



PEDRO AUGUSTO ANDRADE DOS SANTOS

**COMPARAÇÃO DE DIFERENTES PRECURSORES NA
SÍNTESE DE SÍLICAS MESOPOROSAS PELO MÉTODO
SOL-GEL**

**LAVRAS - MG
2023**

PEDRO AUGUSTO ANDRADE DOS SANTOS

**COMPARAÇÃO DE DIFERENTES PRECURSORES NA SÍNTESE DE SÍLICAS
MESOPOROSAS PELO MÉTODO SOL-GEL**

Monografia apresentada à
Universidade Federal de Lavras, como
parte das exigências do Curso de
Engenharia de Materiais, para a
obtenção do título de Bacharel.

Prof^a. Dr^a. Jéssica de Oliveira Notório Ribeiro
Orientadora

**LAVRAS - MG
2023**

PEDRO AUGUSTO ANDRADE DOS SANTOS

**COMPARAÇÃO DE DIFERENTES PRECURSORES NA SÍNTESE DE SÍLICAS
MESOPOROSAS PELO MÉTODO SOL-GEL**

**COMPARISON OF DIFFERENT PRECURSORS IN THE SYNTHESIS OF
MESOPOROUS SILICAS BY THE SOL-GEL METHOD**

Monografia apresentada à
Universidade Federal de Lavras, como
parte das exigências do Curso de
Engenharia de Materiais, para a
obtenção do título de Bacharel.

Prof^a. Dr^a. Jéssica de Oliveira Notório Ribeiro
Orientador

**LAVRAS - MG
2023**

Resumo

As sílicas mesoporosas são materiais com propriedades desejadas para várias aplicações, com grande área superficial, alta porosidade, alta capacidade de adsorção, e insolubilidade na maioria dos solventes. Esse material, portanto, tem despertado grande interesse na área acadêmica e industrial exigindo estudos para aprimoramento da sua síntese e de suas aplicações. Para um controle melhor do material utiliza-se a síntese através do método sol-gel, logo, é necessário definir a rota de síntese ideal, e qual precursor será utilizado, desejando então que o material atenda as características necessárias, além de reduzir os custos e os impactos ambientais. Nesse contexto, o objetivo desse trabalho é avaliar a utilização e viabilidade dos precursores de sílica: silicato de sódio, tetraetilortossilicato (TEOS), quartzo e cinzas da casca de arroz, na síntese das sílicas mesoporosas através do método sol-gel. As sínteses foram feitas homogeneizando, por agitação magnética, os precursores e o surfactante em água, e em seguida, feita filtração, secagem e tratamento térmico. Os materiais sintetizados foram caracterizados por FTIR, picnometria e MEV, possibilitando, então, entender mais essencialmente sobre as características específicas dos precursores na síntese do material. As caracterizações proporcionaram insights sobre as propriedades dos precursores na síntese. Os resultados indicam variações significativas na quantidade de material formado, e também na estrutura e morfologia das sílicas mesoporosas, evidenciando a influência do precursor escolhido. Em particular, a densidade, porosidade, área superficial analisadas foram impactadas de forma distinta por cada precursor. Essas descobertas fornecem subsídios importantes para otimização da síntese e seleção do precursor conforme as propriedades desejadas.

Palavras-chave: Rota de síntese; Silicato de sódio; Quartzo; TEOS; Cinzas da casca de arroz.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	6
2. OBJETIVOS	8
2.1 Objetivo geral	8
2.2 Objetivos específicos	8
3. REVISÃO DE LITERATURA	9
3.1 Sílicas mesoporosas	9
3.2 Síntese das sílicas mesoporosas	11
3.3 Rota de síntese	11
3.3.1 Método sol-gel	13
3.3.2 Mecanismos de síntese	14
3.4 Precursores	14
3.4.1 Silicato de sódio	15
3.4.2 Tetraetilortossilicato (TEOS)	15
3.4.3 Casca de arroz	15
3.4.4 Quartzo	16
4. MATERIAL E MÉTODOS	18
4.1 Tratamento das cascas de arroz e preparação da solução precursora com quartzo e CCA	19
4.2 Síntese das SM's	20
4.2.1 Tratamento térmico	24
4.3 Caracterizações	25
4.3.1 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	25
4.3.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	25
4.3.3 Picnometria	26
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	28
5.1 Síntese sol-gel	28
5.1.1 SM-SS	28
5.1.2 SM-TEOS	30
5.1.3 SM-Q	31
5.1.4 SM-CCA	34
5.1.5 Discussão SM	36
5.2 Rendimento e perda após tratamento térmico	38
5.3 FTIR	40
5.4 MEV	41
5.5 Picnometria	44
6. CONCLUSÃO	46
7. REFERÊNCIAS	48

1. Introdução

Em um planeta cada vez mais tomado pela poluição a produção de energia sustentável é um dos principais desafios da humanidade. Há muito tempo o desenvolvimento da sociedade ocorre às custas do meio ambiente, poluindo, destruindo e causando danos irreversíveis ao planeta. Portanto, surge a necessidade de diversificar a matriz energética mundial, tornando-a mais sustentável, atendendo às necessidades do presente sem comprometer a capacidade das gerações futuras de atender às suas próprias necessidades.

Visto isso, as sílicas mesoporosas (SM's) são materiais que podem ser utilizados para solucionar esses e outros desafios ambientais, como a remoção de poluentes em efluentes industriais ou a captura de gases de efeito estufa, entre outros.

Esses materiais possuem estruturas porosas, são compostos principalmente de sílica, apresentam poros com diâmetros na faixa de 2 a 50 nanômetros e possuem uma distribuição de tamanho de poro estreita e bem definida. São materiais caracterizados por uma grande área superficial específica, alta capacidade de adsorção e estabilidade térmica, além de serem quimicamente inertes (ZHU, *et al.*, 2019).

Devido as suas propriedades físico-químicas únicas, as sílicas mesoporosas podem ser utilizadas em diversas áreas, como em processos de catálise, acelerando as reações químicas e levando a processos mais econômicos, mais sustentáveis e com menor impacto ambiental. Podem atuar também nas áreas de armazenamento, garantindo segurança e qualidade de produtos; para liberação controlada de fármacos, sendo importante para a produção de medicamentos mais eficazes e seguros, que possam ser usados no tratamento de diversas doenças; e também, em diversas outras aplicações (LI, *et al.*, 2019).

Os estudos das SM's são importantes pois a síntese e o desenvolvimento de novos materiais com propriedades otimizadas para aplicações específicas podem levar a avanços significativos em diversas áreas, desde a indústria química e farmacêutica até a tecnologia de materiais, beneficiando toda a humanidade.

A síntese de sílicas mesoporosas por meio do método sol-gel tem sido amplamente estudada devido à sua alta flexibilidade e capacidade de produzir materiais com alta pureza e homogeneidade (TREWYN, 2007). No entanto, a escolha do precursor de sílica pode afetar significativamente as propriedades finais da sílica mesoporosa, como tamanho e forma dos poros, área superficial, estabilidade e capacidade de adsorção.

Nesse sentido, este trabalho tem como objetivo comparar diferentes precursores de sílica na síntese de sílicas mesoporosas pelo método sol-gel, avaliando a viabilidade de produção e as características dos materiais obtidos.

A comparação entre esses precursores permitirá entender melhor sobre a síntese dos mesmos através do método sol-gel, e identificar qual deles é mais adequado para produzir sílicas mesoporosas nessa rota, contribuindo para o avanço do conhecimento nessa área e para o desenvolvimento de novas aplicações para esse material tão versátil.

2. Objetivos

2.1. Objetivo geral

O principal objetivo do projeto é sintetizar partículas de sílicas mesoporosas através do método sol-gel, comparando e avaliando a ação dos diferentes precursores de sílica utilizados na síntese desse material.

2.2. Objetivos específicos

Os objetivos específicos são:

- Sintetizar o material com precursores de sílica provenientes da cinza da casca do arroz, do quartzo, silicato de sódio e tetraetilortossilicato (TEOS);
- Analisar as etapas da síntese do material para identificar possíveis falhas e propor melhorias;
- Caracterizar as composições, morfologia e densidade dos materiais obtidos a fim de compará-los e complementar os resultados;
- Analisar os resultados obtidos a fim de encontrar uma metodologia de síntese mais acessível.

3. Revisão de literatura

3.1. Sílicas mesoporosas

O termo sílica refere-se aos compostos de dióxido de silício com fórmula geral SiO_2 , nas suas variadas formas, incluindo sílicas naturais e sintéticas. A sílica naturalmente é encontrada em minerais como o quartzo, e em plantas como bambu, o arroz e a cevada (RIBEIRO, 2010). Entretanto, a maior parte da sílica utilizada em aplicações químicas e físicas tem origem sintética.

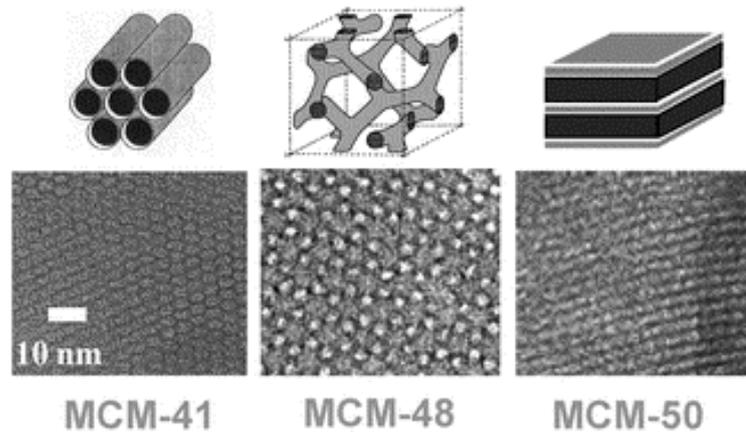
No ponto de vista tecnológico e comercial, a sílica sintética se mostra mais interessante que a natural pois é possível obter materiais, através de modificações nos métodos de síntese, com área superficial, volume, diâmetro do poro e partículas variáveis.

A sílica é comumente utilizada para proteção contra umidade em embalagens, armazenagem e preservação de medicamentos, secagem de ar e gases industriais e outras aplicações (JEELANI, 2020).

Proveniente da sílica, as sílicas mesoporosas, de acordo com a IUPAC, são materiais com porosidade intermediária entre as sílicas microporosas e macroporosas, com diâmetros de poros na faixa de 2 a 50 nm. Esses materiais são amplamente estudados e aplicados em várias áreas, como catálise, separação, adsorção, armazenamento de energia, optoeletrônica, biomédica e muitas outras (NARAYAN, *et al.*, 2018).

A origem das SM's é datada no intervalo entre 1970 até 1992, com a limitação dos materiais microporosos, cientistas da *Mobil Oil Corporation* desenvolveram uma nova classe de materiais mesoporosos inorgânicos, a chamada família M41S (NARAYAN, *et al.*, 2018). Essa descoberta foi obtida através da utilização de surfactantes catiônicos quaternários de amônio como direcionadores na síntese do material altamente organizado. Variando as condições de pH, temperatura e tempo da síntese, obteve-se materiais com estruturas diferentes: Forma hexagonal (MCM-41), lamelar (MCM-50) e cúbica (MCM-48) (MATEI, *et al.*, 2016).

Figura 1: Variações estruturais da sílica mesoporosa



Fonte: Adaptado de KRESGE, 2013

As propriedades de sílicas mesoporosas dependem da estrutura porosa, incluindo tamanho de poro, forma e espessura da parede. As SM's apresentam alta área superficial específica, volume de poros e distribuição uniforme de tamanho de poros, o que lhes confere uma capacidade de adsorção significativa. Além disso, a espessura da parede pode ser ajustada para fornecer maior estabilidade térmica ou mecânica, a depender da necessidade (WANG, *et al.*, 2015).

Devido a essa versatilidade, existem diversas aplicações para esses materiais. Na catálise, sílicas mesoporosas são usadas como suporte de catalisador, fornecendo alta área superficial específica e distribuição uniforme de tamanho de poros para aumentar a atividade catalítica (CRUDDEN, SATEESH e LEWIS, 2005). Na separação, sílicas mesoporosas são usadas como material de adsorção para separar moléculas de diferentes tamanhos e formas, como na purificação de biomoléculas e na separação de hidrocarbonetos (DA'NA, 2017). Em aplicações de armazenamento de energia, sílicas mesoporosas são utilizadas como eletrodos para baterias de íons de lítio e capacitores, proporcionando alta capacidade de armazenamento e recarga rápida (MITRAN, 2015). Na área biomédica, sílicas mesoporosas são utilizadas como transportadores de drogas e sistemas de liberação controlada, além de serem utilizadas em técnicas de diagnóstico como agentes de contraste para imagens de ressonância magnética (PAL, LEE e CHO, 2020).

A síntese das SM's contempla a criação de uma estrutura porosa com tamanho e distribuição uniformes de poros, possibilitando a incorporação de diferentes grupos funcionais na superfície para melhorar suas propriedades. O controle preciso dos parâmetros de síntese é

crucial para a obtenção de sílicas mesoporosas com alta qualidade e uniformidade (FARJADIAN, *et al.*, 2019).

Em resumo, as sílicas mesoporosas são materiais altamente versáteis, com propriedades únicas e diversas aplicações em várias áreas. A síntese, caracterização e controle das propriedades porosas são fundamentais para a utilização desses materiais em aplicações específicas.

3.2. Síntese das sílicas mesoporosas

Para sintetizar sílica mesoporosa, é necessário um precursor de sílica, um agente estruturante (surfactante ou polímero), uma fonte de álcali e água. O precursor de sílica é o material que fornecerá a sílica para a formação da estrutura porosa. O agente estruturante é adicionado para criar uma estrutura porosa uniforme com tamanho e distribuição de poros controlados. O surfactante é o agente estruturante mais utilizado, podendo ser catiônico, aniônico ou não iônico. A escolha do surfactante afeta o tamanho e a distribuição dos poros, além de influenciar a estabilidade e as propriedades da partícula (LI, 2019).

A escolha do melhor método de síntese depende do tamanho e da distribuição de poros desejados, bem como da finalidade do material sintetizado. A síntese sol-gel é um método amplamente utilizado para síntese de sílicas mesoporosas com distribuição uniforme de poros, sendo indicado para poros maiores (>10 nm). Um outro método possível e usual é a utilização de micelas reversas, é um método útil para a síntese de sílicas mesoporosas com tamanho de poros extremamente pequenos (<4 nm), mas requer mais etapas de preparação. Outros métodos de síntese, como evaporação de solvente, templado por sílica e autopropagação térmica, também são usados em diferentes condições (LI, *et al.*, 2019).

3.3. Rota de síntese

Existem diversas rotas de síntese para a obtenção das sílicas mesoporosas, e elas geralmente diferem na escolha dos precursores, surfactantes, agentes de condensação e condições de síntese.

As rotas mais comuns são elas:

- Rota ácida: Nesta rota, o precursor de sílica é hidrolisado e polimerizado em presença de um ácido, como ácido clorídrico ou ácido acético. O surfactante é adicionado à

solução precursora ácida e a mistura é mantida sob agitação para formação de micelas. Um agente de condensação (geralmente hidróxido de amônio) pode ser adicionado à solução, seguido de envelhecimento e calcinação para remoção do surfactante (KRESGE, *et al.*, 1992).

- Rota básica: Nesta rota, o precursor de sílica é hidrolisado e polimerizado em presença de uma base forte, como hidróxido de sódio ou hidróxido de potássio. O surfactante é adicionado à solução precursora básica e a mistura é mantida sob agitação para formação de micelas, seguido de envelhecimento e calcinação para remoção do surfactante (ZHAO, 1998).
- Rota neutra: Nesta rota, o precursor de sílica é hidrolisado e polimerizado em presença de uma mistura de água e etanol. O surfactante é adicionado à solução precursora neutra e a mistura é mantida sob agitação para formação de micelas, seguido de envelhecimento e calcinação para remoção do surfactante (HAN, *et al.*, 2021).
- Rota de autocombustão: Nesta rota, o precursor de sílica é misturado com um surfactante em presença de ácido cítrico. A mistura é aquecida a uma temperatura elevada, fazendo com que o ácido cítrico se decomponha e produza calor suficiente para iniciar a reação de condensação da sílica. A mistura é mantida em repouso para envelhecimento e calcinada para remoção do surfactante (LIU, *et al.*, 2021).
- Rota sol-gel: Nesta rota, a sílica é sintetizada por meio de uma reação de hidrólise e polimerização de um precursor de sílica em uma solução homogênea. O surfactante é adicionado à solução precursora sol-gel e a mistura é mantida sob agitação para formação de micelas (WANG, ZHAO e LU, 2015).

Visto isso, a escolha da melhor rota depende de uma variedade de fatores, incluindo o tipo de precursor, as condições de síntese e as propriedades desejadas da sílica mesoporosa final. Cada rota tem suas vantagens e desvantagens e deve ser cuidadosamente selecionada para atender às necessidades específicas da aplicação pretendida. Nesse contexto, para o presente trabalho, a rota escolhida é a rota sol-gel, e a seção seguinte fornecerá uma análise detalhada do processo.

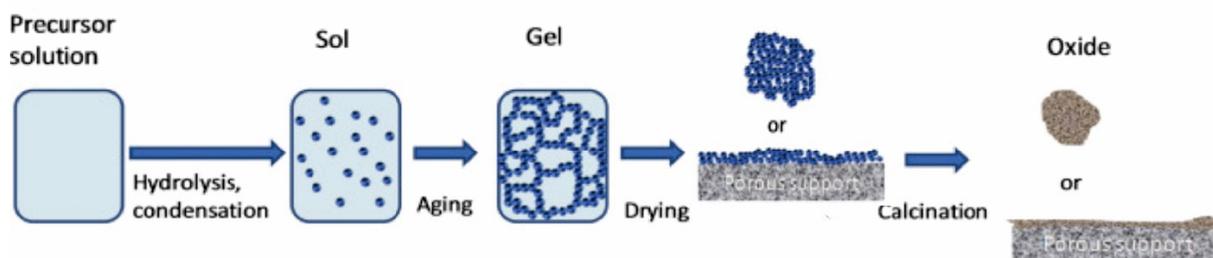
3.3.1. Método sol-gel

Sol-gel é um processo químico utilizado para produzir materiais inorgânicos a partir de soluções líquidas. Essas soluções são geralmente compostas de um precursor metálico ou inorgânico, um solvente orgânico e um agente de condensação. Esse processo envolve três etapas principais: hidrólise, policondensação e gelificação (NAVAS, 2021).

A hidrólise é a primeira etapa da reação sol-gel, na qual as moléculas precursoras são quebradas em íons hidroxila (OH-) e íons metálicos (ou outros íons inorgânicos), através da adição de água. Na policondensação, os íons hidroxila reagem com os íons metálicos (ou outros íons inorgânicos) para formar ligações covalentes, gerando uma rede tridimensional de polímeros. Na gelificação, a rede tridimensional formada na etapa de policondensação começa a se interconectar e se tornar mais densa, resultando na formação de uma estrutura sólida em forma de gel (BRINKER e SCHERER, 2013).

Após a formação do gel, é importante realizar a etapa de calcinação para obter o material desejado. Ela consiste em aquecer o material em altas temperaturas para remover a fase orgânica presente no gel e consolidar sua estrutura. Durante a calcinação, ocorre a queima da fase orgânica e a formação das ligações inorgânicas. A temperatura e o tempo de calcinação podem influenciar significativamente as propriedades do material final (NAVAS, 2021).

Figura 2: Esquemática do processo Sol-gel



Fonte: Adaptado de COMITE, 2017

O processo sol-gel pode ser utilizado para produzir uma ampla variedade de materiais inorgânicos, incluindo sílicas mesoporosas, cerâmicas, vidros e compósitos. Ele também permite a incorporação de diferentes aditivos na estrutura do material, o que pode ser útil para a modificação das suas propriedades físicas e químicas. Além dessa versatilidade, o processo é relativamente simples, o que torna possível a produção em larga escala.

3.3.2. Mecanismo de síntese

O mecanismo de síntese das sílicas mesoporosas pelo método sol-gel ocorre conforme foi citado anteriormente nas três etapas principais da sessão sol-gel (3.3.1), que são elas: hidrólise, policondensação e gelificação. Na etapa de hidrólise, os precursores de silício são dissolvidos em um solvente e reagem com água para formar ácido silícico. Na etapa de policondensação, esses silanóis formados reagem entre si para formar as ligações Si-O-Si, produzindo diversos monômeros de silício. Finalmente, na etapa de gelificação, esses diversos monômeros se aglomeram formando o gel tridimensional que contém uma rede de poros, e após a calcinação obtém-se a sílica mesoporosa.

O mecanismo exato da formação da estrutura mesoporosa ainda é objeto de estudo e debate, podendo ser através da separação de fases ou por condensação por ácidos, porém, o mais aceito é que a presença do surfactante como agente porogênico seja fundamental para a criação da porosidade. O surfactante forma micelas que são incorporadas na estrutura do gel e são posteriormente removidas por lavagem ou calcinação, deixando poros de tamanho uniforme na sílica mesoporosa. A escolha dos precursores, solventes e surfactantes pode afetar significativamente as propriedades finais do material (OLIVEIRA, 2022; SCHÜTH, 2021).

3.4. Precursores

Os precursores são moléculas ou compostos que são usados como matérias-primas para a síntese de sílicas mesoporosas. Eles desempenham um papel fundamental na determinação das propriedades finais da sílica mesoporosa, como a sua estrutura, tamanho de poros e propriedades superficiais (KRUK, 2019).

Os precursores mais comuns para a síntese de sílicas mesoporosas formam compostos de sílica que contêm grupos silanol (-Si-OH), que se condensam para formar ligações Si-O-Si e, eventualmente, a estrutura tridimensional da sílica mesoporosa (KAMINKER, 2019).

Além disso, os precursores podem ser modificados quimicamente para introduzir funcionalidades específicas na estrutura da sílica mesoporosa. Isso permite que a sílica mesoporosa tenha propriedades específicas, como seletividade para certas moléculas ou maior estabilidade térmica (LIU, 2021).

Assim, a escolha do precursor a ser utilizado na síntese da sílica mesoporosa é um fator importante na determinação das propriedades do material final e, portanto, deve ser cuidadosamente selecionado para atender às necessidades específicas da aplicação pretendida.

3.4.1. Silicato de sódio

O silicato de sódio é um precursor comumente usado na síntese de sílicas mesoporosas. Este composto, que é uma fonte rica em silício, pode reagir com ácido mineral em condições alcalinas e altas temperaturas para formar partículas primárias de sílica. A precipitação agregada dessas partículas ocorre por meio de floculação em meio alcalino (SACRAMENTO, 2023).

A escolha do silicato de sódio como precursor na síntese de sílicas mesoporosas tem várias vantagens. Primeiro, o silicato de sódio é relativamente barato e facilmente disponível, o que torna a síntese de sílicas mesoporosas mais econômica. Além disso, o silicato de sódio pode ser facilmente modificado para ajustar as propriedades da sílica mesoporosa, como o tamanho e a forma dos poros.

Em resumo, o silicato de sódio é um precursor versátil e econômico para a síntese de sílicas mesoporosas.

3.4.2. Tetraetilortossilicato (TEOS)

O tetraetilortossilicato (TEOS) é um alcóxido tetrafuncional e é uma das espécies mais comumente utilizadas como monômeros na formação de sílicas mesoporosas. O TEOS é um precursor versátil e eficaz para a síntese de sílicas mesoporosas (MIRZAEI, 2020).

Em particular, a utilização do TEOS como precursor na síntese de sílicas mesoporosas proporciona uma flexibilidade significativa no controle das propriedades do material. No entanto, uma abordagem notável para a utilização do TEOS é a sua incorporação no método sol-gel, amplamente reconhecido pela capacidade de controlar finamente a estrutura e a porosidade dos materiais (MIRZAEI, 2020).

As sílicas mesoporosas sintetizadas a partir de TEOS podem ser caracterizadas por uma grande área superficial específica e diâmetros de poros na faixa de 2 a 50 nanômetros (LI, et al., 2019). Além disso, o TEOS permite a formação de sílicas mesoporosas com uma distribuição de tamanho de poro estreita e bem definida.

3.4.3. Casca de arroz

A casca de arroz é um subproduto da produção de arroz e é frequentemente descartada ou utilizada como fonte de energia. Contudo, sua composição é rica em sílica e a torna valiosa

para aplicações na ciência dos materiais, visto que as cinzas da casca de arroz contêm sílica amorfa e outras impurezas (OLIVEIRA, 2014).

A síntese de sílicas mesoporosas a partir das cinzas da casca de arroz geralmente envolve etapas como calcinação para remover impurezas, seguida por tratamentos ácidos para extrair a sílica amorfa. Métodos como a síntese sol-gel são frequentemente empregados para obter uma matriz mesoporosa bem estruturada (OLIVEIRA, 2022).

As sílicas mesoporosas derivadas da casca de arroz exibem propriedades únicas devido à sua origem natural. Podem ser aplicadas em diversas áreas, como catálise, adsorção, liberação controlada de fármacos e sensores. A estrutura porosa permite o armazenamento eficiente de moléculas, enquanto a sílica fornece estabilidade química (OLIVEIRA, 2022).

A utilização da casca de arroz como precursor promove a sustentabilidade ao transformar os resíduos agrícolas em materiais de alto valor. Essa abordagem alinha-se com a busca por alternativas sustentáveis na produção de materiais avançados.

3.4.4. Quartzo

O quartzo é uma forma cristalina de dióxido de silício (SiO_2), e é encontrado em grande quantidade na natureza. Sua abundância e disponibilidade fazem dele uma fonte econômica e sustentável para a síntese de sílicas mesoporosas em comparação com outros precursores mais caros.

A estrutura cristalina do quartzo é suscetível à desestruturação durante o processo de síntese. A reação promove a degradação da ordenação cristalina do quartzo, resultando em sílica amorfa, à semelhança dos demais precursores (QI, 2021).

Ao utilizar o quartzo como precursor na síntese, abre-se a oportunidade de ajustar o tamanho dos poros por meio de técnicas avançadas de modificação da superfície e condições de síntese criteriosamente controladas. Este processo permite um refinamento preciso das propriedades das sílicas mesoporosas, otimizando sua utilidade em diversas aplicações (ZHU, 2020).

Em suma, a escolha do quartzo como precursor não apenas aproveita sua abundância e sustentabilidade, mas também destaca-se pela capacidade de manipulação precisa das

características estruturais das sílicas mesoporosas resultantes, abrindo caminho para aplicações diversificadas e inovadoras.

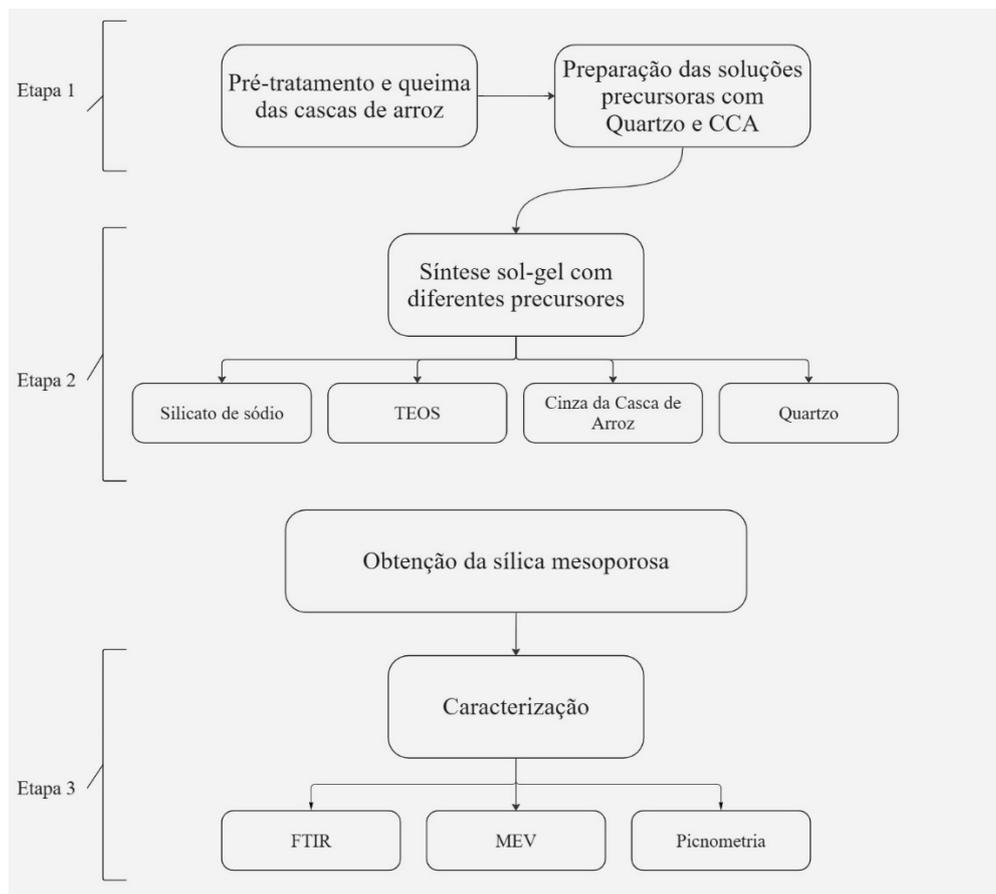
4. Material e métodos

Esta seção aborda os procedimentos executados na realização do trabalho. A metodologia adotada é uma adaptação da metodologia utilizada pelos autores VYSHEGORODTSEVA, LARICHEV e MAMONTOV em 2019 e será apresentada nas sessões seguintes. A casca de arroz teve um pré-tratamento de limpeza e queima para a próxima etapa de preparação do precursor a ser utilizado. O quartzo e as cinzas da casca de arroz (CCA) foram solubilizados em um procedimento (Adaptado de ARUMUGAM e PONNUSAMI, 2013) a fim de obter uma solução de sílica como precursor. Os precursores Silicato de sódio e TEOS não precisaram de preparação e já são prontos para o uso na síntese dos materiais.

O experimento foi dividido em 3 etapas, sendo a etapa de tratamento e preparação dos precursores, etapa de síntese das sílicas mesoporosas pelo método sol-gel, e por fim, as caracterizações.

Um fluxograma que esquematiza as etapas do trabalho é apresentado na Figura 3 abaixo.

Figura 3: Fluxograma das etapas do trabalho



Fonte: Autor, 2023

4.1. Tratamento das cascas de arroz e preparo da solução precursora com quartzo e cinzas da casca de arroz

As cascas de arroz foram previamente tratadas em uma solução de HCl 0,5 mol/L que foi aquecida à 60 °C e mantida em agitação magnética por 30 minutos, a fim de remover todas as impurezas metálicas presentes no material. Em seguida, as cascas foram retiradas da solução, peneiradas e lavadas com água deionizada e colocadas para secar em estufa sem ventilação a 60 °C por 24 horas.

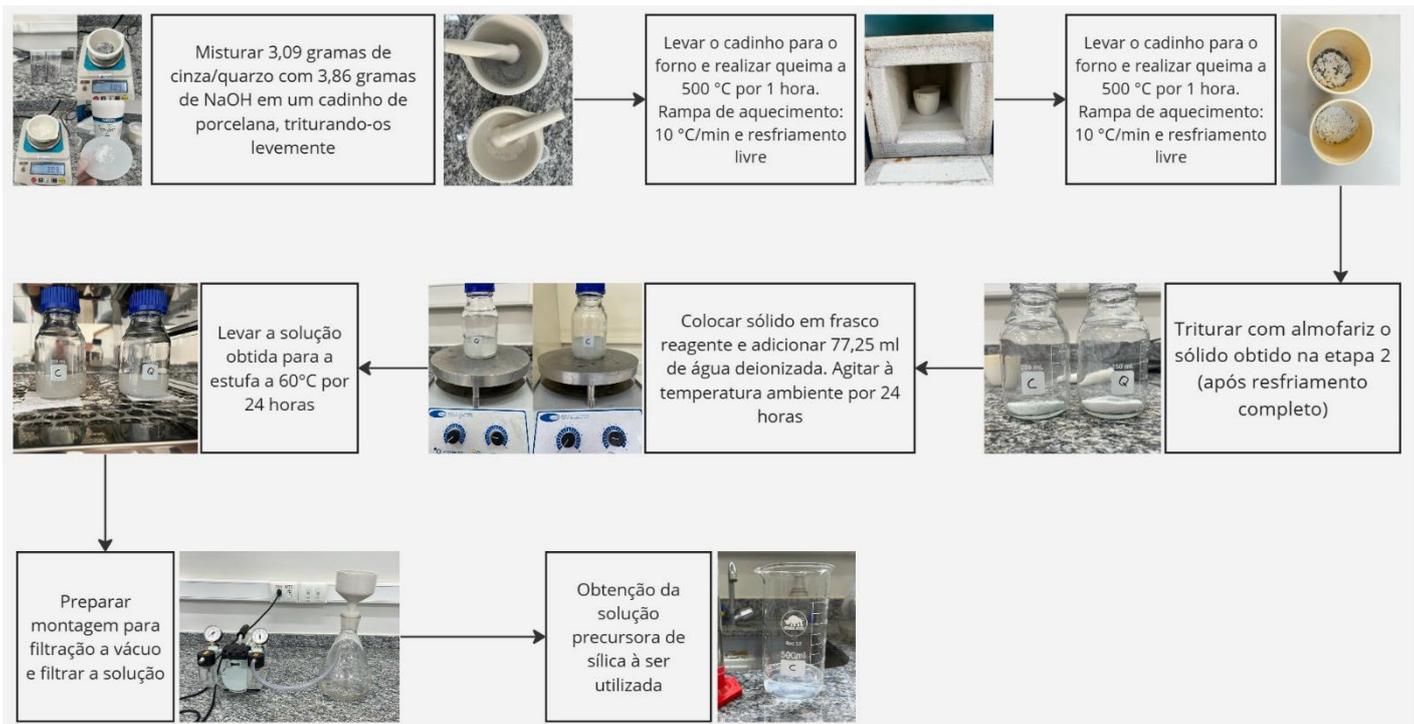
O tratamento com ácido clorídrico remove as impurezas metálicas das cascas de arroz através de reações químicas que formam compostos solúveis em água. A lavagem subsequente e a secagem garantem a remoção completa dos resíduos ácidos e impurezas solúveis, resultando em cascas de arroz purificadas.

As cascas foram queimadas a fim de se obter somente a matéria inorgânica (sílica) presente no material. A queima das cascas foi realizada em forno mufla a 600 °C (aquecimento com rampa de 10 °C/min) por 2h e com resfriamento livre.

Após o pré-tratamento das cascas preparou-se a solução precursora com as CCA e o quartzo seguindo a metodologia adaptada de ARUMUGAM e PONNUSAMI, 2013 e que está descrita a seguir:

1. Misturar 3,09 gramas de cinza/quarzo com 3,86 gramas de NaOH em um cadinho de porcelana, triturando-os levemente;
2. Levar o cadinho para o forno e realizar queima a 500 °C por 1 hora. Rampa de aquecimento: 10 °C/min e resfriamento livre;
3. Triturar com almofariz o sólido obtido na etapa 2 (após resfriamento completo);
4. Colocar sólido em frasco reagente e adicionar 77,25 ml de água deionizada. Agitar à temperatura ambiente por 24 horas;
5. Levar a solução obtida para a estufa a 60°C por 24 horas;
6. Preparar montagem para filtração a vácuo e filtrar a solução;
7. Descartar o sólido retido no filtro e armazenar a solução precursora formada que será utilizada na síntese das SM's pelo método sol-gel.

Figura 4: Fluxograma com etapas de preparo das soluções precursoras



Fonte: Autor, 2023

4.2. Síntese das SM's

Os reagentes utilizados para a produção das SM's em estudo estão listados na Tabela abaixo.

Tabela 1: Reagentes utilizados no trabalho.

Nome	Abreviação	Fórmula
Silicato de sódio		Na_2SiO_3
Tetraetilortosilicato	TEOS	$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$
Solução precursora de quartzo		SiO_2
Solução precursora das cinzas da casca de arroz	CCA	SiO_2
Brometo de cetil-trimetil-amônio	CTAB	$\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$
Água deionizada	H_2O	H_2O

Ácido clorídrico	HCl	HCl
Hidróxido de sódio	NaOH	NaOH

Como dito anteriormente, para sintetizar as sílicas mesoporosas, é necessário um precursor de sílica, um agente estruturante (surfactante ou polímero), uma fonte de álcali e água. Como o objetivo é analisar a variação dos precursores, foram utilizados quatro tipos diferentes de precursores de sílica, sendo eles o TEOS e o silicato de sódio, ambos sintéticos, e o quartzo e as cinzas da casca de arroz, ambos obtidos por fontes naturais. Mantiveram-se as mesmas quantidades e concentrações de sílica (SiO_2) para todas as amostras (0,1056 mol em 1 litro de solução). O agente estruturante utilizado em todas as amostras foi o surfactante CTAB, e para controle de alcalinidade foram utilizados bases e ácidos (NaOH e HCl).

O silicato de sódio foi produzido pela empresa Auros química, e possuía pureza de 53,20% de SiO_2 em sua composição, o TEOS foi produzido pela empresa Sigma Aldrich e possuía 98% de pureza de sílica, o quartzo e a casca de arroz foram tratados conforme descrito na sessão 4.1 a fim de obter a solução precursora com purezas esperadas de 98% de sílica.

A Tabela 2 apresenta as quantidades das misturas que foram utilizadas para a formulação e síntese das amostras, onde SM-SS refere-se à formulação com silicato de sódio, SM-TEOS refere-se à formulação com TEOS, SM-CCA à formulação com as CCA e por fim, SM-Q à formulação com quartzo.

Tabela 2: Composição das misturas utilizadas para a síntese.

Nome da amostra	H ₂ O (ml)	CTAB (g)	Silicato de sódio (g)	TEOS (ml)	CCA (ml)	Quartzo (ml)	HCl (ml)	NaOH
SM-SS	487,94	2,35	5,82	—	—	—	2	—
SM-TEOS	487,94	2,35	—	11,74	—	—	—	0,5 ml
SM-CCA	413,11	2,35	—	—	77,25	—	2	—
SM-Q	413,11	2,35	—	—	—	77,25	2	—

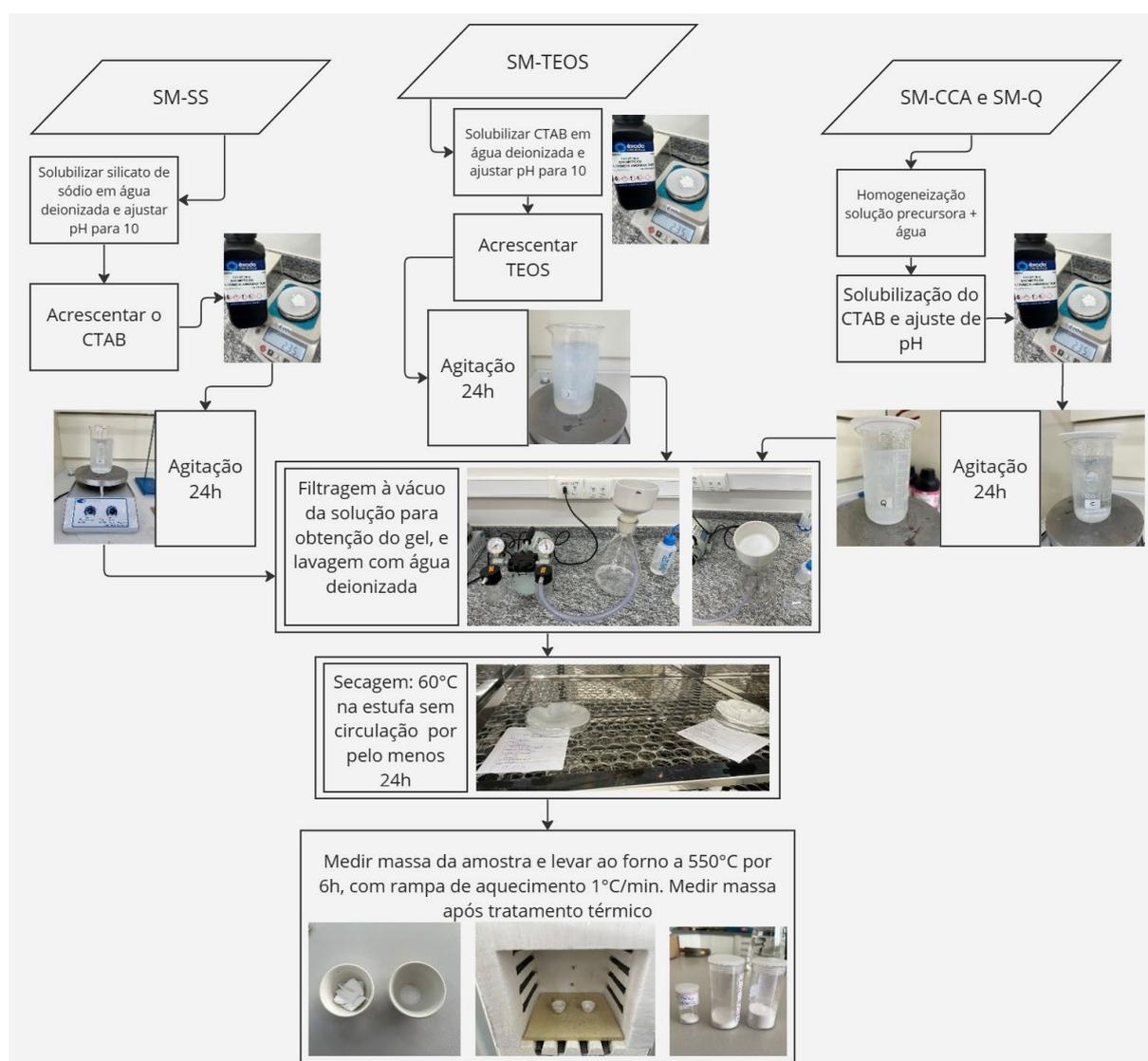
A síntese utiliza o método sol-gel em todos os precursores, com algumas peculiaridades específicas para cada um deles. A metodologia utilizada foi baseada no que os autores VYSHEGORODTSEVA, LARICHEV e MAMONTOV escreveram em 2019 e está ilustrada conforme o fluxograma apresentado na Figura 5, e é detalhada na Tabela abaixo.

Tabela 3: Metodologia de síntese para os diferentes precursores.

	SM-SS	SM-TEOS	SM-Q e SM-CCA
1	Solubilização por agitação magnética de 5,82 gramas do precursor em 487,94 ml de água deionizada por 30 minutos;	Solubilização por agitação magnética de 2,35 gramas do surfactante (CTAB) em 487,94 ml de água deionizada por 30 minutos;	Homogeneização de 413,11 ml de água deionizada com os 77,25 ml da solução precursora de quartzo e das CCA;
2	Ajuste do pH da solução para 10 com 2 ml de ácido HCl	Ajuste do pH da solução obtida na etapa 1 para 10 com 0,5 ml de NaOH;	Solubilização por agitação magnética de 2,35 gramas do surfactante (CTAB) na solução obtida na etapa 1 por 24 horas;
3	Adição de 2,35 gramas do surfactante (CTAB) à solução obtida, e manter em agitação por 24 horas	Adição de 11,74 ml do precursor TEOS à solução obtida, e manter em agitação por 24 horas;	Ajuste do pH da solução obtida para 10 com 2 ml de HCl;
4	Filtração a vácuo da solução com papel filtro para retenção do gel formado na etapa anterior, e em seguida lavagem com água deionizada		
5	Secagem: 60 °C na estufa sem circulação por pelo menos 24h;		
6	Medir massa do material obtido para realização do tratamento térmico;		

7	Calcinação/Tratamento térmico: Levar material ao forno em cadinho para tratamento térmico a 550 °C por 6h, com rampa de aquecimento de 1 °C/min;
8	Medir massa obtida após queima;
9	Trituração da amostra com almofariz.

Figura 5: fluxograma da metodologia de síntese.



Fonte: Autor, 2023

4.2.1. Tratamento térmico

O tratamento térmico após a secagem é uma etapa crítica na síntese de sílicas mesoporosas. Durante o processo de secagem, a água presente na rede de sílica é removida e ocorre a formação de um material altamente poroso, conhecido como xerogel. No entanto, a estrutura mesoporosa formada durante a etapa de gelificação é instável e pode se colapsar durante a secagem, resultando em uma estrutura menos porosa e menos organizada (SOUZA, 2022). Tendo em vista isso, após a etapa de secagem, os materiais foram submetidos a etapa de tratamento térmico.

O tratamento térmico objetiva-se remover completamente a matéria orgânica presente no xerogel para promover a condensação das moléculas precursoras de sílica. Juntamente com a remoção do surfactante, controla-se a formação dos poros a fim de construir uma rede de sílica porosa e organizada (AVILA, 2015).

O tratamento foi realizado no forno Jung, modelo LF02312, presente no laboratório de Processamento de Materiais da UFLA, no qual foi possível programar e realizar uma rampa de aquecimento de 1 °C/min, e que ao atingir 550 °C se manteve por 6h. O resfriamento foi feito dentro do forno e as massas das amostras foram medidas antes e depois do tratamento, a fim de analisar a quantidade de massa removida.

Figura 6: Amostras em início de tratamento térmico no forno utilizado



Fonte: Autor, 2023

4.3. Caracterizações

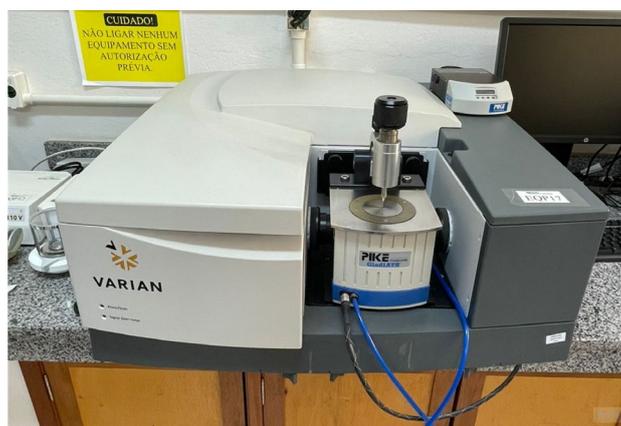
As sílicas mesoporosas foram caracterizadas por MEV, a fim de observar a forma, tamanho, distribuição de poros e a presença de aglomerados ou defeitos; por FTIR, a fim de identificar os grupos funcionais presentes no material; e por picnometria, para medir a densidade aparente da SM, que se relaciona também ao tamanho e à distribuição de poros.

Os parâmetros, equipamentos e procedimentos adotados para caracterização das sílicas mesoporosas são apresentados a seguir.

4.3.1. Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Com o efeito dos tratamentos de secagem e calcinação, as amostras livres de umidade foram trituradas por almofariz e para realização da análise utilizou-se a técnica de Reflectância Total Atenuada (ATR). Foi utilizado o espectrômetro Varian FT-IR 660 (Figura 7), presente nos laboratórios da Central de Análise e Prospecção Química (CAPQ) na Universidade Federal de Lavras (UFLA). Os espectros foram obtidos utilizando 64 scans por amostra entre 400 e 4000 cm^{-1} e uma resolução de 2 cm^{-1} .

Figura 7: Equipamento espectrômetro Varian FT-IR 660.



Fonte: Autor, 2023

4.3.2. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Para a obtenção das micrografias das sílicas mesoporosas foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura da marca Tescan Modelo Clara (Figura 8), presente nos laboratórios de

fitopatologia da UFLA, e operando a 10 keV. As amostras foram espalhadas sobre fitas adesivas de carbono dupla-face, previamente coladas sobre porta-amostras de alumínio (*stubs*), e recobertas com ouro.

Figura 8: Equipamento MEV que foi utilizado.



Fonte: Autor, 2023

4.3.3. Picnometria

Para a realização da picnometria utilizou-se o instrumento picnômetro (Figura 9) e a metodologia adotada é descrita abaixo:

1. Pesar e reservar a quantidade necessária de amostra;
2. Transferir amostra para o picnômetro que deve estar limpo e seco;
3. Adicionar água desaerada sem que forme bolhas;
4. Tampar o sistema de maneira que o capilar fique todo preenchido;
5. Pesar picnômetro + amostra + água (Conjunto 1);
6. Medir a temperatura da água;
7. Descartar tudo → lavar picnômetro → completar com água desaerada → pesar (Conjunto 2).

Com os resultados obtidos é possível calcular a densidade das partículas a partir da equação a seguir:

$$D_p = \frac{\text{Massa amostra}}{(\text{Conjunto 2} + \text{Massa amostra}) - \text{Conjunto 1}} \times \frac{1}{\text{Densidade água}}. \quad (1)$$

Onde,

D_p = Densidade das partículas;

Conjunto 1 = Massa do picnômetro completo com amostra e água;

Conjunto 2 = Massa do picnômetro completo somente com água;

Densidade da água é obtida em função da temperatura medida.

Figura 9: Picnômetro utilizado



Fonte: Autor, 2023.

As análises de picnometria foram feitas em triplicata a fim de reduzir a variabilidade dos dados, permitindo uma estimativa mais precisa dos valores médios e reduzindo a chance de erros aleatórios.

5. Resultados e discussão

A presente sessão aborda as discussões referentes aos resultados obtidos por todas as etapas do projeto. A sessão 5.1 discute os resultados obtidos no procedimento sol-gel de síntese, incluindo o efeito das etapas da síntese, e os possíveis erros e acertos. A sessão 5.2 apresenta a avaliação do rendimento e perda de massa do material após o tratamento térmico. A sessão 5.3 descreve a análise por FTIR realizada para identificar a presença de grupos funcionais na sílica mesoporosa. A sessão 5.4 apresenta e discorre sobre os resultados de morfologia analisados por microscopia eletrônica de varredura. E por fim, a sessão 5.5 é referente a picnometria realizada para medir a densidade aparente da sílica mesoporosa, relacionando ao tamanho e distribuição de poros.

Esses sub-tópicos descrevem as técnicas utilizadas na caracterização das sílicas mesoporosas e fornecem informações importantes sobre a estrutura e propriedades desses materiais.

5.1. Síntese sol-gel

A síntese adotada através do método de sol-gel teve os mesmos parâmetros para todas as soluções precursoras, logo, foi utilizado os mesmos tempos de preparo, o pH utilizado foi 10 e foi mantido em todos os preparos, a temperatura de todas as sínteses foi a temperatura ambiente (aproximadamente 30 °C), e com isso, pode-se analisar as variações dos resultados.

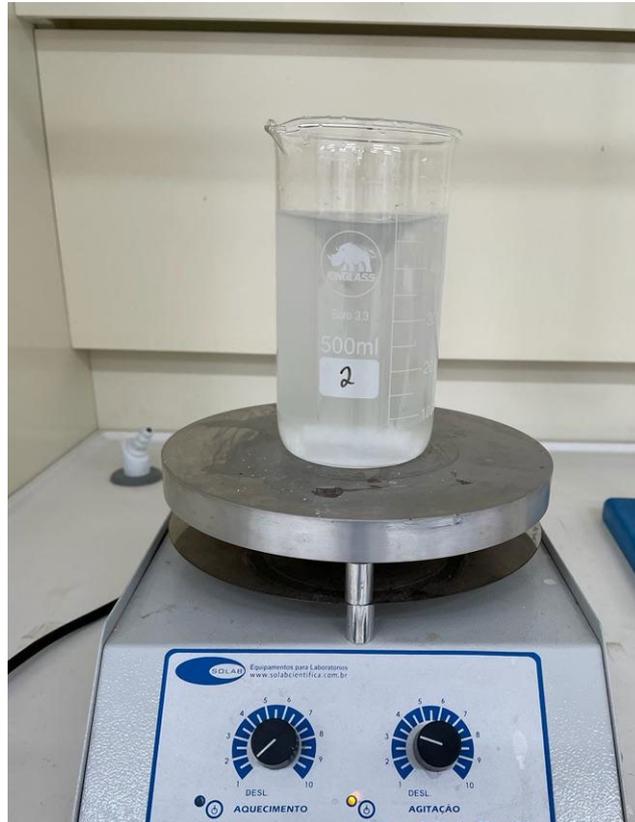
5.1.1. SM-SS

A síntese de sílicas mesoporosas empregando o silicato de sódio como precursor iniciou-se com a dissolução do sólido precursor em água. Durante a adição do surfactante à solução a temperatura ambiente, observou-se uma transição na coloração da solução de transparente para esbranquiçada e turva, indicando a ocorrência da reação entre os elementos presentes. Esta mudança visual é um marcador significativo da formação do gel precursor (NASERI, 2010).

Após 24 horas de agitação, a solução apresentou um caráter viscoso, característico do processo sol-gel, indicando a formação da estrutura gelatinosa desejada (Figura 10). Na etapa subsequente de filtração à vácuo, constatou-se que o período de agitação foi adequado para a

formação da fase gelatinosa, sendo retida integralmente pelo papel filtro. O material retido foi, então, submetido à remoção da água em estufa por 24 horas.

Figura 10: Solução com precursor silicato de sódio após 24h de agitação



Fonte: Autor, 2023

Após a secagem obteve-se uma massa de 5,38 gramas do material, que foi dividida em duas partes para comparar a ação do tratamento térmico, portanto, uma para observação com tratamento térmico e a outra sem o tratamento térmico. A Figura 11 apresenta o material retido pelo papel filtro, evidenciando a fase de pó obtida após o processo de secagem.

Figura 11: Xerogel obtido após secagem por 24 horas na estufa.



Fonte: Autor, 2023

Posteriormente, procedeu-se ao tratamento térmico e a trituração com almofariz para obtenção da sílica mesoporosa. Essa etapa é crucial para a remoção do surfactante e a promoção da estrutura mesoporosa desejada (HACHEMAOUI, 2020).

Os resultados obtidos até o momento indicam um sucesso na obtenção da fase gelatinosa precursora, sinalizando o potencial da síntese de sílicas mesoporosas com o uso do silicato de sódio. Adicionalmente, a análise por técnicas avançadas, como microscopia eletrônica de varredura (MEV) e a espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), proporcionarão uma compreensão mais detalhada da estrutura morfológica e das interações químicas presentes na sílica mesoporosa obtida.

5.1.2. SM-TEOS

Ao contrário da síntese com silicato de sódio, a utilização do precursor TEOS originou uma solução inicialmente translúcida. Após 24 horas de agitação, a solução adquiriu uma coloração esbranquiçada, no entanto, não manifestou nenhum caráter viscoso, como evidenciado na Figura 12. Este comportamento distinto está intrinsecamente relacionado à velocidade de hidrólise dos precursores, sendo o TEOS um precursor orgânico que hidrolisa mais lentamente em comparação com o silicato de sódio, um precursor inorgânico de hidrólise mais rápida (FUENTES-GARCÍA, 2021). Esta discrepância sugere que o processo de síntese

da sílica mesoporosa utilizando silicato de sódio é mais rápido, podendo resultar em sílicas mesoporosas com tamanhos e porosidade distintos.

Figura 12: Solução com precursor TEOS antes e depois de 24 horas de agitação, respectivamente.



Fonte: Autor, 2023

Ao realizar a filtração, observou-se uma diminuta formação da fase gel, ao contrário da síntese com silicato de sódio, onde a formação de gel foi substancial. Este comportamento está alinhado com a literatura, corroborando a natureza mais lenta da hidrólise do TEOS. Ao final do processo de secagem, obteve-se 0,36g de material para a amostra SM-TEOS.

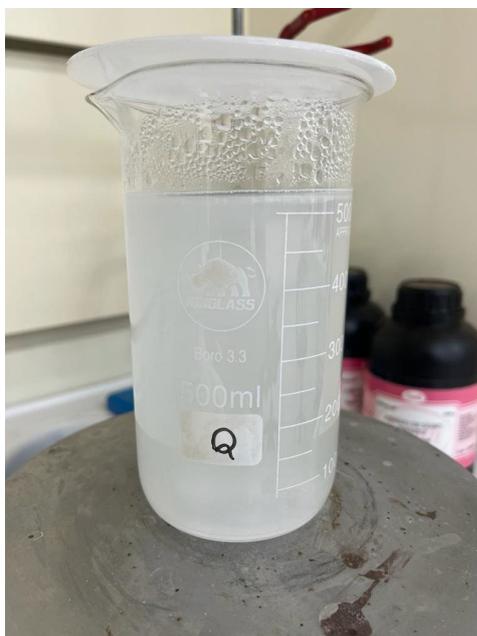
A análise da falha na formação da fase gel e a quantidade reduzida de material obtido sugere a necessidade de ajustes nos parâmetros experimentais ao empregar o TEOS como precursor. Explorações mais aprofundadas, como a otimização das condições de síntese, a avaliação de diferentes proporções de reagentes e o aumento na temperatura da reação devem ser consideradas para aprimorar a eficácia do método em trabalhos futuros.

5.1.3. SM-Q

A síntese com o precursor de quartzo assemelhou-se à do TEOS, iniciando-se com uma solução transparente e terminando em uma coloração esbranquiçada, conforme apresentado na Figura 13.

Este comportamento sugere similaridades na cinética de reação entre os dois precursores, indicando que ambos possuem uma hidrólise mais lenta em comparação com o silicato de sódio, conforme discutido anteriormente.

Figura 13: Solução com precursor de quartzo após 24 horas de agitação.

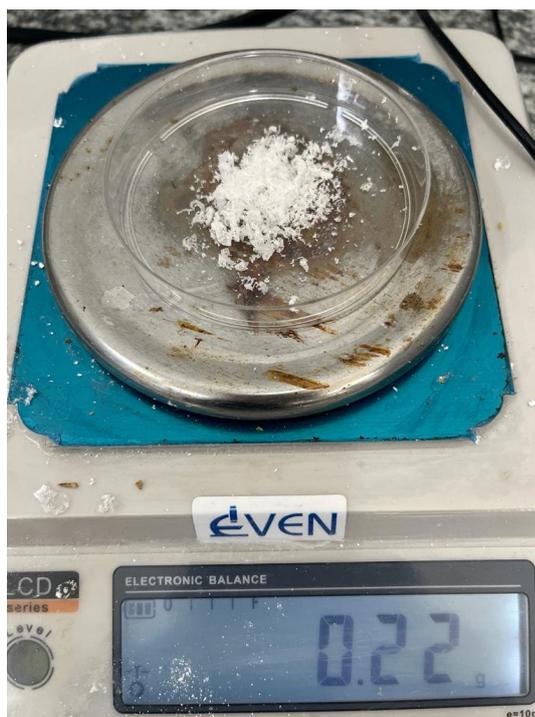


Fonte: Autor, 2023

O processo de filtração revelou uma característica comum com a síntese utilizando TEOS, pois não houve formação visível de material retido no papel filtro. Este resultado pode ser atribuído à baixa formação da fase gel durante a síntese.

Após a secagem na estufa, obteve-se 0,22 gramas de material, como apresentado na Figura 14. No entanto, é notável que após o tratamento térmico, a quantidade de material se reduziu drasticamente para menos de 0,01 gramas, conforme evidenciado na Figura 15.

Figura 14: Material proveniente do quartzo obtido após secagem na estufa.



Fonte: Autor, 2023

Figura 15: Material proveniente do quartzo obtido após calcinação.



Fonte: Autor, 2023

A significativa redução de massa após o tratamento térmico pode indicar uma perda substancial de material durante esse estágio do processo. Esse fenômeno está diretamente associado à volatilização do surfactante, desempenhando um papel significativo na formação dos poros. Além disso, pode-se relacionar também com características específicas do quartzo como precursor, tais como impurezas ou reações secundárias que afetam a estabilidade da estrutura mesoporosa durante a calcinação (HACHEMAOUI, 2020).

Nesse contexto, análises mais detalhadas, como difração de raios-X (DRX) ou microanálise por energia dispersiva de raios-X (EDS), poderiam fornecer informações adicionais sobre as transformações estruturais e composicionais durante o tratamento térmico, porém como a quantidade de material obtida foi muito baixa, não se pode realizar essas análises.

5.1.4. SM-CCA

Na síntese utilizando o precursor das cinzas da casca de arroz, a solução resultante após 24 horas de agitação permaneceu transparente, com evidente acúmulo de material nas paredes do béquer, conforme mostrado na Figura 16.

Figura 16: Solução com precursor de CCA após 24 horas de agitação.



Fonte: Autor, 2023

A observação do acúmulo de material nas paredes sugere uma possível falta de interação entre a solução precursora e o surfactante, levantando a hipótese de que a reação necessária para a formação da fase gel pode não ter ocorrido de maneira efetiva.

Esta peculiaridade destaca a importância de considerar as características específicas de cada precursor durante o desenvolvimento do método sol-gel.

Prosseguindo com o procedimento, a solução agitada foi submetida à filtração, mais uma vez sem a formação visível de qualquer material retido no papel filtro. Após a secagem, obteve-se 0,11 gramas de material, como ilustrado na figura abaixo:

Figura 17: Material proveniente das CCA obtido após secagem na estufa.



Fonte: Autor, 2023

Semelhante ao que foi observado com o quartzo, o material obtido foi calcinado, resultando em uma redução drástica para menos de 0,01 gramas após o tratamento térmico, conforme apresentado na Figura 18.

Figura 18: Material proveniente das CCA obtido após calcinação.



Fonte: Autor, 2023

A falta de formação da fase gel durante o procedimento e a expressiva perda de material após o tratamento térmico apontam para desafios significativos na síntese utilizando as cinzas da casca de arroz como precursor. A natureza complexa e variável dessas cinzas pode influenciar diretamente na eficácia do método sol-gel.

5.1.5. Discussão SM

Conforme discutido anteriormente, a análise dos resultados revela variações significativas no processo de síntese de sílicas mesoporosas por meio do método sol-gel, utilizando os diferentes precursores: silicato de sódio, TEOS, quartzo e cinzas da casca de arroz.

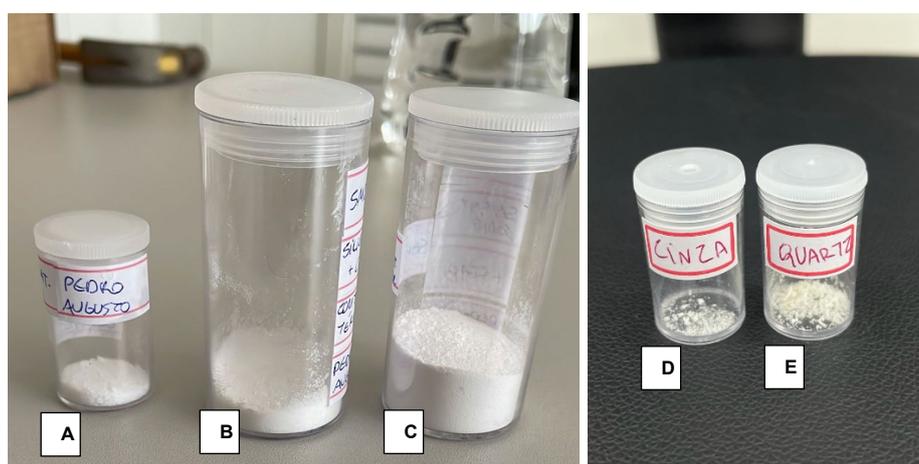
De acordo com SILVA, A. C. *et al.* (2014), a formação das partículas pode ser dividida em dois estágios: nucleação e crescimento, processos que são fortemente correlacionados e influenciados com a taxa de concentração de precursor/surfactante na mistura. O estudo, portanto, esperava que, ao misturar quantidades equivalentes de sílica e CTAB em mols/L, as diferentes formulações deveriam resultar em quantidades semelhantes de material após a

síntese. Contudo, os resultados obtidos revelaram uma disparidade significativa, principalmente com uma maior formação de material na amostra SM-SS.

Uma das hipóteses formuladas para explicar essa discrepância aponta para a pureza dos precursores utilizados. Suspeita-se que os precursores tetraetilortossilicato, quartzo e cinzas da casca de arroz possam não ter atingido a pureza esperada de 98%, o que, por sua vez, influenciou negativamente na quantidade final de sílica sintetizada, resultando em valores inferiores a 0,4 gramas de amostra.

A Figura 19 apresenta as quantidades finais de produto que foram obtidos após todo o procedimento de síntese.

Figura 19: Materiais obtidos após síntese completa.



A (SM-TEOS); B (SM-SS após trat. térmico); C (SM-SS sem trat. térmico); D (SM-CCA); E (SM-Q).

Fonte: Autor, 2023

Considerando que o método sol-gel é sensível às condições de preparo, outra hipótese é que o tempo e a temperatura podem ter contribuído para resultados inconsistentes. Diferenças na temperatura durante a etapa de agitação, filtração e secagem podem ter afetado a taxa de reação, a formação da fase gel e a evolução das partículas.

Se a temperatura durante a agitação fosse mais elevada em uma formulação em comparação com outra, isso poderia acelerar a hidrólise do precursor, resultando em uma nucleação mais rápida e, possivelmente, em partículas de tamanho diferente. Da mesma forma, variações na temperatura durante a filtração e secagem poderiam influenciar a remoção da água e a consolidação da estrutura mesoporosa.

Assim, visto que cada precursor tem sua peculiaridade, a estabilização da temperatura para todas as formulações no processo sol-gel pode ter levado a resultados divergentes entre as

amostras, comprometendo a formação adequada da sílica mesoporosa, e sugerindo então uma adaptação específica para cada precursor nessa etapa

Esta hipótese destaca a importância de um controle preciso da temperatura ao longo de todo o processo, desde a preparação da mistura precursora até as etapas finais de secagem e tratamento térmico, assegurando condições homogêneas para a síntese eficiente das sílicas mesoporosas.

Contudo, é crucial ressaltar que cada precursor apresentou suas próprias características distintas durante o processo de síntese. O silicato de sódio, por exemplo, demonstrou uma reatividade mais pronunciada, culminando em uma formação maior de sílica, enquanto os demais apresentaram desafios específicos relacionados à velocidade de hidrólise e interação efetiva entre os componentes.

Diante desses resultados, torna-se claro que, além do controle de tempo e pH, a seleção cuidadosa dos precursores, a verificação rigorosa de sua temperatura e pureza são etapas cruciais no desenvolvimento de sílicas mesoporosas via método sol-gel. A compreensão das peculiaridades de cada precursor possibilita ajustes precisos nos parâmetros de síntese, visando a obtenção de resultados mais consistentes e representativos.

5.2. Rendimento e perda após tratamento térmico

Separou-se uma parte da amostra SM-SS para ser tratada e outra para ficar como controle, e para as outras amostras, como formou pouco material, utilizou-se 100% do material obtido.

As análises pós tratamento térmico revelaram perdas de massa substanciais, indicando a remoção efetiva dos componentes voláteis. A Tabela abaixo apresenta as massas antes e depois do tratamento térmico para cada amostra, destacando a significativa redução de massa em todas as formulações.

Tabela 4: Massas antes e depois do tratamento térmico.

Amostra	Antes do tratamento (g)	Depois do tratamento (g)	Perda (%)
SM-SS	1,98	1,1	44,44
SM-TEOS	0,36	0,24	33,33
SM-Q	0,22	<0,01	>99%
SM-CCA	0,11	<0,01	>99%

A observação das expressivas perdas de massa nas amostras SM-Q e SM-CCA, superiores a 99%, levanta uma hipótese intrigante e crucial para a compreensão do mecanismo de síntese. A magnitude dessas perdas sugere que essas amostras podem ter incorporado uma proporção substancial do surfactante CTAB durante a síntese, com o mesmo precipitando-se de forma mais acentuada nesses do que nos demais precursores. Este fenômeno resultou na formação de uma quantidade limitada de pó, indicando um mecanismo de síntese incompleto para esses precursores.

A alta porcentagem de perda de massa pode ser atribuída à predominância do surfactante nas amostras SM-Q e SM-CCA, indicando que a síntese desses precursores pode não ter alcançado a completa condensação das moléculas precursoras de sílica. Esta interpretação destaca a sensibilidade do processo de síntese e reforça a necessidade de ajustes específicos para cada precursor, visando a obtenção de sílicas mesoporosas com propriedades desejadas.

No contexto da presente investigação, a caracterização abrangente das amostras é essencial para obter insights detalhados sobre sua estrutura e propriedades. Entretanto, é necessário reconhecer que as amostras SM-Q (quartzo) e SM-CCA (cinzas da casca de arroz) apresentaram desafios específicos relacionados à baixa produção de material durante a síntese.

Nas amostras mencionadas, a quantidade de material obtido após o tratamento térmico foi significativamente reduzida, atingindo valores inferiores a 0,01 gramas. Esta quantidade insuficiente inviabilizou a preparação adequada das amostras para a MEV e picnometria.

5.3. FTIR

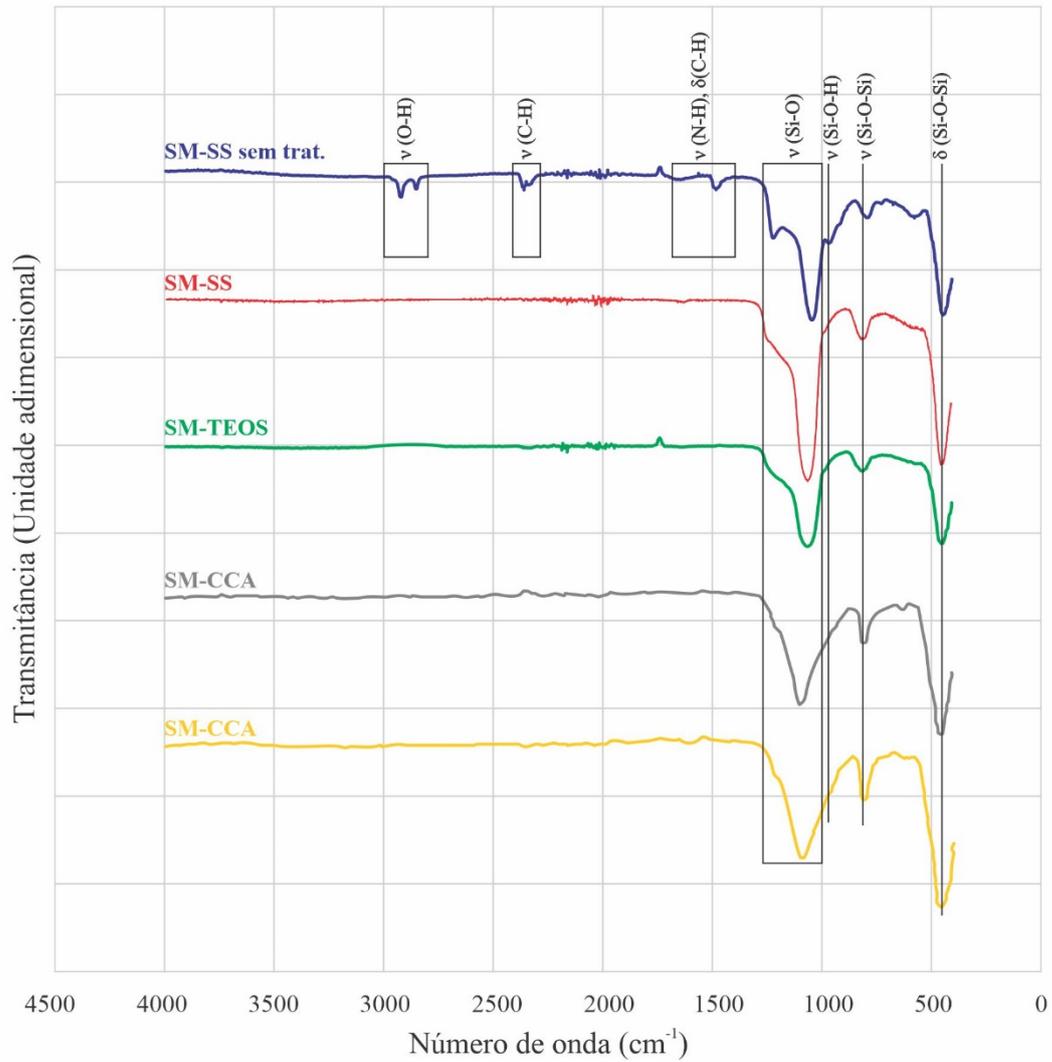
Os espectros obtidos pela análise de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier estão apresentados na Figura 20. O FTIR possibilita a análise e comparação da estrutura química das sílicas mesoporosas que foram obtidas a partir da variação de seus precursores na síntese.

Pela amostra de SM-SS controle, é possível também analisar a parte orgânica que foi degradada após o tratamento térmico.

Observando os espectros das amostras com tratamento térmico percebe-se que há somente bandas relacionadas às ligações de silício, que são elas: $\nu(\text{Si-O})$ de 1250 cm^{-1} a 1000 cm^{-1} , $\nu(\text{Si-O-Si})$ em 800 cm^{-1} , e $\delta(\text{Si-O-Si})$ em 480 cm^{-1} . Assim, a presença dessas feições indica que a utilização dos precursores foi efetiva na formação de sílica (DOU, et al., 2011).

O espectro da SM-SS sem tratamento térmico exibe, além das características citadas acima, também as características atribuídas às ligações orgânicas provenientes do CTAB: $\nu(\text{O-H})$ em 2900 cm^{-1} , $\nu(\text{C-H})$ em 2350 cm^{-1} , e $\nu(\text{N-H})$ e $\delta(\text{C-H})$ de 1400 cm^{-1} a 1700 cm^{-1} (RIBEIRO, 2016). A presença de picos associados aos compostos orgânicos nessa amostra, e ausência nas tratadas mostra que a etapa de tratamento térmico e remoção do CTAB foi bem-sucedida.

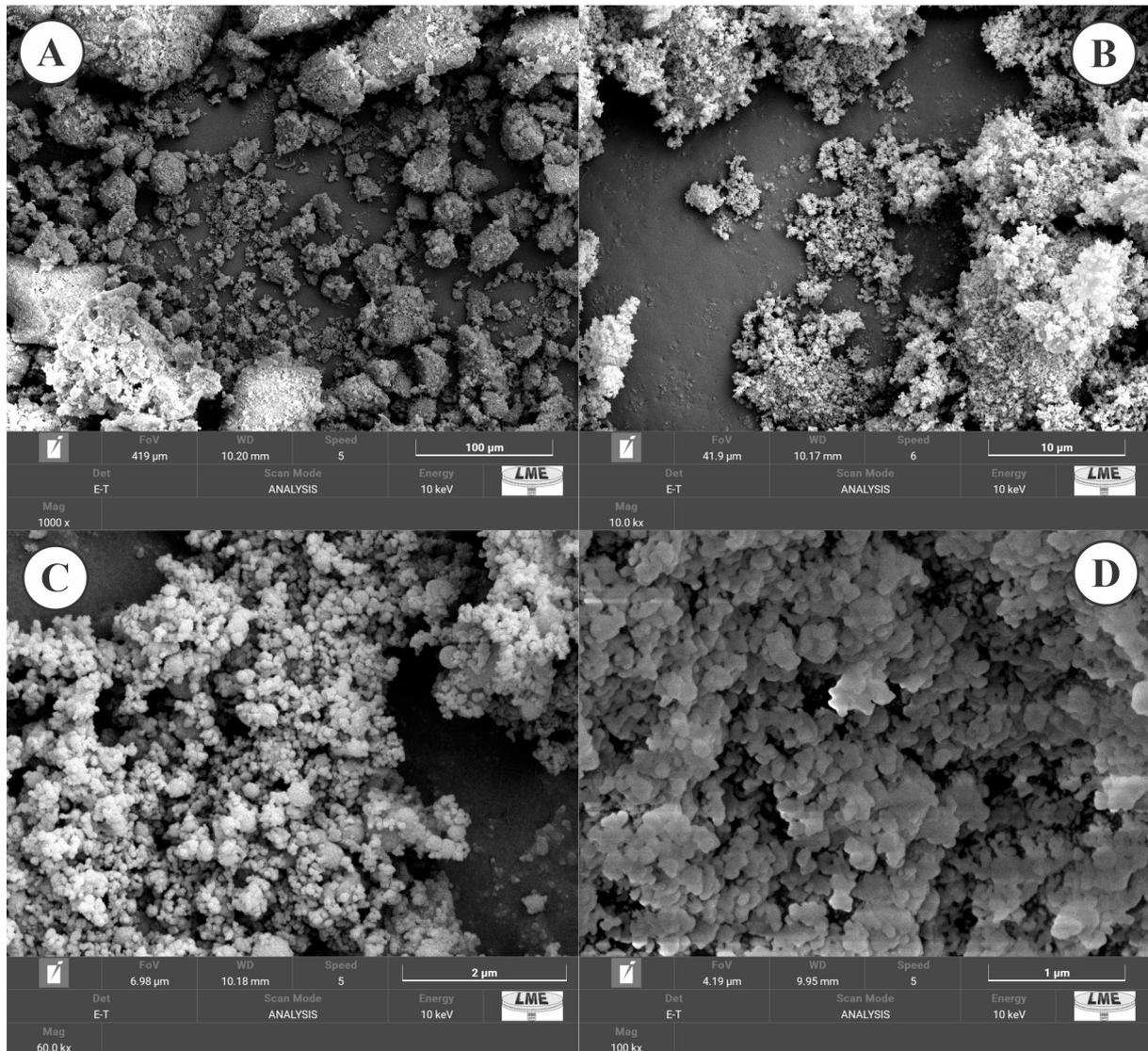
Figura 20: Espectro das amostras SM-SS sem tratamento térmico, SM-SS, SM-TEOS, SM-CCA e SM-Q.



5.4. MEV

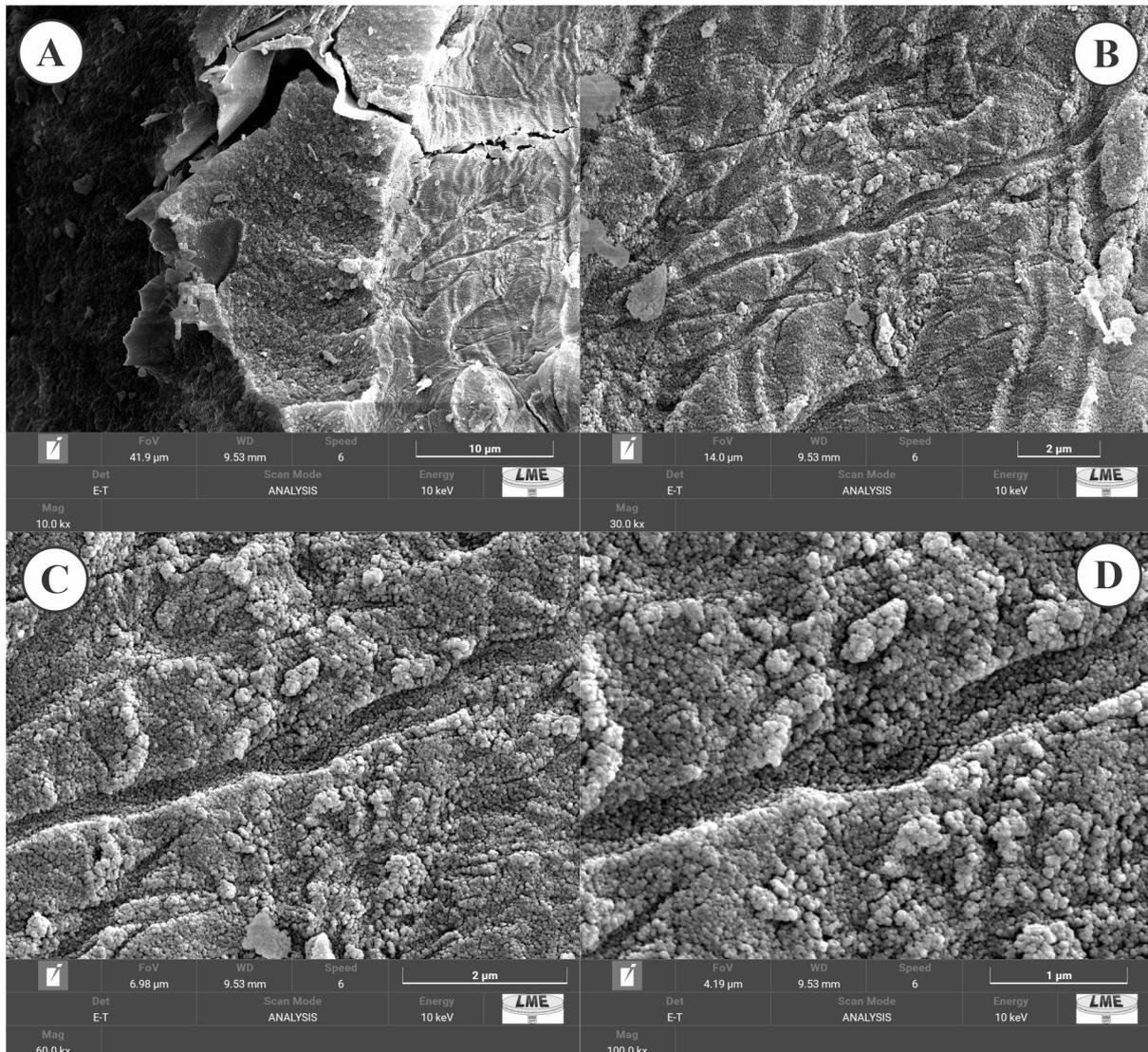
As figuras 21 e 22 apresentam as imagens obtidas através do microscópio eletrônico Tescan Clara, com ampliações de 1000x até 100kx.

Figura 21: Micrografias de microscopia eletrônica de varredura da amostra SM-SS.



Fonte: Autor, 2023

Figura 22: Micrografias de microscopia eletrônica de varredura da amostra SM-TEOS.



Fonte: Autor, 2023

Nota-se que em ambas as amostras a formação das partículas de sílica apresentou um caráter de aglomerados compostos por partículas esféricas. Essa morfologia é obtida devido ao uso do surfactante CTAB, que promove uma característica esférica às partículas formadas (PYORAZ, 2009) e esteve presente em todas as composições.

Pode-se perceber também que as partículas presentes nas amostras do precursor TEOS são menores do que em silicato de sódio. Estima-se que as partículas esféricas que compõem os aglomerados na síntese de SM-SS estejam na faixa de 103 nm, enquanto as que compõem os aglomerados da síntese SM-TEOS, na faixa de 54 nm.

Contudo, é crucial ressaltar que, apesar das partículas serem menores, a presença de aglomerados em SM-TEOS sugere uma possível diminuição na área superficial efetiva. Essa

aglomeração pode resultar em uma redução da área superficial específica, o que, por sua vez, influencia nas propriedades finais do material.

Portanto, a formulação do material com TEOS, embora apresente partículas menores, pode não necessariamente traduzir-se em uma área superficial maior. Essa observação tem implicações importantes, especialmente em aplicações como catálise, adsorção, entre outras, onde a área superficial desempenha um papel crucial nas propriedades e desempenho do material.

5.5. Picnometria

A picnometria foi realizada a fim de descobrir a densidade dos materiais sintetizados. Para isso seguiu-se os passos citados na sessão de material e métodos, os procedimentos foram feitos em triplicata e os resultados obtidos estão descritos na tabela abaixo:

Tabela 5: Densidades obtidas por picnometria.

TRATAMENTO	SM-TEOS	SM-SS	SM-SS
	Com trat. térmico	Com trat. térmico	Sem trat. térmico
Densidade média (g/cm ³)	2,1 (+/- 0,5)	1,8 (+/- 0,3)	2,7 (+/- 0,1)

Os valores médios de densidade encontrados para as sílicas mesoporosas produzidas a partir do método sol-gel variam na faixa de 0.5 até 2,0 g/cm³ (PEKALA, 1989; HAN, 2017), podendo ser influenciada por vários fatores, como proporção dos reagentes, pH da solução, tempo de reação, temperatura e outros (BRINKER e SCHERER, 2013).

Apesar de os resultados estarem próximos à faixa encontrada nas demais SM's, a medição pode ter sido prejudicada pela presença de microbolhas no interior do picnômetro. Para evitar esse defeito, o picnômetro deveria ter sido deixado aberto e preenchido com água + amostra dentro de um dessecador com bomba de vácuo acoplada, por um tempo suficiente para que todo o ar interno fosse removido, e assim, possibilitaria resultados mais confiáveis.

Entretanto, analisando os resultados, pode-se concluir que a estrutura formada pelo precursor TEOS formou um material mais denso que em relação ao silicato de sódio, o que

confirma o fato observado pela microscopia eletrônica. Percebeu-se também que a densidade do material que não passou por tratamento térmico é mais elevada, logo, essa densidade mais elevada significa que os grupos funcionais orgânicos ainda estão ali presentes, e não houve formação de poros naqueles locais.

A relação entre a densidade do material e a presença dos grupos funcionais orgânicos é crucial para compreender a estrutura final das sílicas mesoporosas. A densidade mais elevada pode indicar áreas onde a rede de sílica ainda não se consolidou completamente, resultando na formação de poros menos pronunciados ou mesmo na ausência de poros nessas regiões.

Ao conectar essas observações com os resultados do tratamento térmico, confirma-se a eficácia do mesmo e conclui que a perda substancial de massa após o tratamento está diretamente associada à remoção desses grupos funcionais orgânicos, afetando diretamente as propriedades porosas do material final.

6. Conclusão

Este estudo focou-se na síntese de sílicas mesoporosas através do método sol-gel, empregando diferentes precursores (silicato de sódio, TEOS, quartzo e cinzas da casca de arroz), com ênfase nas influências do tratamento térmico. As conclusões retiradas desta investigação revelam uma série de conquistas e limitações, e sugerem direções para pesquisas futuras.

Em primeiro lugar, a partir dos resultados obtidos na síntese pode-se perceber que a metodologia utilizada para a síntese SM-SS com silicato de sódio e SM-TEOS foram satisfatórias, o material formou-se em quantidades relevantes, e foi possível obter o gel de sílica na filtragem, que após os tratamentos térmicos obteve-se a sílica mesoporosa final.

A análise dos resultados evidenciou a influência crucial do tratamento térmico na remoção do surfactante e na consolidação da estrutura mesoporosa. Essa constatação está em consonância com a teoria estabelecida na literatura, destacando a importância dessa etapa no método sol-gel.

A análise das perdas de massa após o tratamento térmico também se destacou como uma conquista essencial, fornecendo entendimentos essenciais sobre a eficácia do processo na purificação das sílicas mesoporosas.

A caracterização por espectroscopia na região do infravermelho evidenciou o sucesso nas sínteses, destacando a importância do tratamento térmico na remoção de grupos orgânicos. A medição de densidade, utilizada como controle de qualidade, confirmou a remoção do surfactante no SM-SS, resultando em material com menor densidade. A análise morfológica indicou que ambos os materiais formaram aglomerados de partículas esféricas, influenciados pelo surfactante CTAB. A amostra com TEOS apresentou partículas menores, mas mais aglomeradas, sugerindo potencial diminuição na área superficial efetiva, a ser confirmada por técnicas adicionais.

A disparidade na produção de material entre os precursores reforça a teoria de que a escolha dos precursores é fundamental nos resultados finais. A relação entre a natureza intrínseca de cada precursor destaca a necessidade contínua de ajustar as condições experimentais conforme as características específicas de cada material.

Para pesquisas futuras, é recomendável a otimização das condições para os precursores que apresentaram baixa produção, explorando variações específicas para o TEOS, quartzo e

cinzas da casca de arroz, visando uma maior formação de material. Além disso, a consideração de técnicas de caracterização que demandem quantidades menores de amostra pode ser uma abordagem promissora para superar as limitações associadas à baixa produção de material.

Espera-se, com esses resultados, ter contribuído para a geração de mais conhecimento sobre métodos de síntese de sílicas mesoporosas, ampliando ainda mais o acesso a esses materiais e ajudando na facilidade de sintetização das mesmas. O conhecimento adquirido proporciona uma base para o aprimoramento contínuo nesse campo promissor da nanotecnologia.

7. Referências

ARUMUGAM, A.; PONNUSAMI, V. Synthesis of SBA-15 from low cost silica precursor obtained from sugarcane leaf ash and its application as a support matrix for lipase in biodiesel production. **Journal of sol-gel science and technology**, v. 67, p. 244-250, 2013.

AVILA, Simone Garcia de. **Síntese, caracterização e modificação de superfícies de sílicas mesoporosas ordenadas para captura de CO₂**. 2015. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

BRINKER, C. Jeffrey; SCHERER, George W. **Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing**. Academic press, 2013.

COMITE, Antonio. Preparation of silica membranes by sol-gel method. In: **Current Trends and Future Developments on (Bio-) Membranes**. Elsevier, 2017. p. 3-23.

CRUDDEN, Cathleen M.; SATEESH, Mutyala; LEWIS, Roxanne. Mercaptopropyl-modified mesoporous silica: A remarkable support for the preparation of a reusable, heterogeneous palladium catalyst for coupling reactions. **Journal of the American Chemical Society**, v. 127, n. 28, p. 10045-10050, 2005.

DA'NA, Enshirah. Adsorption of heavy metals on functionalized-mesoporous silica: A review. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 247, p. 145-157, 2017.

DOU, Baojuan et al. Adsorption performance of VOCs in ordered mesoporous silicas with different pore structures and surface chemistry. **Journal of hazardous materials**, v. 186, n. 2-3, p. 1615-1624, 2011.

FARJADIAN, Fatemeh *et al.* Mesoporous silica nanoparticles: synthesis, pharmaceutical applications, biodistribution, and biosafety assessment. **Chemical Engineering Journal**, v. 359, p. 684-705, 2019.

FUENTES-GARCÍA, Jesús Antonio et al. Sonochemical route for mesoporous silica-coated magnetic nanoparticles towards pH-triggered drug delivery system. **Journal of materials research and technology**, v. 15, p. 52-67, 2021.

HACHEMAOUI, Mohammed et al. Dyes adsorption, antifungal and antibacterial properties of metal loaded mesoporous silica: effect of metal and calcination treatment. *Materials Chemistry and Physics*, v. 256, p. 123704, 2020.

Han, D., Cai, Y., Li, J., Li, H., Zhao, Y., & Liu, M. (2021). A facile one-pot route to synthesize high-quality mesoporous silica nanoparticles for biomedical application. *Microporous and Mesoporous Materials*, 311, 110718. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2021.110718>

Han, Y., Chen, J., Xu, X., Liu, X., Lu, G., & Li, F. (2017). Hierarchical macro/mesoporous silica materials: advanced nanoarchitectures and applications. **Chemical Society Reviews**, 46(22), 7124-7144.

JEELANI, Peerzada Gh et al. Multifaceted application of silica nanoparticles. A review. **Silicon**, v. 12, p. 1337-1354, 2020.

Kaminker, R., Minti, H., & Regev, O. (2019). Mesoporous silica materials: From physico-chemical properties to enhanced dissolution of poorly soluble drugs. *International Journal of Pharmaceutics*, 558, 198-217. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2018.12.043>

KRESGE, Charles T.; ROTH, Wieslaw J. The discovery of mesoporous molecular sieves from the twenty year perspective. **Chemical Society Reviews**, v. 42, n. 9, p. 3663-3670, 2013.

Kresge, C. T., Leonowicz, M. E., Roth, W. J., Vartuli, J. C., & Beck, J. S. (1992). Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. *Nature*, 359(6397), 710-712. <https://doi.org/10.1038/359710a0>

Kruk, M., & Jaroniec, M. (2019). Mesoporous silica materials: Synthesis and applications. *Chemical Society Reviews*, 48(16), 5068-5096. <https://doi.org/10.1039/c8cs00867j>

Li, L., Wang, T., Jia, Y., Li, X., & Xu, J. (2019). Recent advances in synthesis and functionalization of mesoporous silica nanoparticles for targeted drug delivery. *Acta Biomaterialia*, 95, 1-13.

Li, Y., Li, J., Song, W., & Yang, P. (2019). Fabrication of Hierarchical Mesoporous Silica Materials for Efficient Catalysis. *Frontiers in chemistry*, 7, 813. <https://doi.org/10.3389/fchem.2019.00813>

Li, X., Li, Y., Han, H., Yu, X., Zhang, C., & Xu, L. (2019). Synthesis and application of mesoporous silica materials: A review. *Microporous and Mesoporous Materials*, 278, 114-129.

Liu, J., Yang, Y., Zhang, Y., Yu, T., & Hu, Z. (2021). Ionic Liquid-Assisted Synthesis of Hierarchical Mesoporous Silica with Tunable Pore Size and Application for Antibacterial Activity. *ACS Omega*, 6(14), 9551-9561. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c06073>

Liu, X., Huo, Q., & Zhou, H. (2021). Mesoporous silica nanoparticles: Synthesis, functionalization, and biomedical applications. *Acta Biomaterialia*, 126, 1-23. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2021.01.034>

MIRZAEI, Masoud et al. Silica mesoporous structures: Effective nanocarriers in drug delivery and nanocatalysts. *Applied Sciences*, v. 10, n. 21, p. 7533, 2020.

MITRAN, Raul– Augustin et al. Evaluation of different mesoporous silica supports for energy storage in shape-stabilized phase change materials with dual thermal responses. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 119, n. 27, p. 15177-15184, 2015.

NASERI, N. et al. Improved electrochromical properties of sol–gel WO₃ thin films by doping gold nanocrystals. *Thin Solid Films*, v. 518, n. 8, p. 2250-2257, 2010.

NARAYAN, Reema *et al.* Mesoporous silica nanoparticles: A comprehensive review on synthesis and recent advances. *Pharmaceutics*, v. 10, n. 3, p. 118, 2018.

NAVAS, Daniel et al. Review on sol-gel synthesis of perovskite and oxide nanomaterials. **Gels**, v. 7, n. 4, p. 275, 2021.

OLIVEIRA, Juliana Ferreira de. Obtenção de sílicas mesoporosas altamente ordenadas a partir das cinzas da casca de arroz e do bagaço de cana-de-açúcar. 2014. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

OLIVEIRA, R. L. et al. Synthesis of mesoporous silica from rice husk ash as a sustainable precursor: a review. *Journal of Porous Materials*, v. 29, n. 1, p. 143-161, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10934-021-01134-2>.

PAL, Nabanita; LEE, Jun-Hyeok; CHO, Eun-Bum. Recent trends in morphology-controlled synthesis and application of mesoporous silica nanoparticles. **Nanomaterials**, v. 10, n. 11, p. 2122, 2020.

PEKALA, R. W. Organic aerogels from the polycondensation of resorcinol with formaldehyde. **Journal of materials science**, v. 24, p. 3221-3227, 1989.

QI, Pengjia et al. Study on a quartz crystal microbalance sensor based on chitosan-functionalized mesoporous silica for humidity detection. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 583, p. 340-350, 2021.

RIBEIRO, Fátima Sueli Neto. **O mapa da exposição à sílica no Brasil**. Coordenação Geral Fátima Sueli Neto Ribeiro. - Rio de Janeiro: UERJ, Ministério da Saúde, 2010

RIBEIRO, Jéssica de Oliveira Notório. **Synthesis, Characterization and Performance Evaluation of Mesoporous Silica Functionalized with Amine for Adsorption of CO₂ from Natural Gas**. Dissertação de mestrado. Minas Gerais: UFMG. 2016

SACRAMENTO, Raisal Amorim et al. Materiais de sílica mesoporosa modeladas com sacarose para adsorção de CO₂. 2023.

SCHÜTH, F.; SING, K. S. W. Mesoporous materials: synthetic approaches and properties. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 60, n. 33, p. 17795-17815, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/anie.202006608>.

SILVA, A. C. et al. Síntese e caracterização de nanopartículas esféricas e monodispersas de sílica. In: **Embrapa Instrumentação-Artigo em anais de congresso (ALICE)**. In: WORKSHOP DA REDE DE NANOTECNOLOGIA APLICADA AO AGRONEGÓCIO, 8, 2014, Juiz de fora. Anais... São Carlos: Embrapa Instrumentação; Campo Grande: Embrapa Gado de Corte; Juiz de Fora: Embrapa Gado de Leite, 2014. p. 473-475.

SOUZA, Danielle Machado Resende. "Nanopartículas de sílica mesoporosas SBA16 funcionalizadas com óxido de cobre: um potencial sistema para remoção de agrotóxicos em meio aquoso." (2022).

TREWYN, Brian G. et al. Synthesis and functionalization of a mesoporous silica nanoparticle based on the sol-gel process and applications in controlled release. **Accounts of chemical research**, v. 40, n. 9, p. 846-853, 2007.

VYSHEGORODTSEVA, E. V.; LARICHEV, Yu V.; MAMONTOV, Grigory V. The influence of CTAB/Si ratio on the textural properties of MCM-41 prepared from sodium silicate. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 92, p. 496-505, 2019.

WANG, Ying *et al.* Mesoporous silica nanoparticles in drug delivery and biomedical applications. **Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine**, v. 11, n. 2, p. 313-327, 2015.

Wang, J., Zhao, X. S., & Lu, G. Q. (2015). Synthesis of mesoporous silica materials via sol-gel process. In *Handbook of Nanoceramic and Nanocomposite Coatings and Materials* (pp. 49-90). Springer. https://doi.org/10.1007/978-3-319-08269-4_3

Zhao, X. S., Lu, G. Q., & Whittaker, A. K. (1998). A general approach to cracking mesoporous materials. *Advanced Materials*, 10(9), 771-775. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-4095\(199807\)10:9<771::AID-ADMA771>3.0.CO;2-P](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-4095(199807)10:9<771::AID-ADMA771>3.0.CO;2-P)

ZHU, Dandan et al. Carbon-silica mesoporous composite in situ prepared from coal gasification fine slag by acid leaching method and its application in nitrate removing. *Science of the Total Environment*, v. 707, p. 136102, 2020.

Zhu, Y., Shi, J., Shen, W., Dong, X., & Feng, J. (2019). Mesoporous Silica Nanoparticles Used in Biological Imaging and Therapy. *Frontiers in Chemistry*, 7, 193. <https://doi.org/10.3389/fchem.2019.00193>