SBA-15(A). No caso destes materiais também se constata que a regularidade da estrutura mesoporosa não é afetada pela modificação usando APTES. Os materiais funcionalizados desta sílica mesoporosa ordenada demonstram muitas semelhanças. No caso de SBA-15(A)_ap1 a intensidade dos picos não diminuiu com a funcionalização, mas entre os materiais funcionalizados verifica-se uma menor definição dos picos e uma diminuição da sua intensidade à medida que se aumenta a quantidade de APTES usada na modificação. Os valores de 2θ dos picos das amostras funcionalizadas praticamente coincidem.

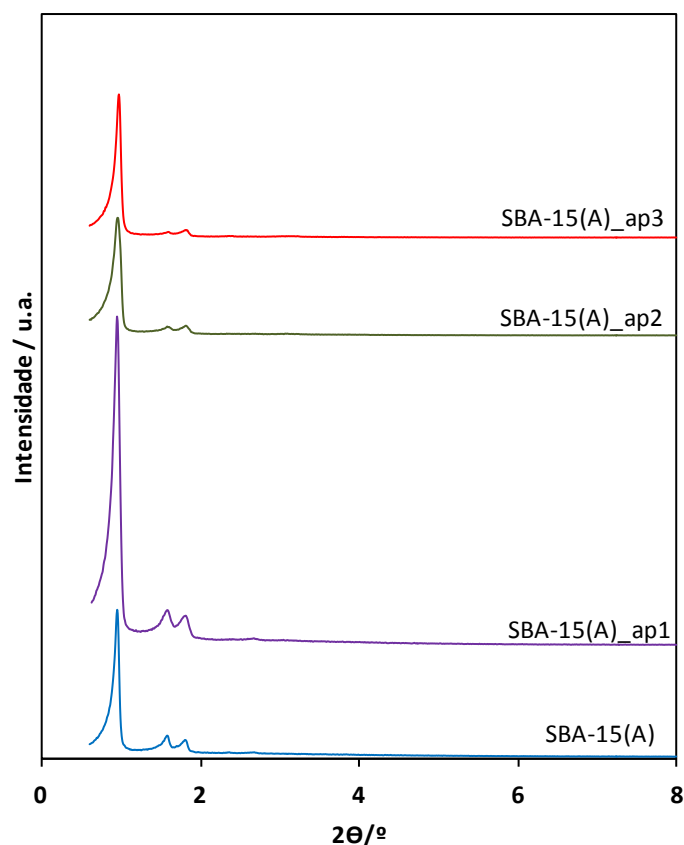


Figura 4.7. Difratogramas de raios X de SBA-15(A) antes e depois de funcionalizada usando APTES.

Obtiveram-se os difratogramas apresentados na figura 4.8, depois da funcionalização de SBA-15(B). Tal como na amostra de SBA-15(A) os picos de maior intensidade registaram-se na amostra de SBA-15(B)_ap1. Neste caso os picos são praticamente coincidentes com os da amostra não funcionalizada. Contudo, tal como se verificou com a amostra SBA-15(A), para as amostras SBA-15(B)_ap2 e SBA-15(B)_ap3 os valores de 2θ dos picos praticamente coincidem, sendo ligeiramente inferiores aos da amostra não funcionalizada.

Na generalidade, os valores de a_0 antes da funcionalização, presentes na tabela 4.1. são ligeiramente superiores aos das amostras funcionalizadas, o que significa que a modificação usando APTES pouco afetou o tamanho da célula unitária e pela observação dos difratogramas constata-se que a modificação usando APTES também pouco afetou a regularidade estrutural dos materiais. Todas as amostras modificadas usando diferentes quantidades de APTES apresentam um pico de difração intenso (100) e dois mais fracos. Contudo, em todas as amostras a intensidade dos picos diminui, à medida que se aumenta a quantidade de APTES.

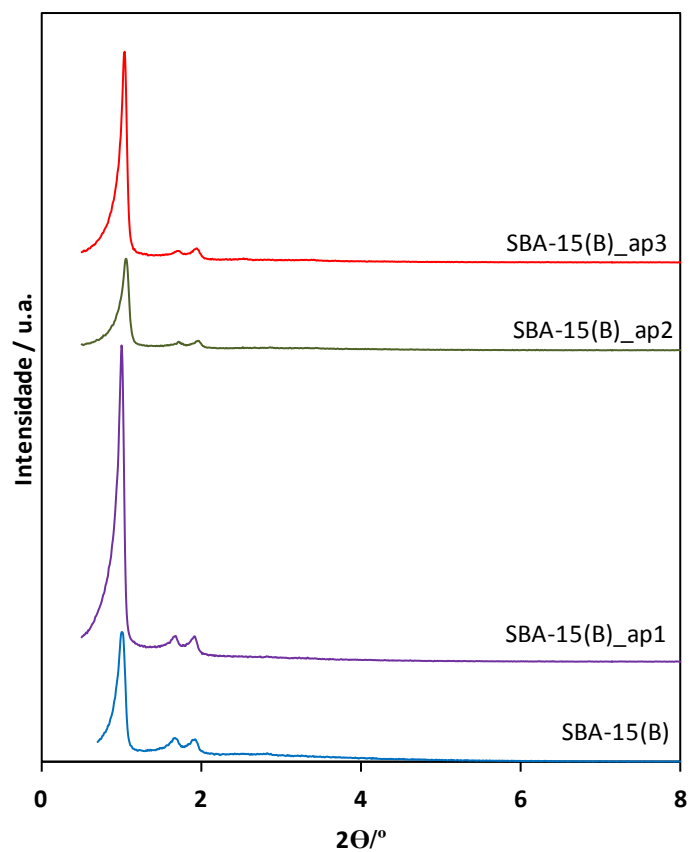


Figura 4.8. Difratogramas de raios X de SBA-15(B) antes e depois de funcionalizada usando APTES.

Verifica-se que em quase todos os materiais (com exceção de SBA-15(B)_ap1) os valores de parâmetro da célula unitária diminuem ligeiramente com o aumento da quantidade de APTES usada nos tratamentos, indicando que a modificação com grupos orgânicos pouco afeta a dimensão da célula unitária do correspondente material mesoporoso precursor.

Tabela 4.1. Valores médios dos parâmetros de célula médios para as várias amostras.

Material	a_0 / nm		
	MCM-41	SBA-15(A)	SBA-15(B)
Antes da calcinação	4,560	12,282	12,308
Após calcinação	4,336	11,276	10,576
T	4,217	11,098	-
ap1	4,288	11,156	10,634
ap2	4,283	11,133	10,261
ap3	-	11,101	10,330

4.2. Adsorção de nitrogénio a 77 K

4.2.1. Isotérmicas de adsorção do nitrogénio a 77 K

A adsorção de nitrogénio a 77 K foi realizada para todas as amostras. Na figura 4.9, apresentam-se as isotérmicas de adsorção de nitrogénio a 77 K da amostra de MCM-41, MCM-41_T e das amostras funcionalizadas com diferentes quantidades de APTES. Nas isotérmicas apresentadas os símbolos abertos representam a adsorção e os símbolos fechados a desadsorção.

Para demonstrar que as calcinações das quatro frações, realizadas para a obtenção de MCM-41, são perfeitamente reproduzíveis apresentam-se as isotérmicas no apêndice I.

As isotérmicas de adsorção do nitrogénio a 77 K das amostras de sílica são do tipo IV, de acordo com a classificação da IUPAC [21], que é indicativa de materiais que possuem mesoporos. Neste caso o aumento acentuado da quantidade adsorvida começa antes da pressão de saturação, o que significa que a condensação capilar ocorre no interior dos mesoporos, e a isotérmica tende para um patamar a altas pressões relativas.

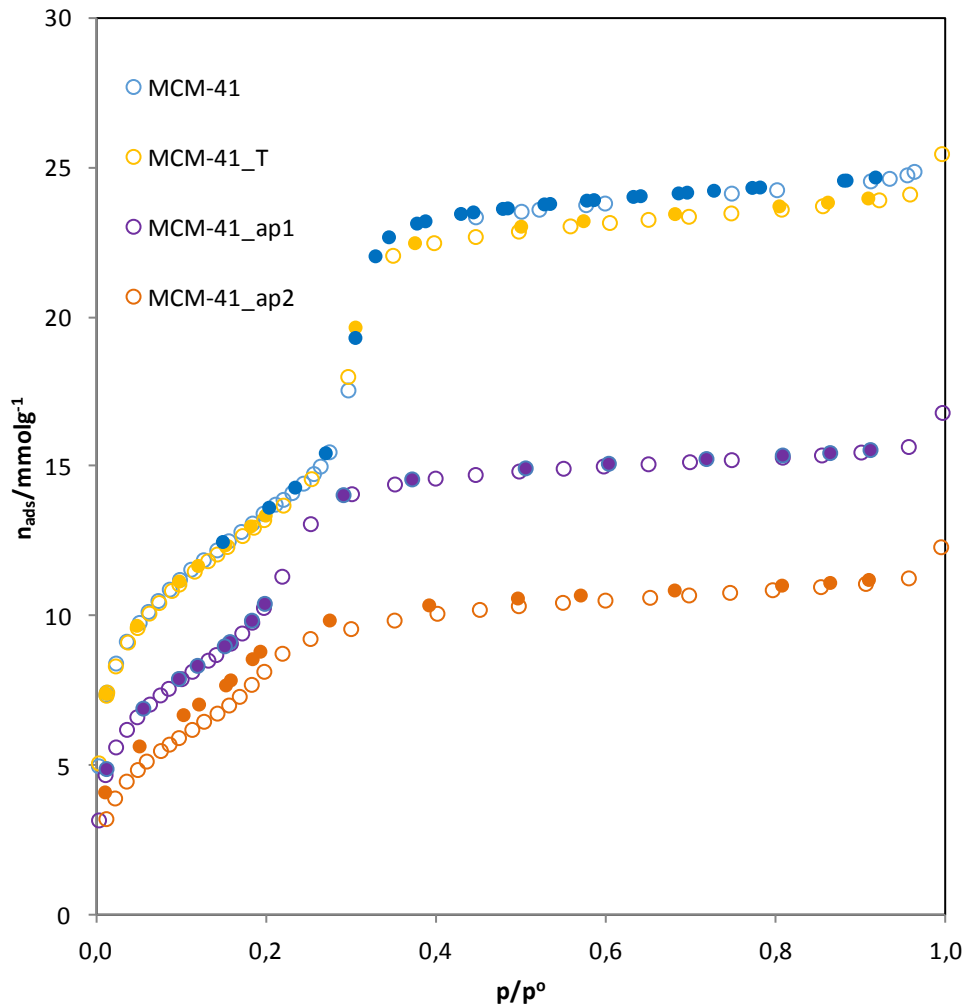


Figura 4.9. Isotérmicas de adsorção de nitrogénio a 77 K obtidas em amostras de MCM-41 antes e após funcionalização.

As isotérmicas de adsorção do MCM-41 são incluídas numa subclassificação, tipo IVc [56, 57], que têm a particularidade de serem reversíveis, sem apresentarem ciclo de histerese. As isotérmicas destes materiais mesoporosos apresentam um degrau a valores de pressão relativas inferiores a aproximadamente 0,4 e o qual corresponde ao aumento súbito da quantidade adsorvida numa gama estreita de p/p^0 . A uniformidade dos poros é tanto maior, quanto maior a verticalidade do degrau [15].

O valor de p/p^0 a que ocorre o degrau está relacionado com a dimensão dos poros, sendo tanto maior quanto maior for a largura do poro.

Nas amostras que não contêm APTES não se verifica histerese. Na amostra de MCM-41_ap1 também não é visível o aparecimento de histerese, no entanto na amostra de

MCM-41_ap2 onde a quantidade de APTES usada foi maior, constata-se que a isotérmica é irreversível, tanto a altas como a baixas pressões.

A amostra de MCM-41 apresenta uma maior capacidade de adsorção, seguida de MCM-41_T, o que permite concluir que as amostras não funcionalizadas têm uma maior capacidade de adsorção que as outras. A verticalidade do degrau também é mais bem definida nas amostras de MCM-41 e de MCM-41_T, indiciando uma maior uniformidade de tamanho de poros. Para além disso as isotérmicas de MCM-41 não funcionalizado apresentam degrau a valores de p/p^0 mais elevados, o que significa que os poros são mais largos, uma vez que ao modificar usando APTES as isotérmicas tendem para valores inferiores de p/p^0 , indiciando que depois da funcionalização a largura de poros diminui, quando se aumenta a quantidade de reagente orgânico.

As isotérmicas das amostras MCM-41_ap1 e MCM-41_ap2 não apresentam degraus acentuados e a isotérmica de MCM-41_ap2 ainda apresenta histerese a baixas pressões, não característico dos MCM-41, o que pode significar que os poros têm forma pouco regular, tamanho pouco uniformes e algumas constrições. O facto de não existir um degrau muito vertical nas isotérmicas das amostras funcionalizadas pode ser indicativo de uma larga distribuição de tamanho de poros. Uma vez que os poros não têm largura muito uniforme, a condensação capilar deve ocorrer nos poros a pressões relativas distintas.

Algumas isotérmicas das amostras funcionalizadas de MCM-41 apresentam um comportamento diferente da amostra de MCM-41 não funcionalizada, sendo estas variações reflexo das modificações com APTES.

Nas figuras 4.10, são apresentadas as isotérmicas de adsorção de nitrogénio determinadas nas amostras de SBA-15(A).

Para demonstrar que as calcinações das frações, realizadas para a obtenção de SBA-15(A), são perfeitamente reproduzíveis apresentam-se no apêndice I as isotérmicas.

As isotérmicas apresentadas são representativas de SBA-15, ou seja, são do tipo IV, de acordo com a classificação da IUPAC [56,57], características de materiais de tamanho uniforme de poro e estrutura regular.

As isotérmicas de adsorção do SBA-15 apresentam um degrau mais acentuado a valores de p/p_0 de aproximadamente 0,6, provando que este material mesoporoso tem um valor de tamanho de poro superior ao do MCM-41, tal como o esperado, o que está de acordo com os resultados da difração de raios X.

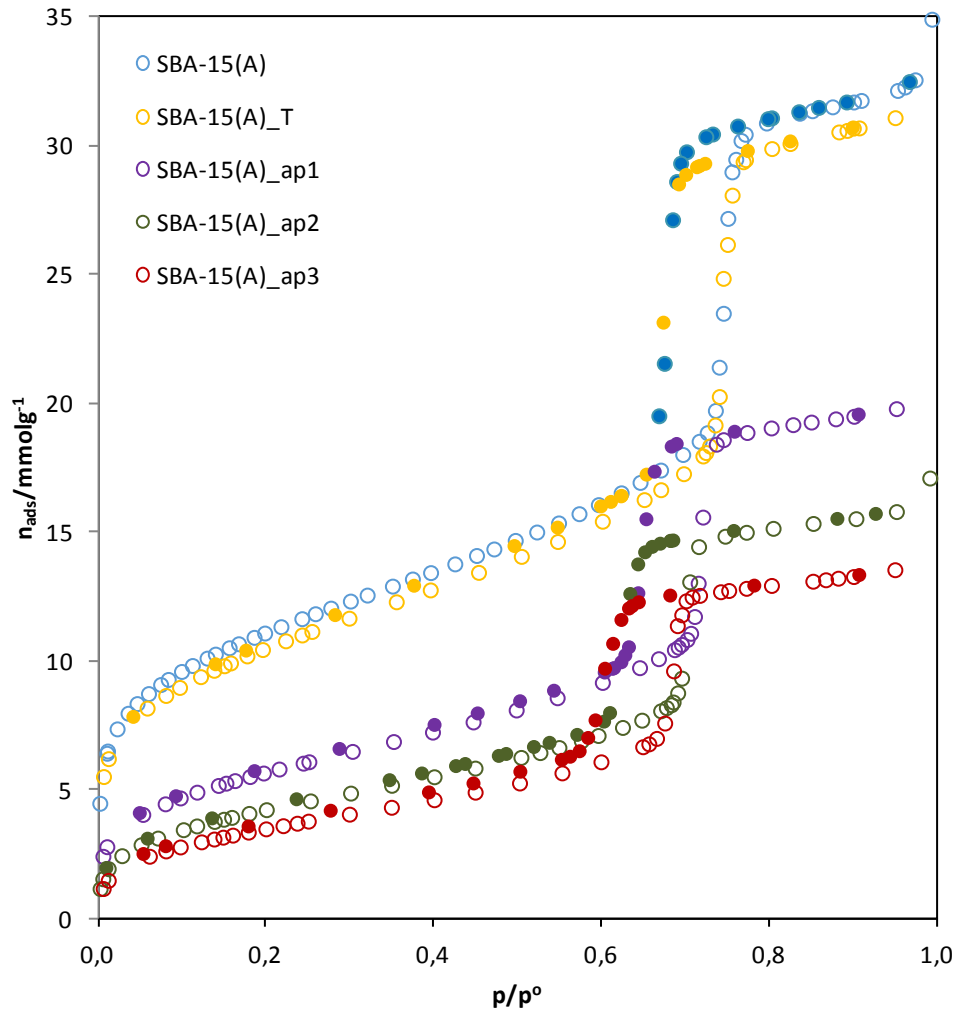


Figura 4.10. Isotérmicas de adsorção de nitrogénio a 77 K obtidas em amostras de SBA-15(A) antes e após funcionalização.

As isotérmicas são do tipo IVa e apresentam um ciclo de histerese H1. Este ciclo, normalmente associado a condensação capilar, apresenta-se relativamente estreito, com os ramos de adsorção e desadsorção praticamente paralelos, o que indicia a existência de mesoporos de largura uniforme regular.

A valores de p/p^0 elevados ocorre a adsorção em multicamada na superfície externa, com a formação de um patamar.

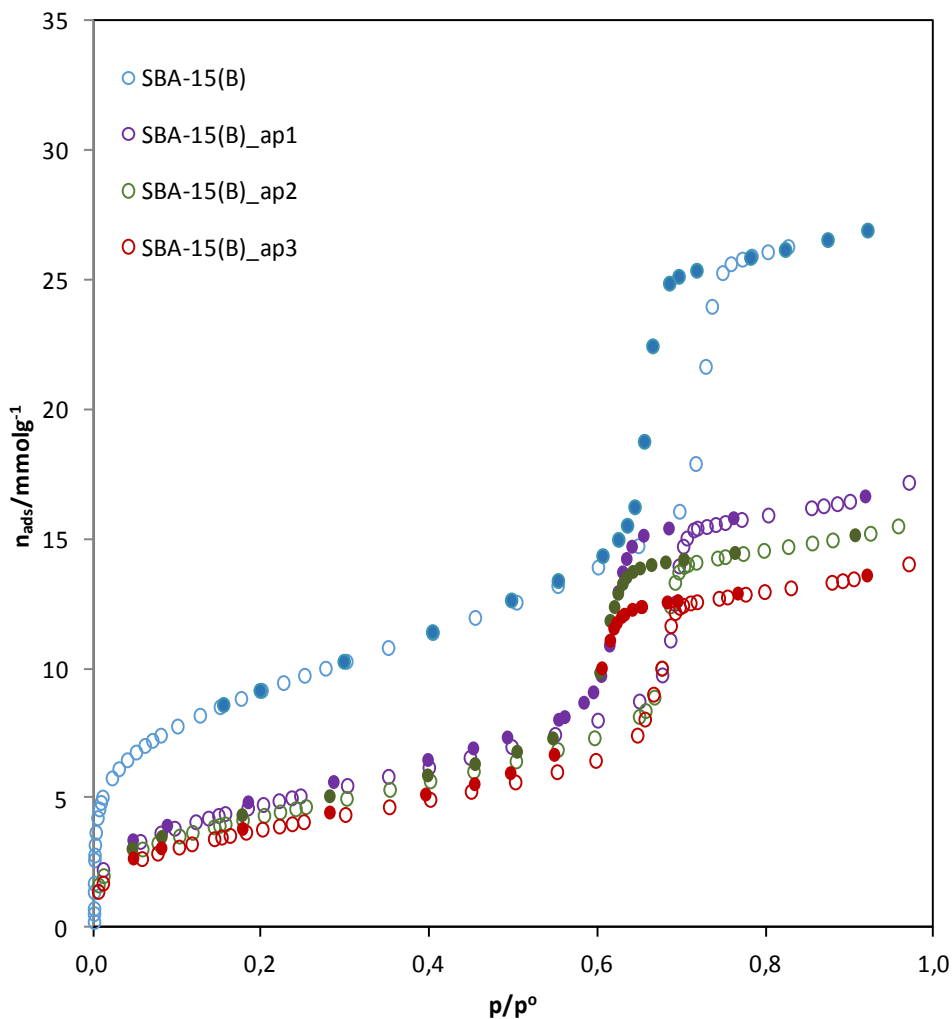


Figura 4.11. Isotérmicas de adsorção de nitrogénio a 77 K obtidas em amostras de SBA-15(B) antes e após funcionalização.

Ao analisar as isotérmicas constata-se que o SBA-15(A) calcinado apresenta uma maior quantidade de nitrogénio adsorvido, seguido do SBA-15(A)_T, o que permite concluir que as amostras que não foram modificadas usando APTES têm uma maior capacidade de adsorção que as outras. Estas isotérmicas apresentam degrau a valores de p/p^0 mais elevados, o que significa que os poros são mais largos. Tal como nas amostras de MCM-41, ao funcionalizar a amostra e ao aumentar a quantidade de APTES, a largura de poro diminui.

Das amostras funcionalizadas, aquela que tem uma maior quantidade de gás adsorvida por g de adsorvente é o SBA-15(A)_ap1, podendo concluir-se que quanto menor a quantidade de APTES usada, maior a capacidade de adsorção.

Os resultados obtidos estão em conformidade com a difração de raios X.

Nas figuras 4.11, são apresentadas as isotérmicas de adsorção de nitrogénio a 77 K determinadas nas amostras de SBA-15(B).

Tal como nas outras amostras verifica-se que ao funcionalizar a amostra há uma diminuição significativa da quantidade adsorvida de nitrogénio por g de adsorvente.

A verticalidade do degrau diminui ligeiramente à medida que aumenta a quantidade de APTES, revelando um tamanho de poros menos uniforme que a amostra não funcionalizada.

Ao comparar os valores de p/p^0 das amostras de SBA-15(B) salienta-se que estes são idênticos após a funcionalização mesmo aumentando a quantidade de APTES. O mesmo não se passa com o SBA-15(A), onde houve uma diminuição de valores de p/p^0 . Tal facto pode ser explicado pelos diferentes parâmetros de síntese usados para preparar as amostras de SBA-15.

4.2.2. Determinação de áreas superficiais e volumes porosos

As isotérmicas de adsorção foram analisadas recorrendo aos métodos BET e α_s , apresentando-se as correspondentes representações nas figuras 4.12 a 4.24.

Recorrendo ao método BET, pela escolha da zona linear numa gama de pressões relativas baixas, calcularam-se os valores de área total, $A(\text{BET})$, assumindo que a área efetiva de uma molécula de nitrogénio é $0,162 \text{ nm}^2$ e o valor de $C(\text{BET})$, apresentando-se os valores na tabela 4.2.

As representações α_s apresentam geralmente duas regiões lineares, uma a pressões relativas baixas e outra a pressões relativas mais elevadas. A partir da ordenada na origem obtém-se o volume de poros, que pode ser calculado recorrendo à equação 2.10 apresentada na introdução. Calculou-se a área do sólido, A_s , correspondente à área dos mesoporos e área externa a partir do declive, aplicando a equação 2.9 apresentada na introdução. Da segunda região, a altas pressões, foi possível obter a área externa, A_{ext} .

A primeira zona linear a baixas pressões deverá passar na origem, caso se verifique inexistência de ultramicroporos, como é o caso, por exemplo, do MCM-41. Neste caso o volume total de poros irá corresponder ao volume de mesoporos.

Nas amostras de SBA-15(A) e após refluxo com tolueno, a representação α_s a baixas pressões relativas não passa pela origem, indicando a existência de microporos. Verifica-se que

para as amostras funcionalizadas as retas passam pela origem, indiciando a não existência de ultramicroporos.

Para a representação α_s é necessário o recurso a uma isotérmica padrão, obtida num material de referência não poroso e quimicamente semelhante ao material em estudo. Neste caso utilizou-se uma curva de referência [19,20] obtida em sílica hidroxilada não porosa para a qual $\frac{A_{ref}}{n_{ref}(0,4)} = 64,50 \text{ m}^2 \text{ mmol}^{-1}$. A densidade considerada para o nitrogénio a 77 K é $0,808 \text{ g cm}^{-3}$.

Os resultados da análise quantitativa das representações α_s das isotérmicas de adsorção são apresentados na tabela 4.2.

Analisando as isotérmicas e os resultados presentes na tabela 4.2. verifica-se uma maior quantidade adsorvida de nitrogénio nas amostras não funcionalizadas, assim como uma maior área superficial dessas amostras.

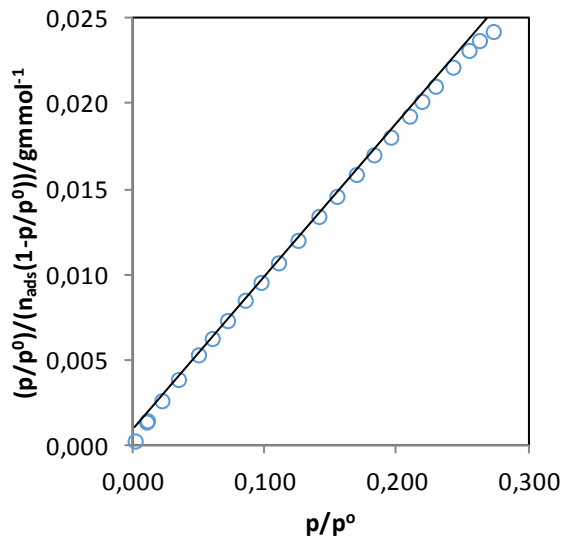
Observa-se boa concordância entre os valores de $A(\text{BET})$ e A_s nas amostras sem ultramicroporos especialmente nas amostras de MCM-41 não funcionalizadas.

Os valores $C(\text{BET})$ obtidos para as amostras não funcionalizadas estão dentro dos valores esperados em materiais de sílica [20]. Os valores um pouco mais elevados de $C(\text{BET})$ obtidos para as amostras de SBA-15(A) e (B) são consistentes com a presença de ultramicroporos. O $C(\text{BET})$ é um parâmetro que está relacionado com a energia de adsorção na primeira camada e a obtenção de valores elevados é um indicador da presença de ultramicroporosidade. Salienta-se a diminuição dos valores de $C(\text{BET})$ para as amostras funcionalizadas de SBA-15, que seria de esperar uma vez que não têm ultramicroporos.

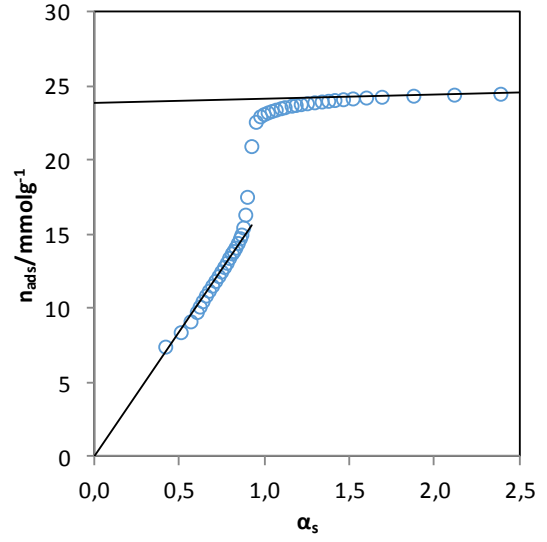
Como se pode verificar, os valores obtidos estão de acordo com a análise qualitativa das isotérmicas. Pode verificar-se que os materiais não funcionalizados apresentam áreas superficiais específicas elevadas.

Os valores inferiores das áreas específicas dos materiais mesoporosos funcionalizados devem-se à introdução de $\equiv\text{Si-AP}$ nesses materiais, resultante da reação de APTES com a superfície de sílica. Quanto maior a quantidade de APTES utilizada no procedimento de modificação menor é a área superficial específica.

A análise das representações α_s de SBA-15(A) e SBA-15(A)_T permite constatar a existência de ultramicroporosidade, uma vez que para valores de pressão relativa baixa, cada representação α_s exibe uma região linear que não pode ser extrapolada para a origem. Para além disso o valor de C é mais elevado do que nas outras.

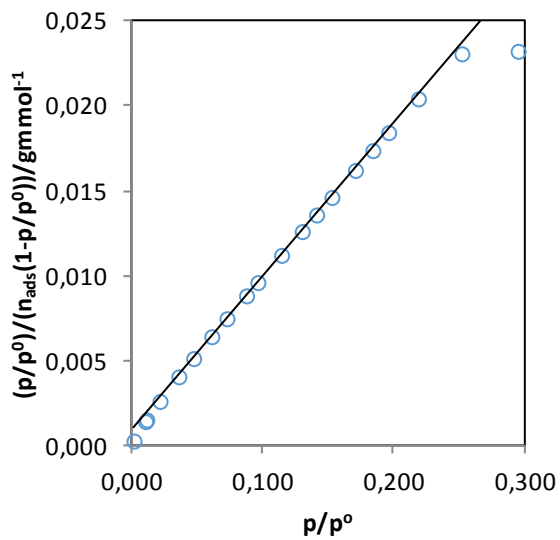


(a)

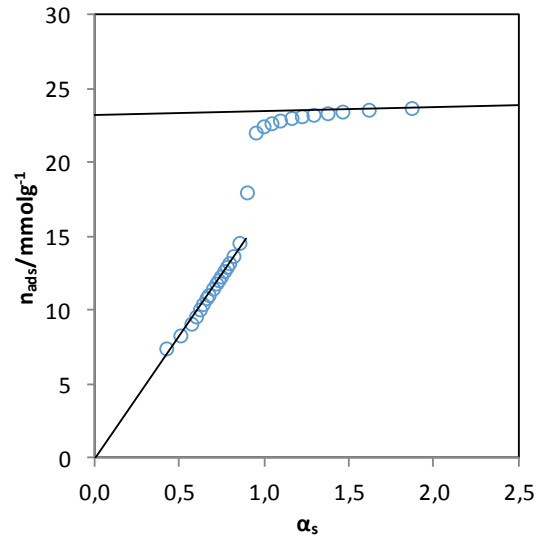


(b)

Figura 4.12. Representações (a) BET e (b) α_s da isotérmica de adsorção de nitrogénio determinada, a 77 K, em MCM-41.

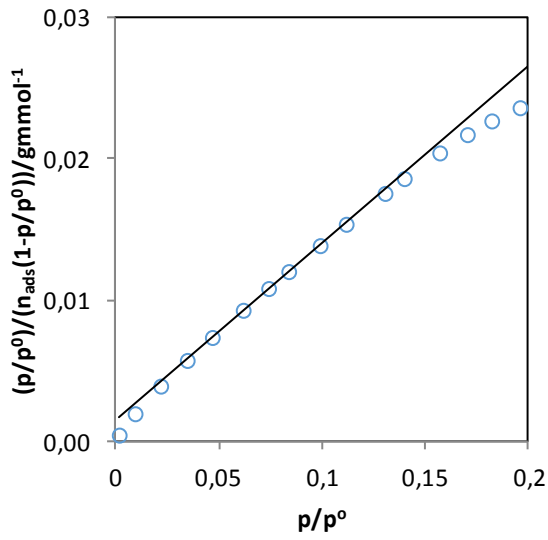


(a)

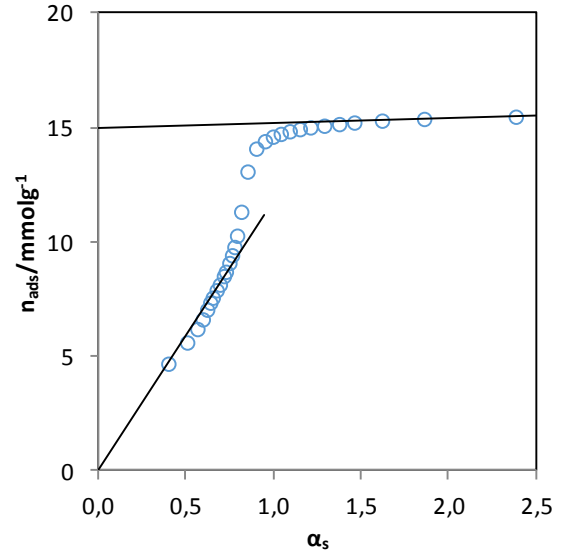


(b)

Figura 4.13. Representações (a) BET e (b) α_s da isotérmica de adsorção de nitrogénio determinada, a 77 K, em MCM-41_T.

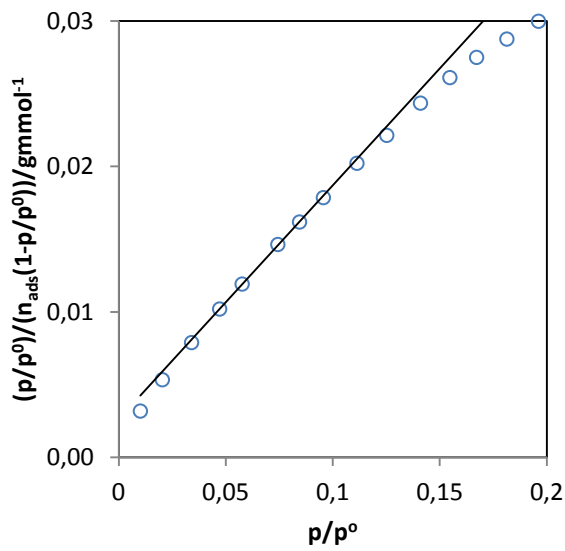


(a)

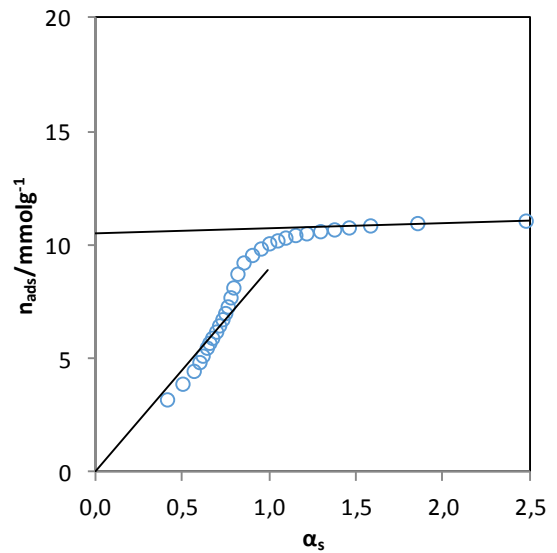


(b)

Figura 4.14. Representações (a) BET e (b) α_s da isotérmica de adsorção de nitrogénio determinada, a 77 K, em MCM-41_ap1.



(a)



(b)

Figura 4.15. Representações (a) BET e (b) α_s da isotérmica de adsorção de nitrogénio determinada, a 77 K, em MCM-41_ap2.

De todas as amostras a que possui maior capacidade de adsorção é SBA-15(A), seguido de SBA-15(B) e por último de MCM-41. A mesma relação também se verifica para o tamanho de poro. Os resultados estão de acordo com a difração de raios X.

Em relação aos resultados da análise elemental observou-se a presença de nitrogénio nas amostras funcionalizadas, evidenciando que o método utilizado para a funcionalização usando APTES foi eficiente.

Embora com a funcionalização se verifique uma diminuição no volume de poros, e nas isotérmicas a verticalidade do degrau diminua, os materiais modificados com o reagente orgânico, tal como obteve Hiroyoshi [31], ainda apresentaram áreas superficiais e volumes de poros relativamente altas, o que implica que a estrutura mesoporosa uniforme seja mantida depois da modificação.

Em todos os materiais funcionalizados pode verificar-se uma diminuição dos volumes de poros, com áreas superficiais específicas cada vez mais baixas, o que se deve à introdução de $\equiv\text{Si-AP}$ nesses materiais, resultante da reação de APTES com a superfície de sílica.

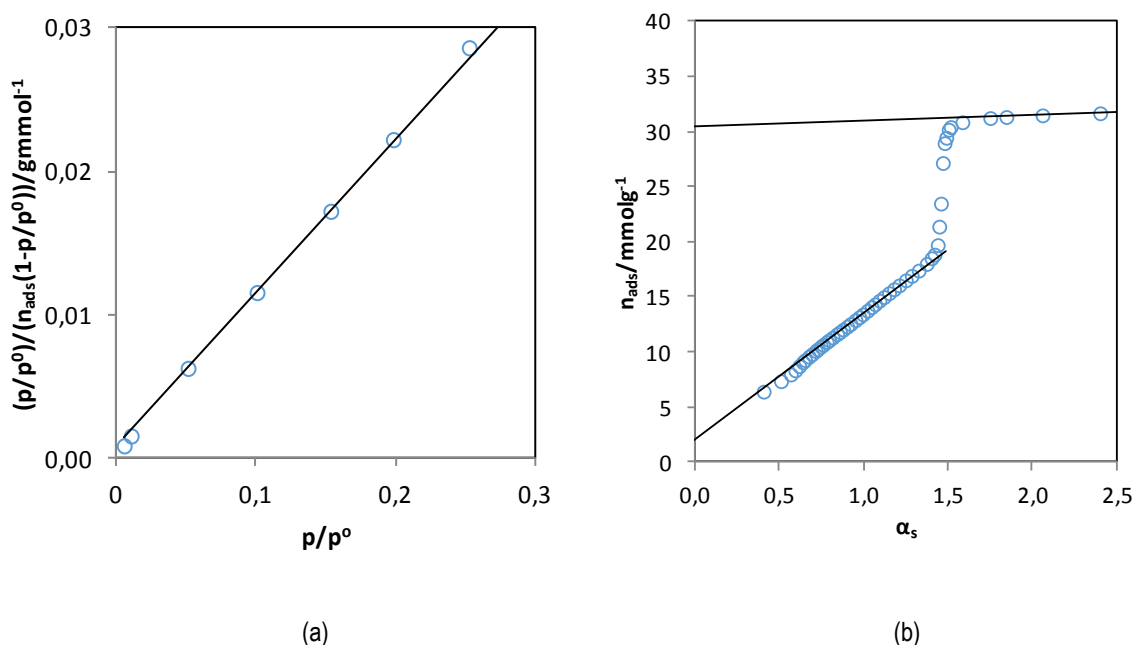


Figura 4.16. Representações (a) BET e (b) α_s da isotérmica de adsorção de nitrogénio determinada, a 77 K, em SBA-15(A).

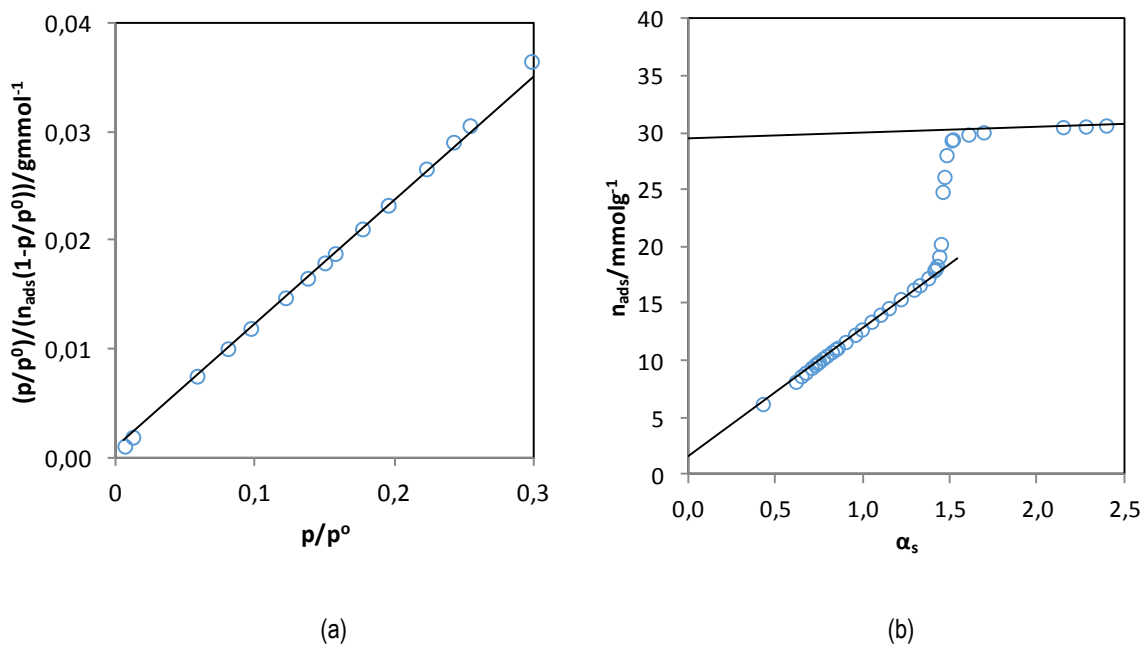


Figura 4.17. Representações (a) BET e (b) α_s da isotérmica de adsorção de nitrogénio determinada, a 77 K, em SBA-15(A)_T.

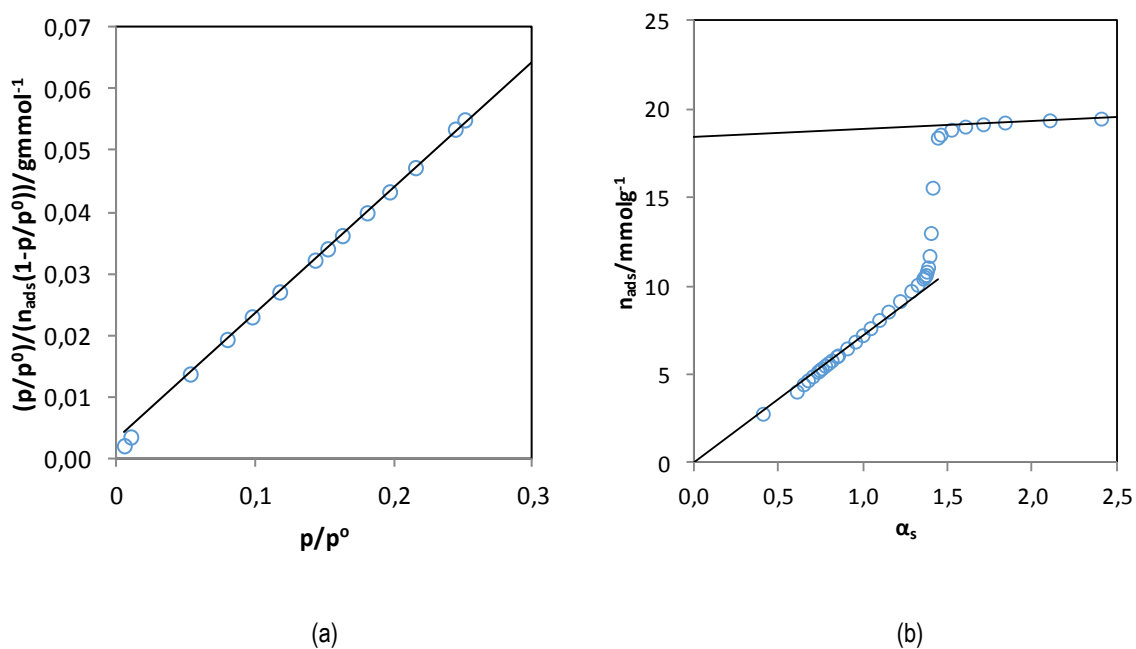
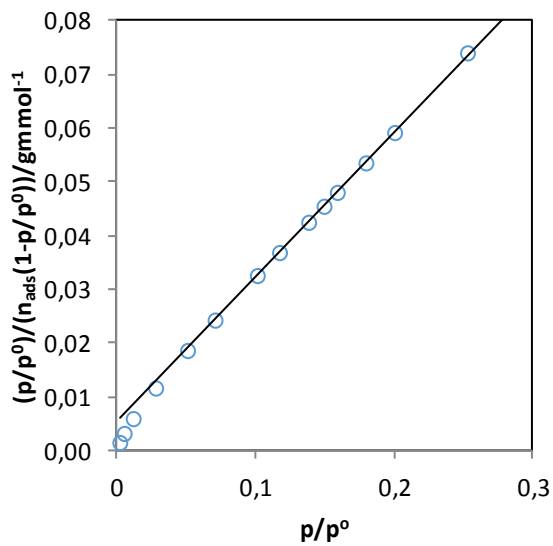
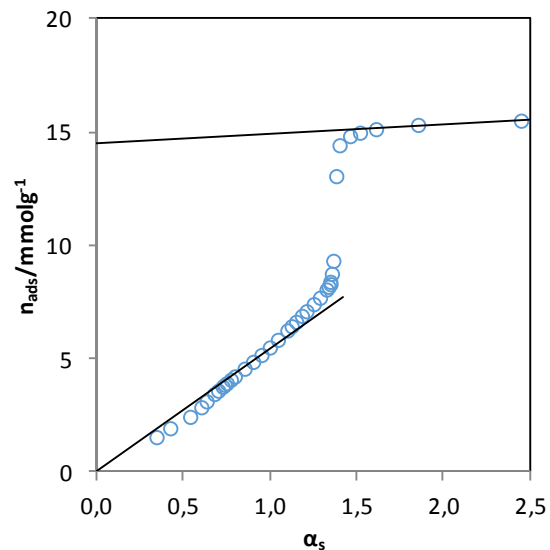


Figura 4.18. Representações (a) BET e (b) α_s da isotérmica de adsorção de nitrogénio determinada, a 77 K, em SBA-15(A)_ap1.

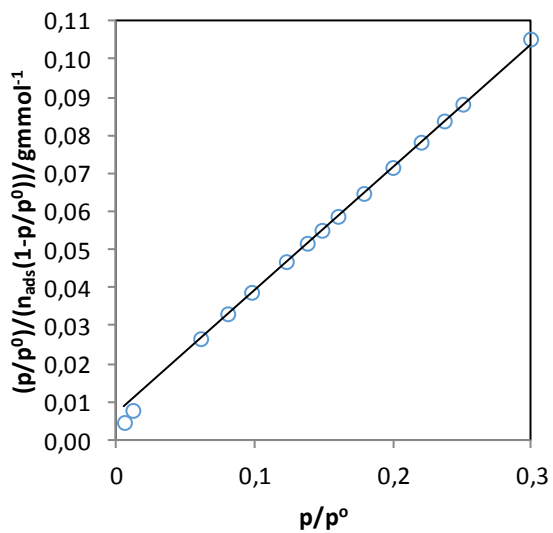


(a)

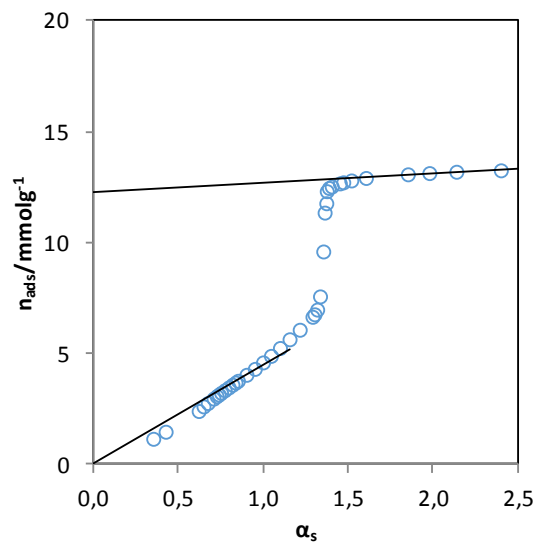


(b)

Figura 4.19. Representações (a) BET e (b) α_s da isotérmica de adsorção de nitrogénio determinada, a 77 K, em SBA-15(A)_ap2.



(a)



(b)

Figura 4.20. Representações (a) BET e (b) α_s da isotérmica de adsorção de nitrogénio determinada, a 77 K, em SBA-15(A)_ap3.

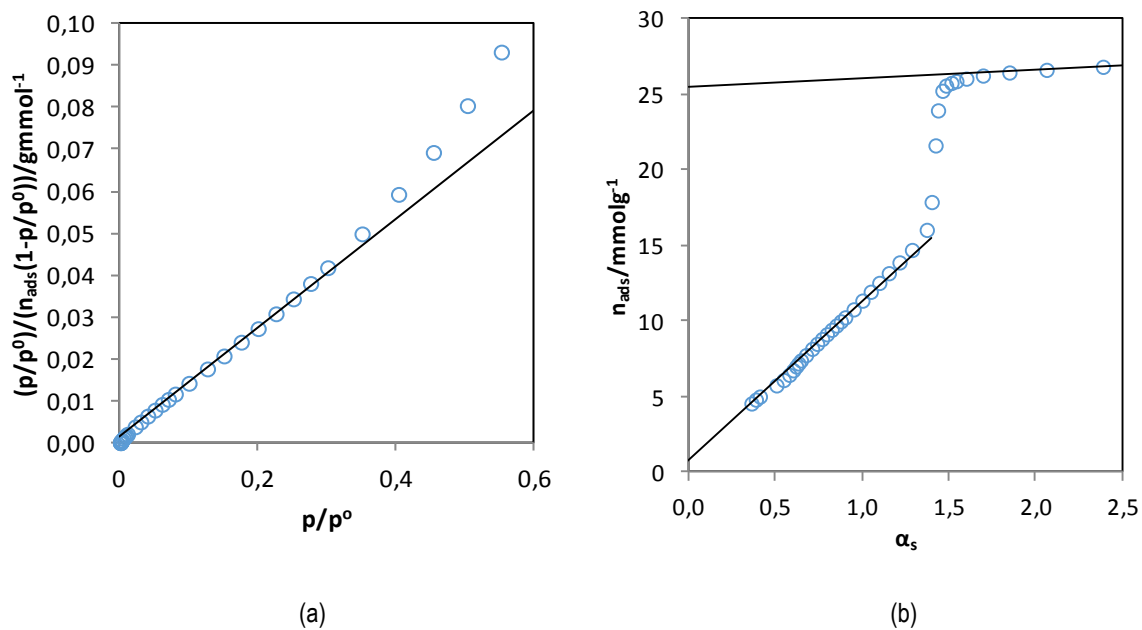


Figura 4.21. Representações (a) BET e (b) α_s da isotérmica de adsorção de nitrogênio determinada, a 77 K, em SBA-15(B).

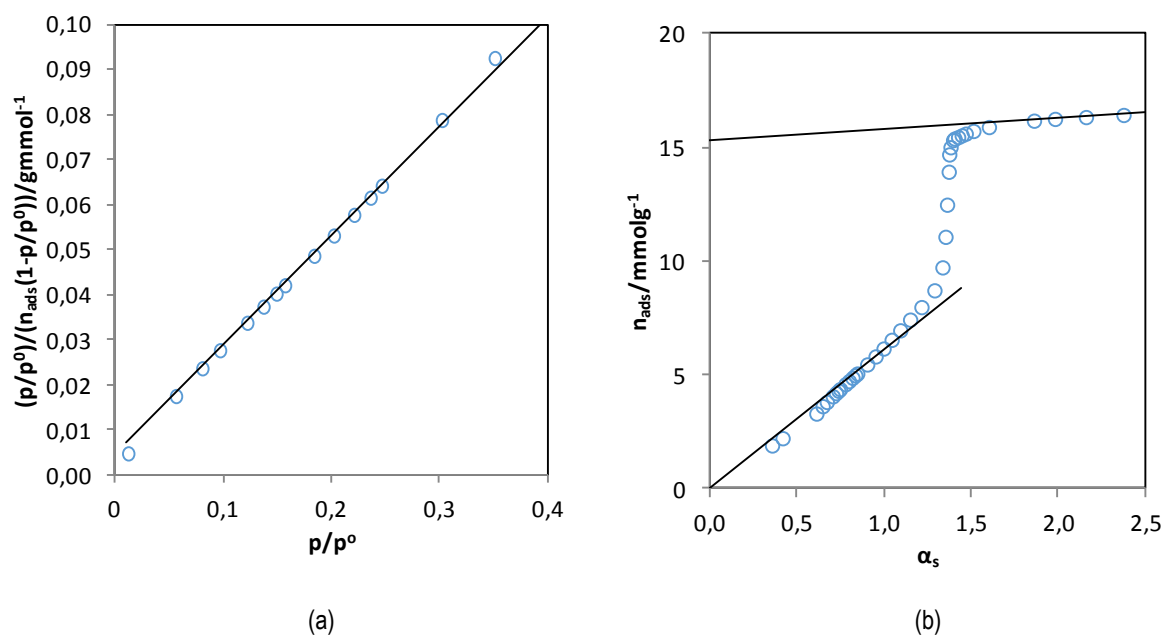
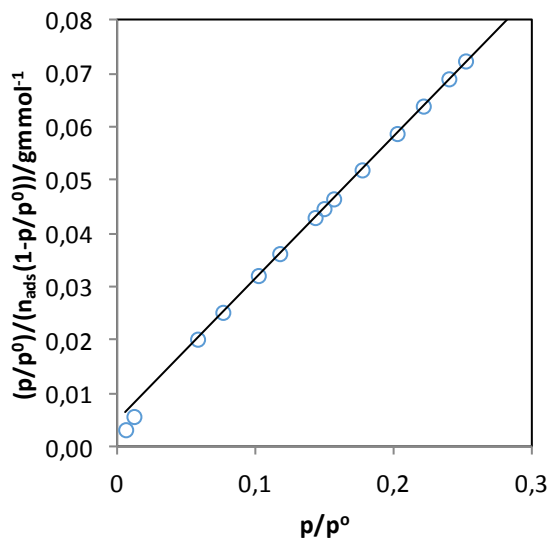
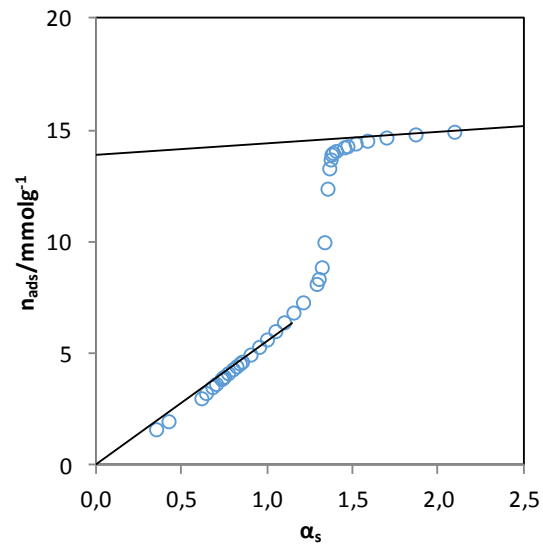


Figura 4.22. Representações (a) BET e (b) α_s da isotérmica de adsorção de nitrogênio determinada, a 77 K, em SBA-15(B)_ap1.

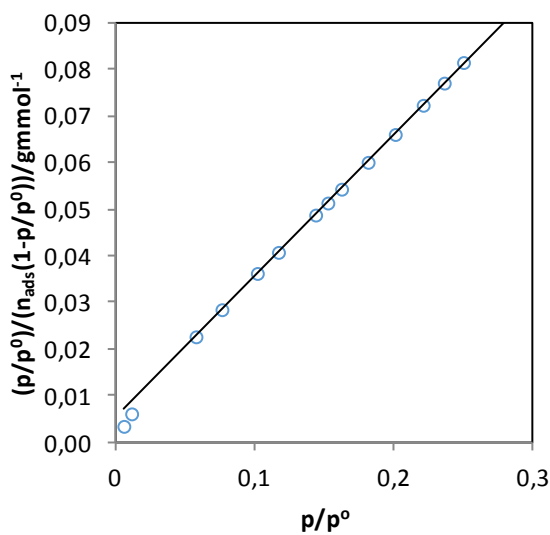


(a)

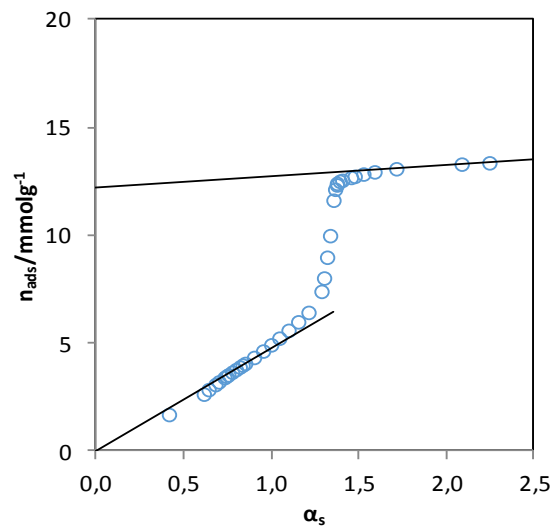


(b)

Figura 4.23. Representações (a) BET e (b) α_s da isotérmica de adsorção de nitrogénio determinada, a 77 K, em SBA-15(B)_ap2.



(a)



(b)

Figura 4.24. Representações (a) BET e (b) α_s da isotérmica de adsorção de nitrogénio determinada, a 77 K, em SBA-15(B)_ap3.

Tabela 4.2. Resultados de aplicação dos métodos BET, α_S e NLDFT às isotérmicas de adsorção de nitrogénio a 77 K, e do teor em nitrogénio nos materiais mesoporosos ordenados.

Material	A(BET)	C(BET)	A_s	V_{mic}	A_{ext}	V_p	D_p	n (N)
	($m^2 g^{-1}$)		($m^2 g^{-1}$)	($cm^3 g^{-1}$)	($m^2 g^{-1}$)	($cm^3 g^{-1}$)	(nm)	($mmol g^{-1}$)
MCM-41	1080	99	1082	0	16	0,83	3,775	0
MCM-41_T	1068	101	1068	0	16	0,81	3,775	0
MCM-41_ap1	764	84	761	0	14	0,52	3,179	1,197
MCM-41_ap2	598	63	574	0	14	0,37	3,060	2,319
SBA-15(A)	902	128	744	0,07	32	1,06	7,867	n. d.
SBA-15(A)_T	852	120	720	0,06	29	1,02	7,867	n. d.
SBA-15(A)_ap1	470	68	463	0	28	0,64	7,310	1,810
SBA-15(A)_ap2	355	51	348	0	27	0,50	7,032	2,658
SBA-15(A)_ap3	295	46	289	0	27	0,43	6,794	2,777
SBA-15(B)	740	107	681	0,03	35	0,88	7,588	n. d.
SBA-15(B)_ap1	395	56	392	0	31	0,53	6,794	1,783
SBA-15(B)_ap2	360	53	355	0	33	0,48	6,794	1,976
SBA-15(B)_ap3	316	54	309	0	34	0,42	6,794	2,109

4.3. Determinação de largura de poros

A determinação do diâmetro dos poros fez-se a partir do método NLDFT. Ao aplicar este método nos programas de análise de dados dos aparelhos, obtiveram-se as curvas de distribuição, representadas na forma dV/dD_p em função de diâmetro de poros, nas figuras 4.25, 4.26 e 4.27 para as amostras dos materiais MCM-41, SBA-15(A) e SBA-15(B), respectivamente.

Pode-se observar nas figuras que, em todos os materiais não funcionalizados há uma estreita distribuição de tamanho de poros, sugerindo que a largura dos mesoporos é uniforme. Esta distribuição de tamanho de poros torna-se menos estreita, à medida que se aumenta a quantidade de APTES usada no tratamento de modificação. O material mesoporoso que tem uma distribuição mais estreita de tamanho de poros é o MCM-41, no entanto quando é funcionalizado é o que apresenta uma distribuição de tamanho de poros mais larga. Os materiais do tipo SBA-15 também demonstram um alargamento da distribuição de tamanho de poros quando funcionalizado, mas não apresenta uma discrepância tão grande como os materiais do tipo MCM-41 funcionalizados e não funcionalizados.

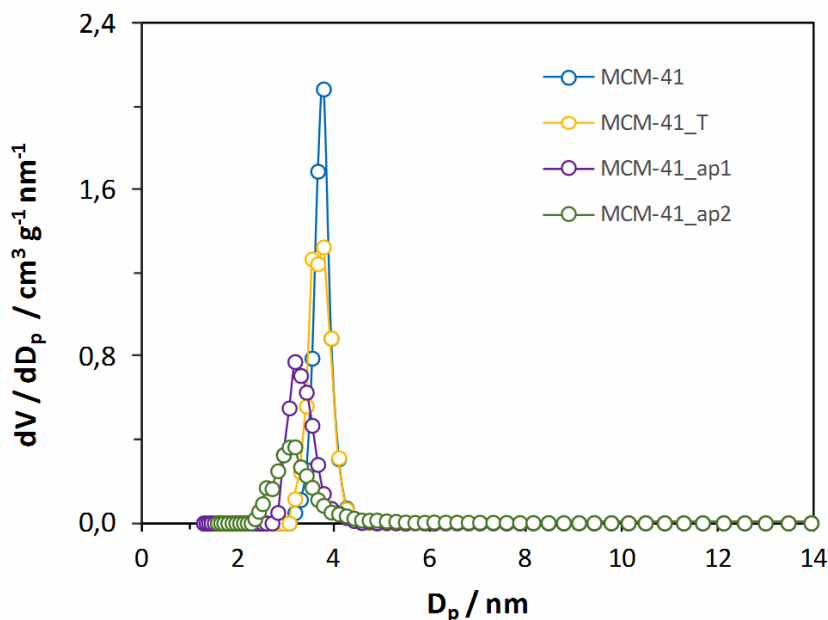


Figura 4.25. Curvas de distribuição de tamanho de poro dos materiais do tipo MCM-41, calculadas por NLDFT.

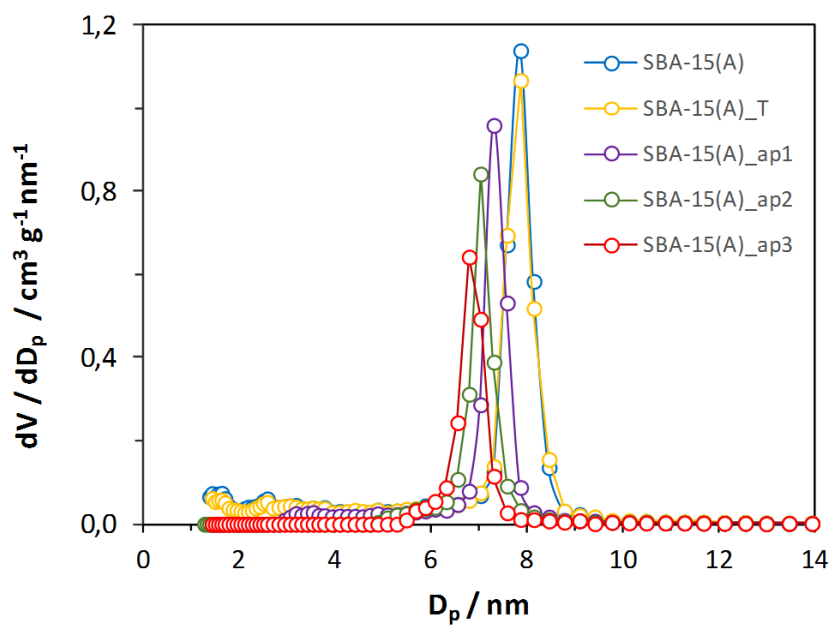


Figura 4.26. Curvas de distribuição de tamanho de poro dos materiais do tipo SBA-15(A), calculadas por NLDFT.

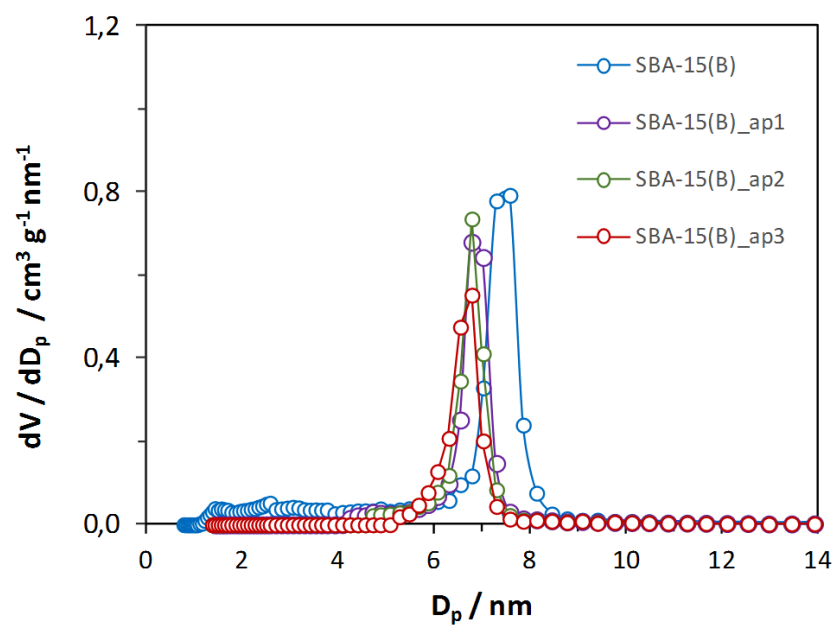


Figura 4.27. Curvas de distribuição de tamanho de poro dos materiais do tipo SBA-15(B), calculadas por NLDFT.

Estes resultados estão de acordo com os obtidos na determinação das isotérmicas, onde se verificava que os materiais funcionalizados não apresentam um degrau vertical, inclusive o material MCM-41_ap2 apresenta uma isotérmica com histerese a baixos valores de p/p^0 . Portanto os materiais do tipo MCM-41 funcionalizados são aqueles que apresentam diâmetro de poros menos uniforme.

Pela análise das figuras constata-se que o tamanho de poros é maior nos materiais do tipo SBA-15 do que nos MCM-41, verificando-se um deslocamento do pico para valores de D_p maiores.

Pela observação das figuras é notório que ocorre uma diminuição do valor máximo de dV/dD_p com a funcionalização dos materiais. Esta diminuição é mais acentuada para os materiais do tipo MCM-41. Para todas as amostras os valores do valor máximo de dV/dD_p são mais elevados na amostra calcinada do que na correspondente amostra após refluxo em tolueno. Quanto maior a quantidade de APTES usada na funcionalização, maior é o decréscimo de dV/dD_p .

Ao analisar a tabela 4.2, verifica-se que, em todas as amostras analisadas, os materiais não funcionalizados e as amostras correspondentes aos ensaios em branco após refluxo em tolueno apresentam o mesmo valor de D_p , mas ao funcionalizar o tamanho de poro diminuiu, o que se deve à introdução de $\equiv\text{Si-AP}$ nesses materiais, resultante da reação de APTES com a superfície de sílica. Com o aumento da quantidade de APTES usada diminui o D_p , com exceção das três amostras funcionalizadas de SBA-15(B), onde o tamanho de poros obtido é igual. Este resultado está de acordo com a análise das isotérmicas de nitrogénio a 77 K, onde os valores de p/p^0 são idênticos após funcionalização, independentemente da quantidade de APTES utilizada.

Nas amostras de MCM-41 e SBA-15(A) os valores mais elevados de dV/dD_p são das amostras funcionalizadas usando menor quantidade de APTES. Este facto só não ocorre na amostra de SBA-15(B), onde o maior valor de dV/dD_p é na amostra funcionalizada com quantidade de APTES intermédia.

De acordo com Hiyoshi et. al. [31], que usaram outro método de funcionalização, o tamanho médio de poros do SBA-15 funcionalizado foi mais baixo do que o SBA-15 de suporte, o que indicou que os aminosilanos estão ligados às paredes dos poros do SBA-15. O diâmetro de poros é influenciado pelo teor de amina [31].

4.4. Microscopia eletrônica

As análises de microscopia eletrônica de varrimento e de transmissão são apresentadas nas figuras 4.28. e 4.29. para amostras não funcionalizadas e funcionalizadas usando APTES, respectivamente.

A microscopia eletrônica permite obter informações sobre morfologia [26,46,66].

Pela análise das figuras obtidas por SEM, os materiais do tipo MCM-41 são constituídos por aglomerados de pequenas partículas quase esféricas, sendo visíveis alguns aglomerados.

As imagens de SEM para as amostras de SBA-15 revelam que as partículas de SBA-15(A) estão aglomeradas em forma de “corda” [46], sendo visível um aspeto fibroso na imagem obtida com menor ampliação. Nas imagens de SEM de SBA-15(B) é visível que as partículas têm forma de “vareta” [66] que não se encontram aglomeradas como no SBA-15(A). Na imagem de SEM obtida com maior ampliação é também visível forma hexagonal da base das varetas de SBA-15(B).

Para uma análise mais detalhada, utilizou-se a microscopia eletrônica de transmissão (TEM), que fornece informação relevante sobre a morfologia e a estrutura mesoporosa do material. Nas imagens de TEM do SBA-15(A) é possível comprovar forma hexagonal e arranjo hexagonal ordenado dos mesoporos, característicos destes materiais mesoporosos. Com ampliação maior observa-se claramente o arranjo hexagonal em forma de “colmeia” [26] e visualizam-se os canais cilíndricos extremamente ordenados e uniformes.

As imagens de SEM e de TEM apresentadas, respectivamente, nas figuras 4.30 (a) e (b) mostram que após funcionalização de SBA-15(B) não há diferença na morfologia, o que permite comprovar que a forma de varetas das partículas foi preservada, mesmo para a amostra SBA-15(A)_ap3 que resultou de modificação usando maior quantidade de APTES.

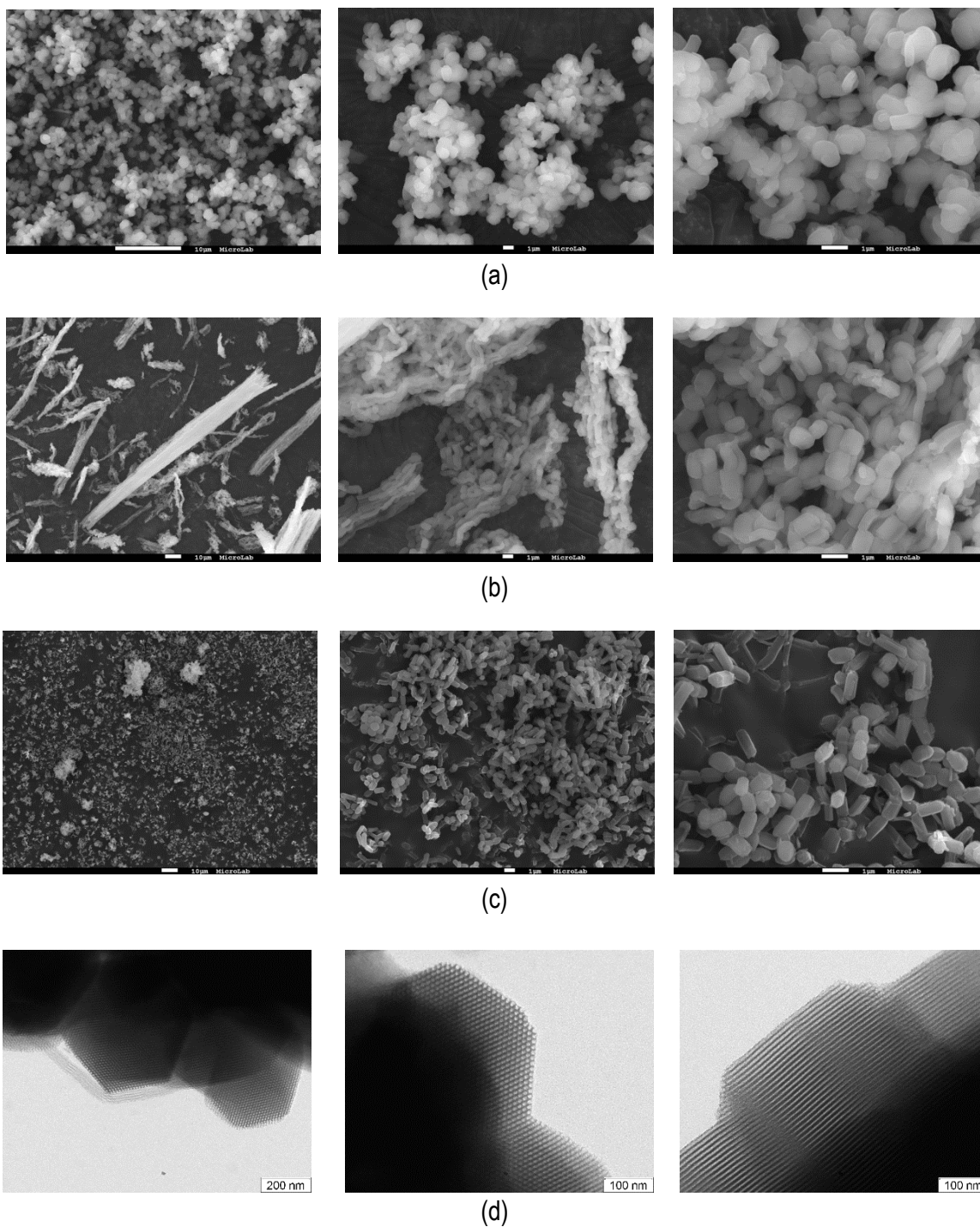


Figura 4.28. Imagens de microscopia eletrônica de varrimento das sílicas não funcionalizadas (a) MCM-41, (b) SBA-15(A) e (c) SBA-15(B), e imagens de microscopia eletrônica de transmissão de (d) SBA-15(A).

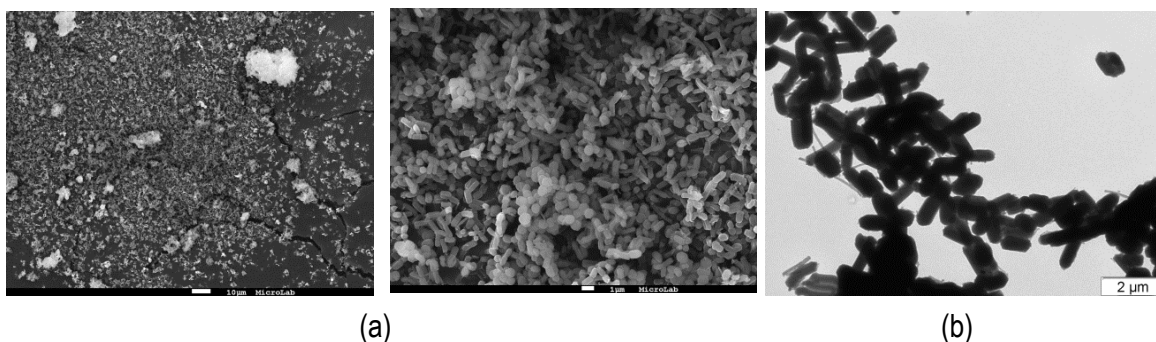


Figura 4.29. Imagens de microscopia eletrônica de varrimento de sílicas funcionalizadas (a) SBA-15(B)_ap1, e imagem de microscopia eletrônica de transmissão de (b) SBA-15(B)_ap3.

4.5. Análise termogravimétrica

As análises de TGA foram realizadas para auxiliar na consolidação dos resultados obtidos para as amostras funcionalizadas. A análise termogravimétrica pretende estudar a estabilidade térmica do MCM-41 e SBA-15 modificados e estimar a quantidade de grupos ligados [70]. As curvas de TGA dos materiais do tipo MCM-41 e SBA-15 (amostras A e B) funcionalizados, normalizadas pela massa inicial de amostra, são apresentadas no apêndice II. Nas figuras 4.30, 4.31 e 4.32 apresentam-se os mesmos dados mas com ordenada na forma $m_a = (m - m_{SiO_2}) / m_{SiO_2}$, admitindo que os grupos orgânicos são completamente removidos antes de 1073 K e, portanto, que a massa a 1073 K, m_{SiO_2} , corresponde à quantidade somente de sílica presente em cada amostra. De acordo com as curvas de TGA foi possível identificar variações nas perdas de massa para amostras funcionalizadas diferentes. De acordo com as variações observadas considera-se que as primeiras perdas de massa, que ocorrem abaixo de 400 K, devam ser atribuídas à saída de solvente, seguida da remoção dos grupos orgânicos, uma vez que a segunda perda significativa de massa ocorre em todas as amostras a temperaturas bastante superiores à temperatura de ebulição normal de APTES (490 K).

A evidência destas perdas de massas, conforme mostram as curvas termogravimétricas, comprova a eficiência do método de funcionalização utilizado para a ligação dos grupos aminopropilo nos materiais mesoporosos.

Pela termogravimetria e adsorção de nitrogênio conclui-se que as amostras funcionalizadas apresentam poros mais estreitos e uma boa estabilidade térmica, o que indica que os grupos aminopropilo estão ligados à superfície dentro dos poros.

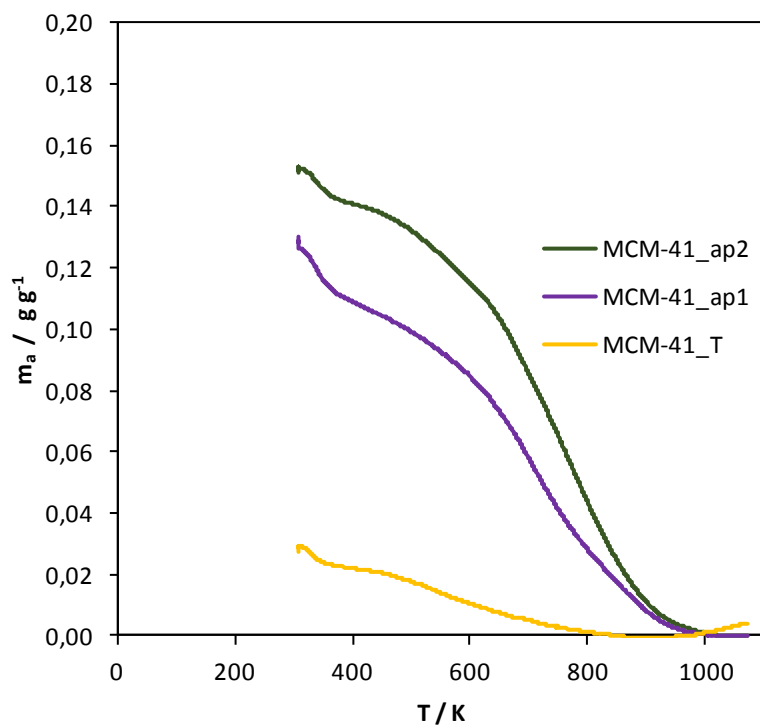


Figura 4.30. Curvas de TGA das amostras MCM-41_T e de MCM-41 funcionalizadas.

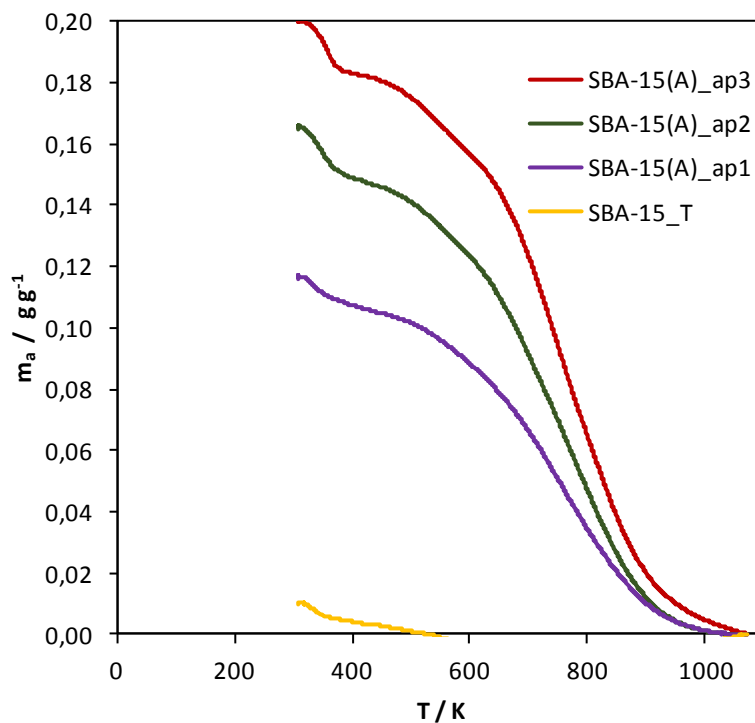


Figura 4.31. Curvas de TGA das amostras SBA-15(A)_T e de SBA-15(A) funcionalizadas.

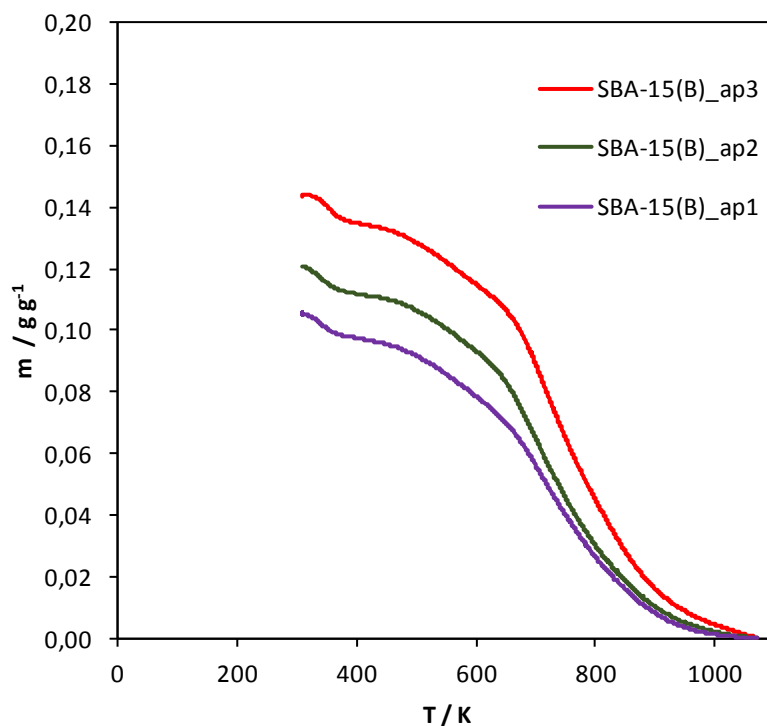


Figura 4.32. Curvas de TGA das amostras de SBA-15(B) funcionalizadas

Nas amostras MCM-41_T e SBA-15_T, regista-se uma perda de massa muito menos acentuada, pois como não estão funcionalizadas perde apenas solvente (abaixo de 400 K) e grupos silanol (até pelo menos 1073 K). Nas restantes a maior perda de massa foi das amostras funcionalizadas usando maior quantidade de aminossilano, uma vez que a perda de massa está relacionada com a quantidade de amina ligada covalentemente.

4.6. Captura de CO₂

De forma a avaliar o potencial de adsorção dos materiais mesoporosos de sílica funcionalizados usando APTES foram realizados ensaios de adsorção de CO₂ com o objetivo de estudar as capacidades de adsorção destes materiais.

As curvas dos 2 ciclos de adsorção/desadsorção dos materiais, que mostram as suas capacidades de adsorção de CO₂ em função do tempo, são traduzidas nas figuras 4.33, 4.34. e 4.35.

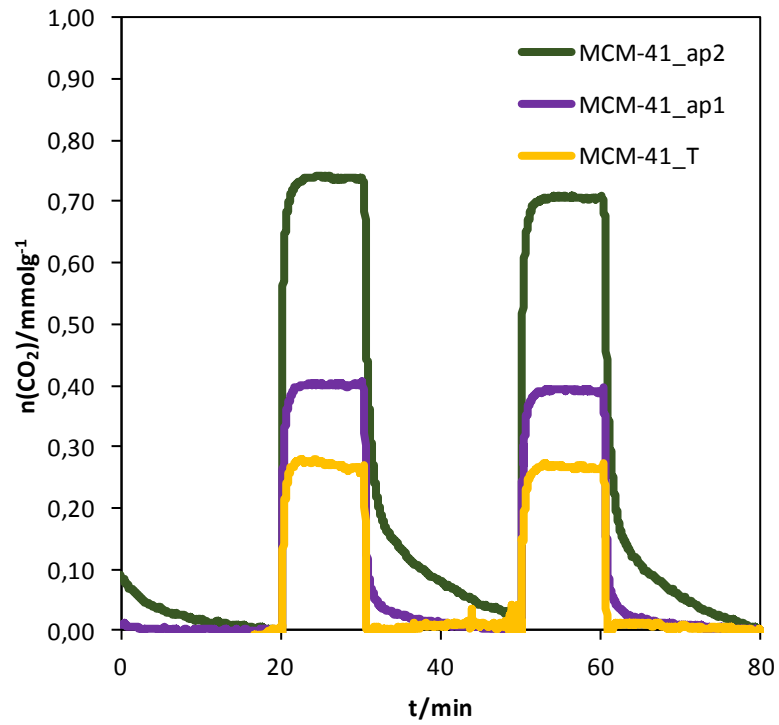


Figura 4.33. Ciclos de adsorção/desadsorção de CO₂ nas amostras MCM-14_T e MCM-41 funcionalizadas.

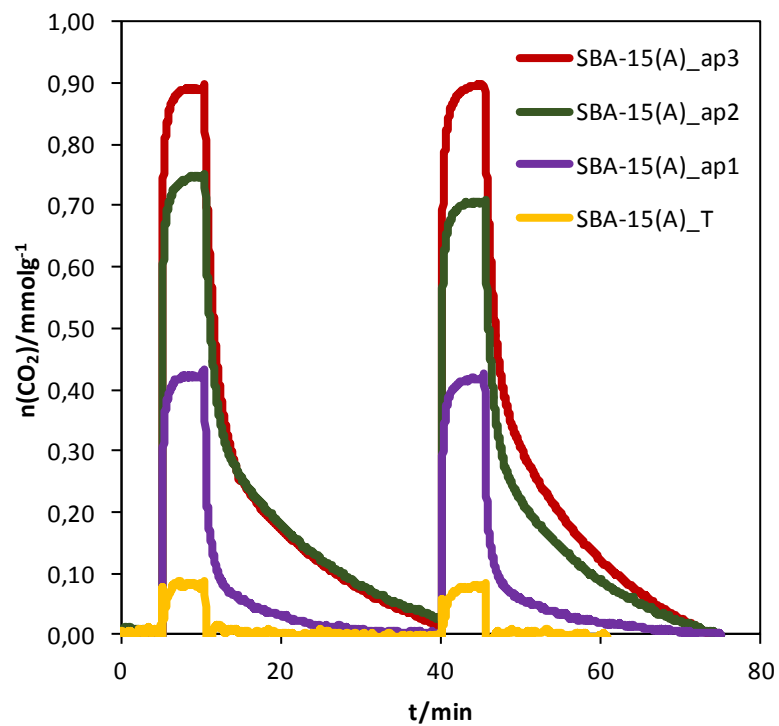


Figura 4.34. Ciclos de adsorção/desadsorção de CO₂ nas amostras SBA-15(A)_T e SBA-15(A) funcionalizadas.

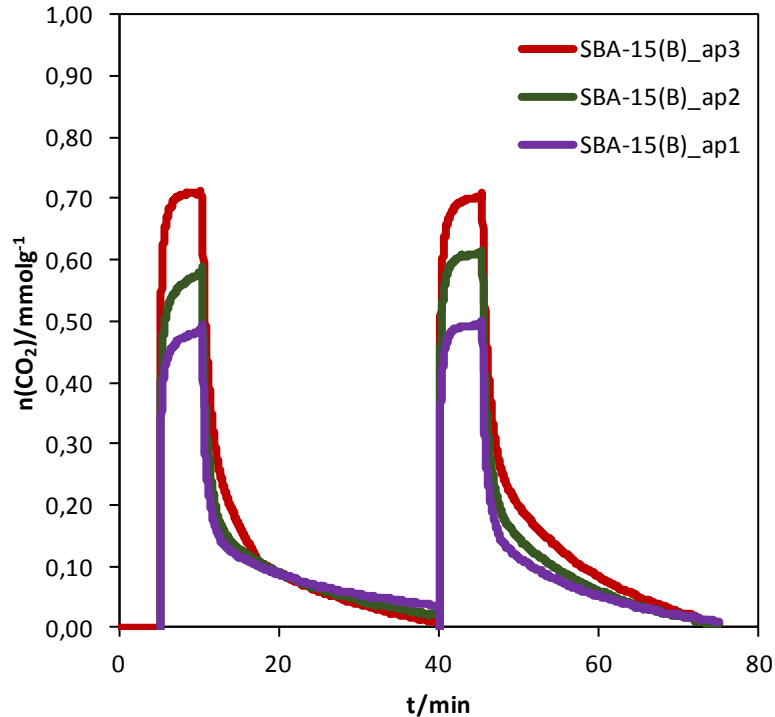


Figura 4.35. Ciclos de adsorção/desadsorção de CO₂ nas amostras SBA-15(B) funcionalizadas.

As amostras que apresentam maior capacidade de adsorção foram as amostras tratadas com maior quantidade de APTES. A amostra com um maior potencial para adsorver mais dióxido de carbono foi a amostra de SBA-15(A)_ap3, sendo a quantidade de CO₂ adsorvida cerca de 0,9 mmolg⁻¹. Esta amostra apresenta o maior teor em nitrogénio (2,777 mmolg⁻¹). Nas amostras não funcionalizadas os valores de adsorção de CO₂ são muito baixos, no entanto o material MCM-41_T apresenta maior adsorção que o SBA-15_T. De acordo com Knöfel *et al.* [71] a superfície da sílica sem estar funcionalizada não interage muito com o CO₂ porque os grupos hidroxilo não são capazes de induzir interações suficientes e há falta de sítios de adsorção específicos. A modificação da superfície pela adição de grupos funcionais modifica as propriedades da superfície e aumenta a interação gás-adsorvente.

Analisando os resultados verifica-se que das amostras ap3 a que apresenta maior adsorção de CO₂ é a de SBA-15(A) pois é a que apresenta uma maior quantidade de nitrogénio. As amostras ap2 de SBA-15(A) e de MCM-41 apresentam resultados, semelhantes, mas sendo maior a de SBA-15(A)_ap2 pois apresenta uma maior quantidade de nitrogénio.

Para a mesma quantidade inicial de APTES ap1, a amostra que apresentou menor capacidade de adsorção é a de MCM-41, resultado que está de acordo com os obtidos na análise elementar, presentes na tabela 4.2. onde se pode verificar que é nesta amostra que existe uma menor quantidade de nitrogénio. As amostras funcionalizadas com maior quantidade inicial de APTES usada em todos os materiais mesoporosos apresentam sempre uma maior quantidade de nitrogénio, como se pode comprovar pelos resultados da análise elementar presentes na tabela 4.2 e adsorvem maior quantidade de CO₂.

Os diâmetros de mesoporos e volumes de poros maiores dos materiais de SBA-15(A) permitiram que existisse uma maior quantidade de nitrogénio nos materiais finais, com menos alterações em características estruturais de poros do que para MCM-41.

O aumento na quantidade inicial de APTES usado na funcionalização permitiu a incorporação de mais grupos contendo nitrogénio dentro dos canais, o que possibilitou uma maior captura total de CO₂.

Ocorreu regeneração praticamente completa dos adsorventes durante o processo de desadsorção, sendo mais lenta nas amostras funcionalizadas com maior quantidade de APTES.

O CO₂ pode ser adsorvido nos materiais mesoporosos funcionalizados através da formação de carbamato de alquilamónio quando a densidade de grupos é grande. Dois grupos amina vizinhos possuem dois pares isolados de eletrões, o que aumenta o potencial do adsorvente favorecendo o processo de adsorção química.

Conclui-se, portanto, que a quantidade de nitrogénio tem influência no processo de adsorção, pois quanto maior o número de átomos de nitrogénio maior a disponibilidade para se ligarem ao CO₂.

Os diferentes resultados de SBA-15 preparado por duas sínteses distintas foi preponderante na capacidade de adsorção de CO₂, concluindo-se que o SBA-15(A) apresenta resultados mais satisfatórios. O facto do tamanho de poro não ter variado com os teores de grupos orgânicos poderá estar na origem dos resultados menos bons a nível da adsorção de CO₂ por parte do SBA-15(B).

O motivo pelo qual as amostras funcionalizadas apresentam uma maior capacidade de adsorção que as amostras não funcionalizadas é porque as aminas possuem carácter básico, o que proporciona interações específicas com o dióxido de carbono, sendo este um gás ácido. Portanto, a funcionalização de materiais mesoporosos com grupos orgânicos contendo N apresenta grande importância na eficiência nos processos de adsorção.

5

Conclusões

Neste trabalho obtiveram-se materiais híbridos para capturar CO₂ ligando grupos contendo N a materiais mesoporosos.

As amostras foram caracterizadas através de várias técnicas que comprovaram que os grupos com nitrogénio estão ligados covalentemente aos materiais mesoporosos de sílica.

As amostras do tipo MCM-41 e SBA-15 foram sintetizadas com sucesso, como se pode observar nos difratogramas de raios X. Todas as amostras revelaram uma elevada ordem estrutural, embora as amostras funcionalizadas apresentaram menor definição dos picos em comparação com as amostras não funcionalizadas. Mesmo assim a estrutura ordenada dos materiais após a funcionalização foi observada.

As isotérmicas de adsorção/desadsorção de nitrogénio mostraram alterações na porosidade dos materiais depois da funcionalização.

Em todas as amostras funcionalizadas constatam-se menores valores de área superficial específica, volume de poros e largura de mesoporos em comparação com as não funcionalizadas, o que indica a presença de grupos funcionais tanto nos mesoporos como na superfície dos materiais mesoporosos. Os efeitos acentuaram-se para MCM-41 e SBA-15(A) com o aumento da quantidade de APTES usada na modificação, mas as amostras funcionalizadas SBA-15(B) revelaram ter igual tamanho de poro, independentemente da quantidade de APTES.

Tendo em atenção os resultados das várias técnicas, conclui-se que a funcionalização pós síntese efetuada foi eficiente. O teor em N aumentou com a quantidade inicial de APTES usada na modificação e os materiais depois de funcionalizados continuam a apresentar mesoporos uniformes, áreas superficiais e volumes porosos elevados, bem como estrutura mesoporosa ordenada, principalmente os materiais do tipo SBA-15.

Os resultados obtidos com todas as amostras permitem concluir que quanto maior a quantidade de grupos contendo N introduzida no material mesoporoso, maior também a sua capacidade de adsorção de CO₂. As amostras funcionalizadas de SBA-15(A) foram as que revelaram maior potencial como adsorvente para captura de CO₂, tendo a amostra de SBA-15(A)_ap3 apresentado a maior capacidade de adsorção entre as amostras estudadas.

Apêndice I

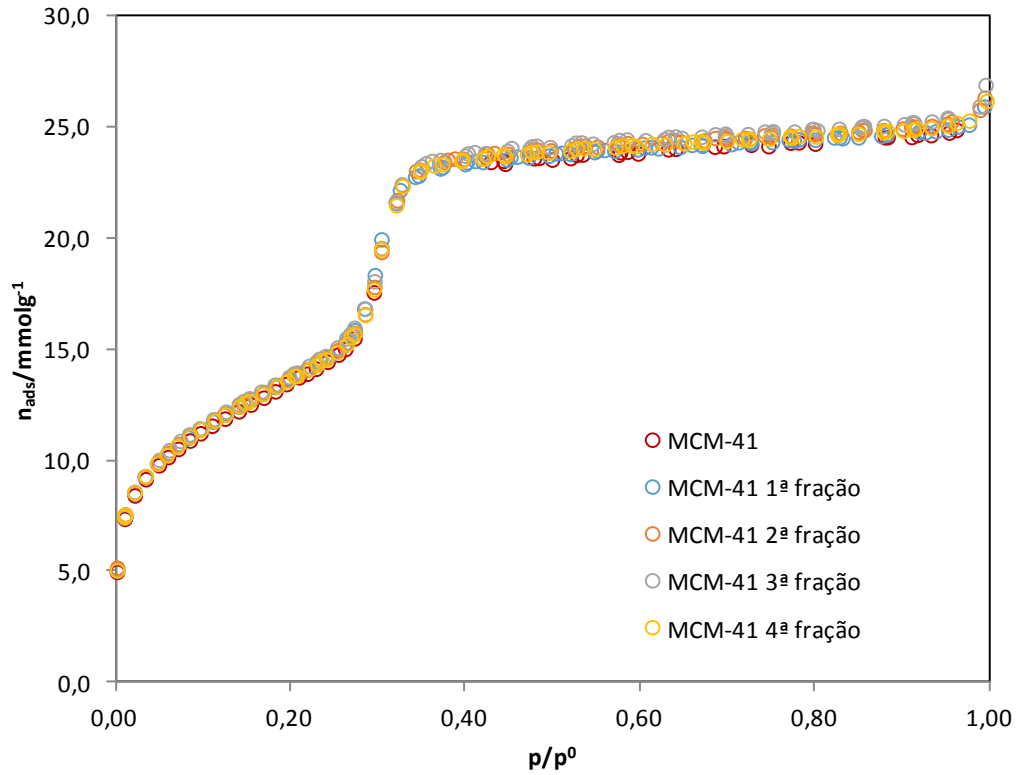


Figura A.1. Isotérmicas de adsorção de nitrogénio a 77 K de várias frações calcinadas de amostras da mesma síntese de MCM-41 e da mistura.

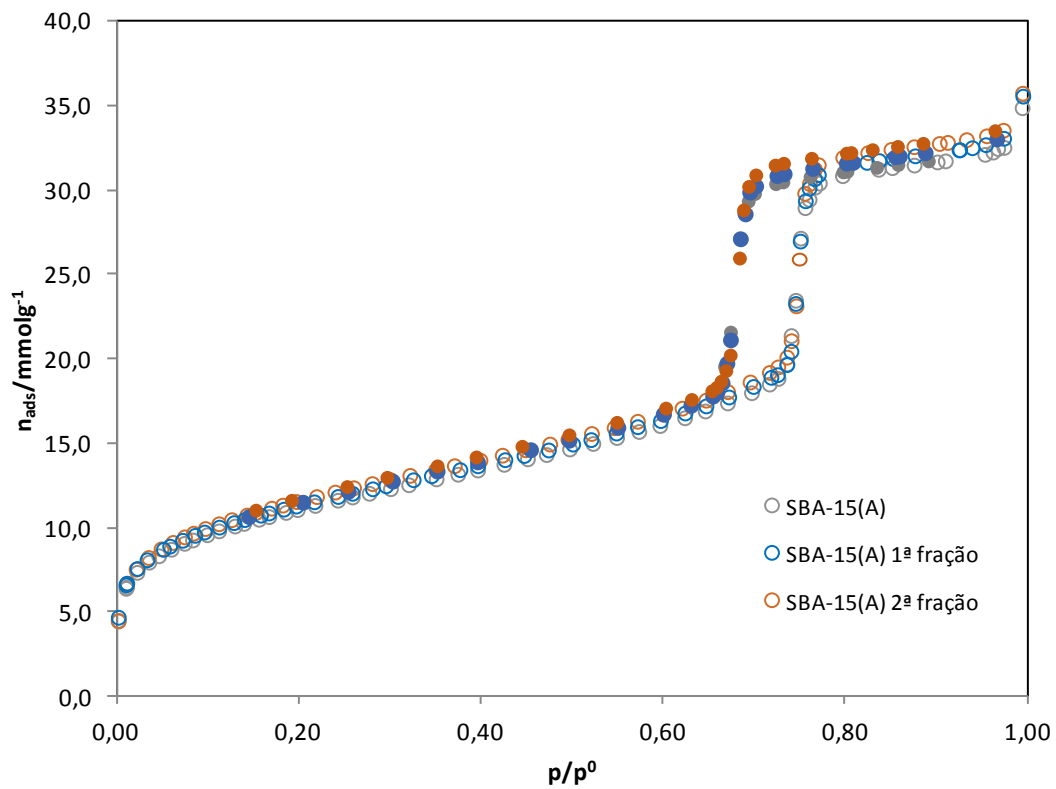


Figura A.2. Isotérmicas de adsorção de nitrogénio a 77 K de várias frações calcinadas de amostras da mesma síntese de SBA-15(A) e da mistura.

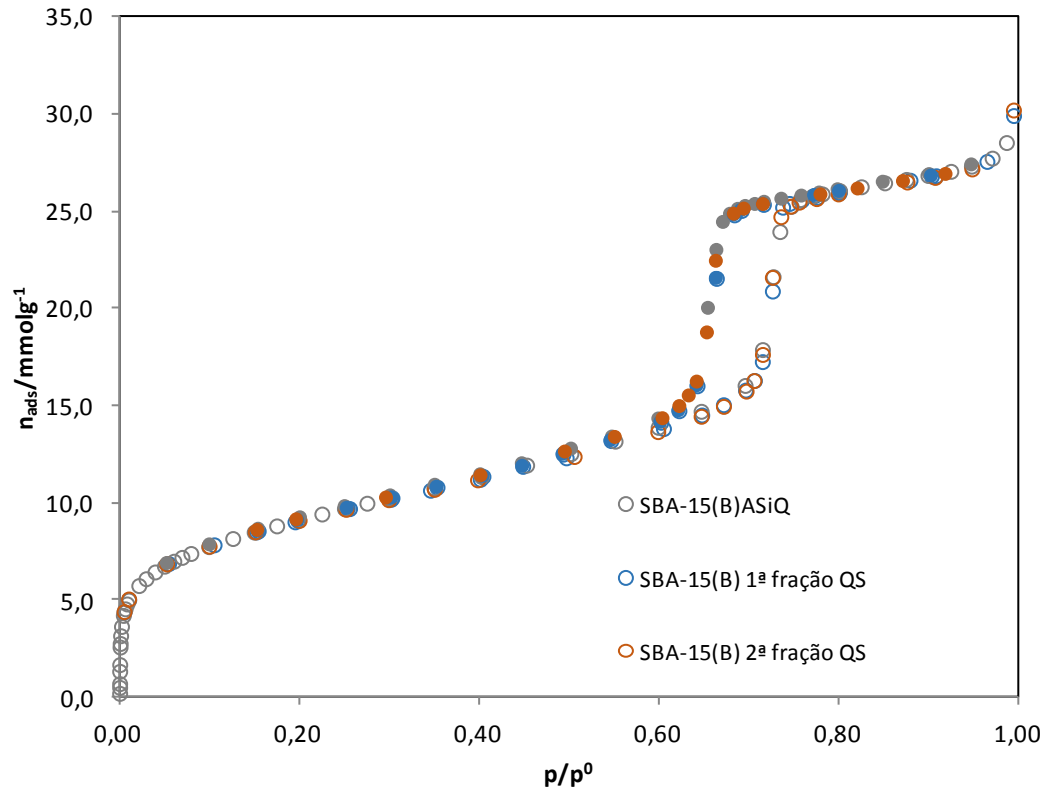


Figura A.3. Isotérmicas de adsorção de nitrogénio a 77 K de várias frações calcinadas de amostras da mesma síntese de SBA-15(B) (obtidas no Quadrasorb, QS) e da mistura (obtidas no AutosorbIQ, ASiQ).

Apêndice II

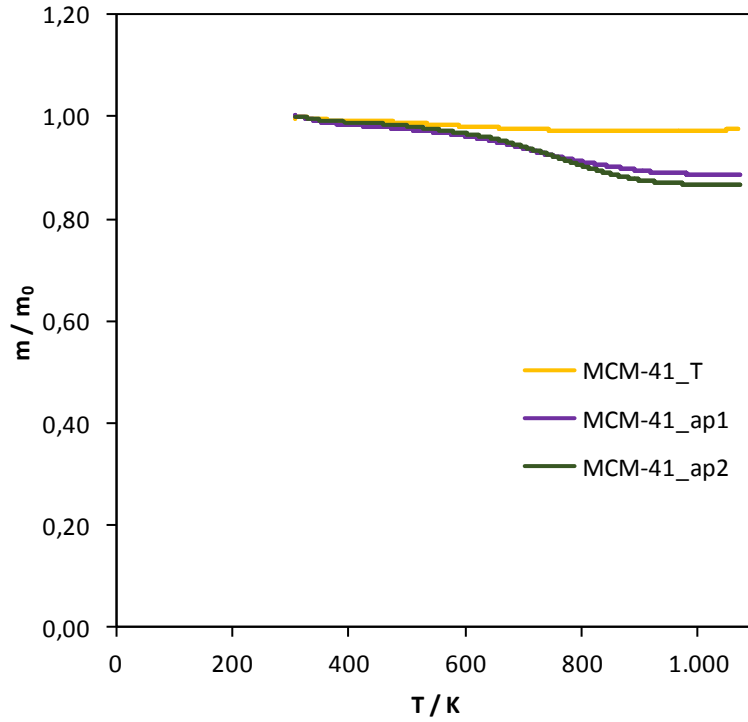


Figura B.1. Curvas de TGA das amostras MCM-41_T e de MCM-41 funcionalizadas.

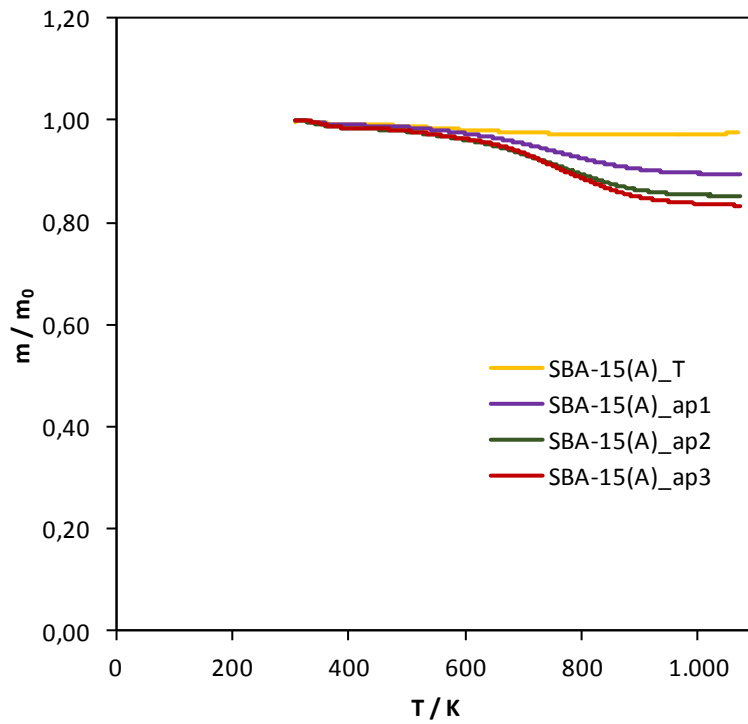


Figura B.2. Curvas de TGA das amostras SBA-15(A)_T e de SBA-15(A) funcionalizadas.

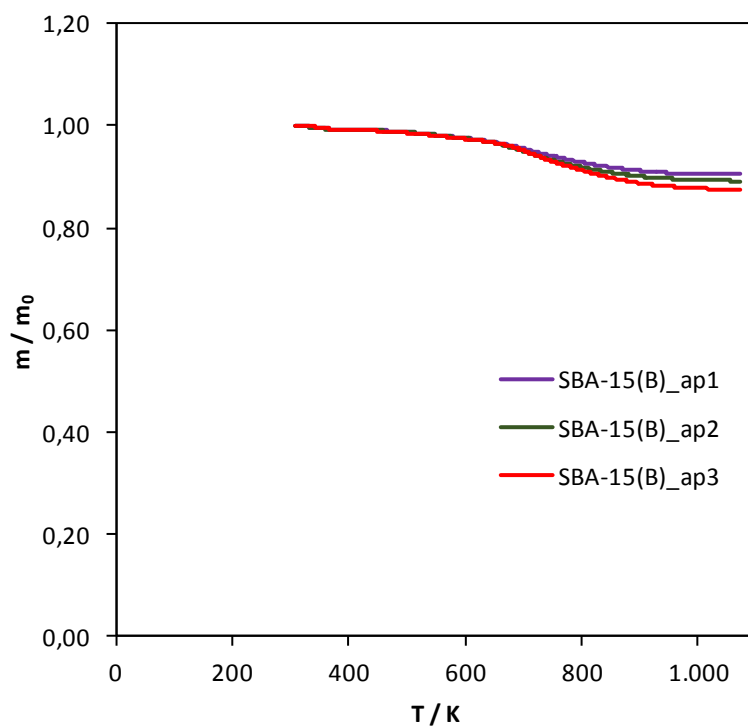


Figura B.3. Curvas de TGA das amostras SBA-15(B)_T e de SBA-15(B) funcionalizadas.

Referências

1. F. D. Figueroa, T. Fout., S. Plasynski, H. Mcllvried, R. Srivastava *Int. J. of Greenhouse Gas Control*, **2008**, 2(1), 9–20.
2. A. A. Olajire *Energy*, **2010**, 35, 2610–2628.
3. <http://www.epa.gov/climatechange/ghgemissions/gases.html>, acessado em 18/04/2015.
4. <http://infographics.pbl.nl/website/globalco2-2014/>, acessado em 19/04/2015.
5. A. Kothandaraman, *Carbon Dioxide Capture by Chemical Absorption: A Solvent Comparison Study*, Department of Chemical Engineering, PhD Thesis, Massachusetts Institute of Technology, 2010.
6. D. M. D'Alessandro, B. Smit, J. R. Long *Angew. Chem. Int.*, **2010**, 49, 6058–6082.
7. S. Dash, A. Samanta, S. Bandyopadhyay *Chem. Eng. Sci.*, **2011**, 66(14), 3223-3233.
8. A. Samanta, S. Bandyopadhyay *Chem. Eng. J.*, **2011**, 171(3), 734-741.
9. A. B. Rao, E. S. Rubin, *Environ. Sci. Technol.*, **2002**, 36(20), 4467-4475.
10. M. S. M. Sardinha, *Captura de CO₂ na Central Termoelétrica a Carvão do Pego no Contexto Energético Português*, Mestrado em Engenharia de Energia e do Ambiente, Universidade de Lisboa, 2010.
11. T. C. Santos, C. M. Ronconi *Rev. Virtual Quim.*, **2014**, 6(1), 112-130.
12. M. Wang, A. Lawal, P. Stephenson, J. Sidders, C. Ramshaw *Chem. Eng. Res. Des.*, **2011**, 89(9), 1609-1624.
13. N. S. Kwak, J. H. Lee, I. Y. Lee., K. R. J. Jang, J. G. Shim *Energy*, **2012**, 47, 41-46.
14. Q. Liu, A. Mace, Z. Bacsik, J. Sun, A. Laaksonen, N. Hedin *Chem. Commun.*, **2010**, 46, 4502.
15. C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck *Nature*, **1992**, 359, 710-712.
16. https://www.ipcc.ch/pdf/special-reports/srccs/srccs_wholereport.pdf, acessado em 25/05/2015.
17. http://www.ipst.gatech.edu/faculty/ragauskas_art/global/global_2012/bioresources_10.pdf, acessado em 19/04/2015.
18. A. Taguchi, F. Schüth *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2005**, 77, 1-45.
19. S. J. Gregg, K. S. W. Sing, *Adsorption, Surface Area and Porosity*, 2nd Ed., Academic Press, New York, 1982.
20. F. Rouquérol, J. Rouquérol, K. S. W. Sing, *Adsorption by Powders and Porous Solids*, Academic Press, London, 1999.
21. D. H. Everett, IUPAC Manual of Symbols and Terminology, Appendix 2, Pt. 1, Colloid and Surface Chemistry. *Pure Appl. Chem.*, **1972**, 31, 578-638.
22. A. Corma *J. Catal.*, **2003**, 216, 298-312.

23. M. Guisnet, F. Ramôa Ribeiro, *Zeólitos – Um Nanomundo ao Serviço da Catálise*, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 2004.
24. J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T. W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins e J. L. Schlenker *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 10834-10843.
25. T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda, C. Kato, *Bull Chem. Soc. Jpn.*, **1990**, 63, 988-992.
26. D. Zhao; Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka, G. D. Stucky *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 6024-6036.
27. S. Schacht, Q. Huo, I. G. Voigt-Martin, G. D. Stucky, F. Schüth *Science*, **1996**, 273, 768-771.
28. J. Wei, S. Jingjin, H. Pan, W. Zhao, Q. Ye, Y. Shi *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2008**, 116, 394-399.
29. B. Aziz, N. Hedin, Z. Bacsik *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2012**, 159, 42-49
30. R. S. Robert, A. Rafael, A. D. James, W. R. Thatcher *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2003**, 66, 53-67.
31. N. Hiyoshi, K. Yogo, T. Yashima *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2005**, 84, 357-364.
32. J. C. Vartuli, W. J. Roth, J. S. Beck, S. B. McCullen, C. T. Kresge, in: H. G. Karge, J. Weitkamp (Eds.), *Molecular Sieves - Science and Technology*, Vol. 1, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1998, p.97-98.
33. J. Y. Ying, C. P. Mehnert, M. S. Wong *Angew. Chem. Int.*, **1999**, 38, 56-77.
34. N. K. Raman, M. T. Anderson e C. J. Brinker *Chem. Mater.*, **1996**, 8(8), 1682-1701.
35. P. Selvam, S. K. Bhatia e C. G. Sonwane *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2001**, 40, 3237-3261.
36. S. B. McCullen, J. C. Vartuli, C. T. Kresge, W. J. Roth, J. S. Beck, K.D. Schmitt, M. E. Leonowicz, J. L. Schlenker, S. S. Shih, J. D. Lutner, in: *Access in Nanoporous Materials* (T. J. Pinnavaia, M. F. Thorpe, Eds.), Plenum Press, New York, 1995, p.1-11.
37. C. Yu, Y. Yu, D. Zhao *Chem. Commun.*, **2002**, 8036-8041.
38. A. Monnier, F. Schüth, Q. Huo, D. Kumar, D. Margolese, R. S. Maxwell, G. D. Stucky, K. Krishnamurty, P. Petroff, A. Firouzi, M. Janicke, B. F. Chmelka *Science*, **1999**, 1299-1303.
39. Q. Huo, D. Margolese, U. Ciesla, P. Feng, E. Gier, P. Sieger, R. Leon, P. M. Petroff, F. Schüth, G. D. Stucky *Nature*, **1994**, 368, 317-321.
40. Q. Huo, I. Margolese, U. Ciesla, D. G. Demuth, P. Feng, E. Gier, P. Sieger, A. Firouzi, B. F. Chmelka, F. Schüth, G. D. Stucky *Chem. Mater.*, **1994**, 6, 1176-1191.
41. C. Y. Chen, H. X. Li, E. Davis *Microporous Mater.*, **1993**, 2, 17-26.
42. P. T. Tanev, T. J. Pinnavaia *Science*, **1995**, 267, 865-867.

43. R. H. Acuña, R. Nava, C. L. P. Ledesma, J. L. Romero, G. A. Núñez, B. Pawelec, E. M. Rivera-Muñoz *Materials*, **2013**, 6, 4139-4167.
44. A. Sayari, Y. Yang *Chem. Mater.*, **2005**, 17, 6108-6113.
45. N. V. Reichhardt, R. Guillele-Nicolas, M. Thommes, B. Klösgen, T. Nylander, F. Kleitz, V. Alfredsson *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2012**, 14, 5651-5661.
46. V. Meynen, P. Cool, E. F. Vasant *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2009**, 125, 170-223.
47. P. Schmidt-Winkel, C. J. Glinka, G. D. Stucky, *Langmuir*, **2000**, 16, 356-361.
48. E. Bavel, P. Cook, K. Aerts, E. J. Vansant *J. Phys. Chem. B.*, **2004**, 108, 5263-5268.
49. W. J. J. Stevens, K. Lebeau, M. Mertens, G. V. Tendeleoo, P. Cool, E. F. Vansant *J. Phys. Chem. B.*, **2006**, 110, 9183-9187.
50. C. G. Sonwane, P. J. Ludovice *J Mol Catal A-Chem*, **2005**, 238-243.
51. A. R. West, *Solid State Chemistry and its Applications*, John Wiley & Sons, Chichester, 1987.
52. R. Chang, *Química*, 5nd Ed., McGraw Hill, 1994.
53. H. P. Klug, L. E. Alexander, *X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials*, 2nd Ed., John Wiley & Sons, New York, 1974.
54. P. W. Atkins, *Physical Chemistry*, Oxford University Press, Oxford, 1998.
55. K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquérol, T. Siemiewska *Pure Appl. Chem.*, **1985**, 57, 603-619.
56. F. Rouquérol, J. Rouquérol, K. S. W. Sing, *Adsorption by Powders and Porous Solids*, Academic Press, London, 2nd Ed., 2014.
57. M. M. L. Ribeiro Carrott, in: *Catalysis from Theory to Application-An Integrated Course* (J. L. Figueiredo, M. M. Pereira, J. Faria, Eds.), Imprensa da Universidade de Coimbra, Coimbra, 2008, p.83-105.
58. <http://www.dq.fct.unl.pt/servicos-externos/analise-elementar>, acedido em 21/12/2013.
59. M. Ionashiro, *Princípios Básicos da Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial/ Calorimetria exploratória diferencial*, 2004.
60. <http://pt.slideshare.net/felipelcunha/apostila-analise-termica>, acedido em 14/04/2015.
61. G. Denari, E. Carvalheiro, *Princípios e Aplicações de Análise Térmica*, Universidade de São Paulo, 2012.
62. http://www.angelfire.com/crazy3/qfl2308/1_multipart_xF8FF_3_MET_PMI-2201.pdf, acedido em 18/05/2015.
63. <http://micelectro.fc.ul.pt/page2/page2.html>, acedido em 18/05/2015.
64. <http://www.quorumtech.com/glossary4#Scanningelectronmicroscope%28SEM%29>, acedido em 18/05/2015.

65. <https://repositorium.sdum.uminho.pt/bitstream/1822/3280/5/Cap%C3%ADtulo%204.pdf>,
acedido em 18/05/2015.
66. M. Grün, K. K. Unger, A. Matsumoto, K Tsutsumi *Micropor. Mesopor. Mater.*, **1999**, 27, 207–216.
67. E. D. Canck, I. Ascoop, A. Sayari, P. V. D. Voort *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2013**, 15, 9792–9799.
68. Z. Hamzah, N. Narawi, H. M. Rasid, A. N. M. Yusoff, *The Malaysian Journal of Analytical Sciences*, **2012**, 16, 290-296.
69. V. Meynen, P. Cool, E. F. Vansant *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2009**, 125, 170-223.
70. M. R. Mello, D. Phanon, G. Silveira, P. L. Llewellyn, C. M. Ronconi *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2011**, 143,174-179.
71. C. Knöfel, J. Descarpentries, A. Benzaouia, V. Zelenak, S. Mornet, P. L. Llewellyn, V. Honebecq *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2007**, 99,79-85.