

MÉTODO SOL-GEL COM MOLDE DE MICELAS: UMA BREVE VISÃO

Congresso Online Nacional de Química, 3ª edição, de 29/03/2021 a 01/04/2021

ISBN dos Anais: 978-65-86861-93-8

SILVA; Gabriel Magalhães e¹, FANTINI; Márcia Carvalho de Abreu²

RESUMO

Área de Pesquisa: Química Inorgânica

Resumo

O método sol-gel micelar permite sintetizar materiais com estrutura porosa ordenada. Sendo que esses materiais podem ser usados como meios de transporte de medicamentos, catalisadores, etc. Dessa forma, o objetivo deste trabalho é apresentar uma breve e inédita revisão bibliográfica, em português, a respeito do método (com agente direcionador e composto dilatador de estrutura) para que se estimule o seu uso, principalmente, na produção inédita de óxidos porosos com estrutura cristalina perovskita para aplicações como eletrodos de célula combustível de óxido sólido. Para atingir o objetivo, os principais artigos foram selecionados a partir da análise dos seus títulos/resumos que tivessem maior relação com o tema. Além de considerar os artigos com alto número de citações. De modo geral, esse método possui 4 etapas: agentes, sol, gel e óxido poroso. Na primeira, é adicionado o agente orgânico direcionador para criar a estrutura porosa ordenada, e composto dilatador para aumentar o diâmetro dos poros. Posteriormente, adiciona-se o reagente para gerar no material a composição química desejada, dando início à etapa sol. Essa etapa caracteriza-se por formar um colóide com o material disperso sólido e o dispersante líquido. Com a condensação do reagente tem-se um aumento abrupto da viscosidade da dispersão dando início à etapa gel. O material oriundo dessa etapa é uma matriz 3D inorgânica com interstícios que aprisionam os agentes orgânicos e o dispersante. Por fim, para que se tenha o óxido poroso é necessário remover o molde com os agentes formadores da estrutura porosa.

1. INTRODUÇÃO

O método sol-gel é um método de síntese química versátil e é amplamente usado comercialmente. Sua versatilidade advém do fato de ser capaz de produzir materiais orgânicos, inorgânicos e híbridos orgânico-inorgânico (CARTER e NORTON, 2013 e HENCH e WEST, 1990). Além disso, entre os materiais inorgânicos é possível sintetizar materiais cerâmicos e vidros, sendo que este pode estar na forma de óxido de um único elemento, SiO_2 (RASMUSSEN *et al*, 2019 e GARCIA *et al*, 2016), e aquele, na forma de óxido de múltiplos elementos, $\text{Ni/CeO}_2\text{-ZrO}_2$ (CASSIMIRO *et al*, 2019 e BACANI *et al*, 2017), para citar alguns trabalhos com aplicações relevantes, realizados no Brasil.

Além do que, esse método permite produzir tanto material denso quanto material poroso. Sendo que o material poroso pode ter sua estrutura porosa ordenada. Nesse caso, o método sofre modificações, como a adição de um agente direcionador de estrutura que é responsável pela formação da estrutura porosa ordenada no material. Esse tipo de método é conhecido como método sol-gel com molde micelar (ou de micelas) ou simplesmente, método sol-gel micelar. Essa metodologia tornou-se possível devido à descoberta de materiais mesoporosos ordenados a base de sílica em 1992 com poros acima de 2 nm e em 1998, materiais com diâmetro de poros da ordem de 10-50 nm, preparados a partir de moldes copolímeros, especialmente os triblocos (ZHAO *et al*, 1998 e YU *et al*, 2000).

Dessa forma, o método sol-gel com molde micelar pode ser utilizado em diversas aplicações cujo objetivo é produzir materiais porosos, em especial, com estrutura porosa ordenada. Através da variação dos seus parâmetros de síntese é possível controlar as características da porosidade do material. Como é o caso da produção de *SBA-15* (Santa Barbara Amorphous 15). Esta sílica é um sólido formado por óxido de silício amorfo (SiO_2). Ela possui poros cilíndricos com diâmetro na escala meso(entre 4 e 26 nm) e com comprimento dos poros que varia de 200 nm até micrometros. Os poros estão ordenados em uma estrutura hexagonal 2D (ZHAO *et al*, 1998 e ZHOU *et al*, 2007). A *SBA-15* tem inúmeras aplicações, ela pode ser usada para transportar medicamentos (RASMUSSEN *et al*, 2019 e GARCIA *et al*, 2016) e suas propriedades podem ser aprimoradas para serem usadas como protetor solar (VIEIRA *et al*, 2019).

Além do mais, o método sol-gel micelar pode vir a ser usado de forma original na produção de materiais para eletrodos de célula combustível de óxido sólido (*SOFC*). No caso das células, esse método de síntese está em fase inicial de implementação e adaptação.

Portanto, o principal objetivo deste trabalho é apresentar uma breve e inédita revisão bibliográfica, em português, a respeito do método de síntese sol-gel com molde micelar (com agente direcionador e composto dilatador de estrutura) para que possa ser utilizada, especialmente, na produção de óxidos porosos com estrutura cristalina do tipo perovskita para possíveis aplicações como eletrodos (anodo e/ou catodo) de *SOFC*. Como é inédita a utilização dessa técnica para produzir tais materiais, na literatura, até onde se sabe, não há

¹ Universidade de São Paulo (USP), gabrielmagalhaesilva@gmail.com

² Universidade de São Paulo (USP), mfantini@if.usp.br

relato deste tipo de metodologia para tal aplicação. Por isso, essa revisão bibliográfica se baseia principalmente na síntese do material *SBA-15* que é a fonte de inspiração para a adaptação desse método de síntese para a produção dos óxidos porosos com estrutura perovskita.

2. METODOLOGIA

A seleção das referências bibliográficas foi realizada nos bancos de dados da *Google*, *Google Scholar*, *Scielo*, *Web of Science* e *Science Direct*. Foram utilizados 10 descritores, a saber: “SBA-15”, “sol-gel process (method or synthesis)”, “mesoporous sílica”, “triblock copolymer”, “surfactante template”, “ordered pore structure”, “template sol-gel method” and “micelles sol-gel method”. Foram selecionadas referências somente em língua inglesa e não foi imposto um limite temporal para que não fosse excluída nenhuma referência clássica sobre o tema.

Parte das referências foi publicada pelo grupo de pesquisa ao qual pertencem. As referências bibliográficas utilizadas são fontes seguras, de alta qualidade, de destaque na área e com grande número de citações (tab. 1). O número de citações é indicado pelo *Google Scholar* (fevereiro de 2021).

Para a seleção dos principais artigos foram analisados os títulos e resumos que tivessem maior relação com o tema desse trabalho. Além, é claro, do número de citações.

Tabela 1 – Exemplos de referências e o número de citações

Referências

Número de citações

BECK *et al*, 1992

13193

BRINKER e SCHERER, 1990

18137

CARTER e NORTON, 2013

1619

HENCH e WEST, 1990

5404

HUA *et al*, 2001

97

YANG *et al*, 1998

2941

YU *et al*, 2000

271

ZHAO *et al*, 1998

13112

ZHOU *et al*, 2007

86

3. REUSLTADOS E DISCUSSÕES

3.1 SÍNTESE GERAL

Como o método de sol-gel é bem flexível existe a possibilidade de adicionar distintas etapas no processo até obter o material desejado. Apesar da diversidade de etapas de síntese, há duas que são comuns a todas as rotas possíveis: a etapa sol e a etapa gel.

A etapa sol é caracterizada por ser uma dispersão coloidal em que o disperso é sólido e o dispersante é líquido. Enquanto, a etapa gel é caracterizada por ser uma dispersão coloidal em que o disperso é líquido e o dispersante é sólido (BRINKER e SCHERER, 1990 e HENCH e WEST, 1990).

Como mencionado, a descrição do método de síntese se baseia principalmente na síntese da *SBA-15*. Para tal é necessário ter uma visão geral da síntese dessa sílica porosa. A metodologia tradicional de síntese da *SBA-15* consta em adicionar Pluronic® P123 (agente direcionador de estrutura) em solução aquosa acidificada (dispersante). Para aumentar o diâmetro de poros se adiciona 1,3,5-Triisopropylbenzene, TIPB (agente dilatador de estrutura). Em seguida, adiciona-se Tetraethyl orthosilicate TEOS, fonte de Si (reagente). Essa dispersão fica em agitação mecânica entre 2 e 20 horas a 40 °C. Por fim, o material é lavado e é calcinado a 550 °C por 5 horas em nitrogênio e/ou ar para remoção do molde (JOHANSSON, 2010).

Assim sendo, tem-se uma etapa inicial que envolve os componentes do molde da estrutura porosa. Em seguida, a etapa sol que se inicia pela inserção do reagente no dispersante e a transição da etapa sol para gel que ocorre quando se tem um aumento abrupto da viscosidade do meio. Dessa forma, a etapa gel é caracterizada pela presença de agentes e reagentes na dispersão de alta viscosidade. Para produzir óxido poroso é necessário que o material passe por um processo de eliminação do dispersante e do molde.

Baseado na metodologia de síntese da *SBA-15* pode-se estabelecer as etapas gerais de síntese de óxidos porosos que são: etapa agente, etapa sol, etapa gel e etapa óxido poroso (fig. 1).



Figura 1 - Etapas gerais de síntese de óxidos porosos via método sol-gel com molde micelar.

3.2 ETAPA AGENTE

Agentes direcionadores de estrutura ou *SDAs* (*structure – directing agent*) ou moldes micelares são responsáveis pela formação de estrutura porosa do material. Eles não participam, como os reagentes, da composição química do material final.

Os *SDAs* são moléculas surfactantes, ou seja, são moléculas anfífilas que minimizam a energia superficial. Como são anfífilas, possuem uma parte hidrofílica (polar) e uma parte hidrofóbica (apolar) (fig. 2). O fato dos surfactantes serem anfífilos é extremamente importante, pois permite que eles se solubilizem tanto em meio polar quanto em apolar (JOHANSSON, 2010).

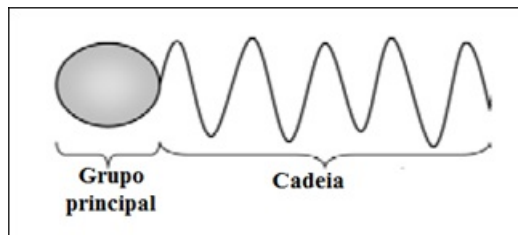


Figura 2 – Molécula surfactante (JOHANSSON, 2010).

A importância dos surfactantes para os materiais porosos é que eles formam micelas (agregados de surfactantes) que dão origem a estrutura porosa após serem removidas do material (JOHANSSON, 2010).

Os surfactantes ao serem adicionados no dispersante migram para a região de superfície. À medida que se adiciona mais surfactantes, aumenta-se a sua concentração até atingir um ponto (cuja energia superficial é mínima), conhecido como concentração micelar crítica (*CMC*). Ao atingir o valor do *CMC*, iniciasse a formação das micelas (JOHANSSON, 2010).

A formação das micelas, assim como, a formação do seu ordenamento, dependem do parâmetro de empacotamento crítico (*CPP*). Ele é definido por uma razão, em que o numerador é o volume da parte hidrofóbica (*V*) e o denominador é obtido pelo produto entre a área da parte hidrofílica (*A*) e o comprimento da parte hidrofóbica (*L*) (ZHOU *et al*, 2007):

$$CPP = V/A.L.$$

Surfactante conhecido como Pluronic® P123 é o agente direcionador de estrutura utilizado na síntese do material *SBA-15*.

O P123 é um copolímero anfílico, não iônico e tribloco do tipo $EQ_0 PO_{70} EO_{20}$, isto é, possuindo dois blocos

¹ Universidade de São Paulo (USP), gabrielmagalhaes@usp.br

² Universidade de São Paulo (USP), mfantini@if.usp.br

PEO, cada um com 20 óxidos de etileno e um bloco PPO com 70 óxidos de propileno (fig. 3). Na faixa de temperatura de reação da síntese da SBA-15, os blocos PEO e PPO são de natureza hidrofílica e hidrofóbica, respectivamente (ZHOU *et al*, 2007).

O P123 junto com o TEOS são os principais responsáveis pela formação da estrutura porosa a base de silício com mesoporos cilíndricos organizados em um padrão hexagonal 2D da SBA-15 (ZHOU *et al*, 2007).

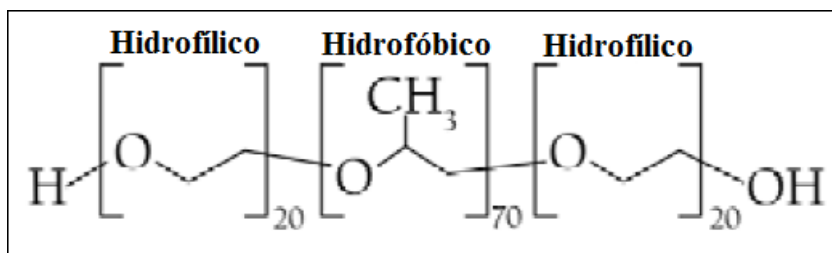


Figura 3 – Estrutura química do Pluronic® P123 (JOHANSSON, 2010).

Quanto aos agentes dilatadores de estrutura ou expansores micelares, eles têm como função principal dilatar as micelas e, assim, aumentar a dimensão dos poros (ZHOU *et al*, 2007). Eles são óleos hidrofóbicos de natureza orgânica, mais precisamente, hidrocarbonetos. Esses hidrocarbonetos podem ser alifáticos ou aromáticos (JOHANSSON, 2010).

Os principais agentes dilatadores de estrutura são hidrocarbonetos aromáticos (TMB e TIPB). O TMB é o 1,3,5-trimetilbenzeno (ZHAO *et al*, 1998) e o TIPB é o 1,3,5-triisopropilbenzeno (fig.4) (ZHOU *et al*, 2007).

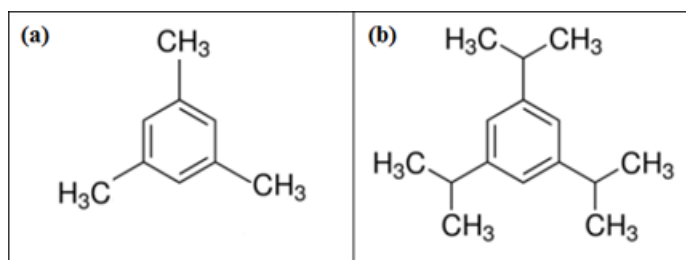


Figura 4. Estrutura química do (a) TMB e do (b) TIPB.

Os agentes dilatadores de estrutura também podem desempenhar o papel de agentes indutores de transição de estrutura. Esse papel depende da quantidade de agente usada na síntese (ZHOU *et al*, 2007 e JOHANSSON, 2010).

Nesse papel, eles favorecem a transição de uma estrutura porosa para outra no mesmo material. Também há casos em que podem destruir o ordenamento da estrutura porosa (JOHANSSON, 2010 e ZHOU *et al*, 2007).

Por sua vez, o TMB também pode favorecer a transição da SBA-15 para a espuma mesocelular (MCF). Enquanto, o TIPB pode promover a transição da SBA-15 para o MCF ou para a vesícula multilamelar (MLV) (fig. 5) (JOHANSSON, 2010 e ZHOU *et al*, 2007).

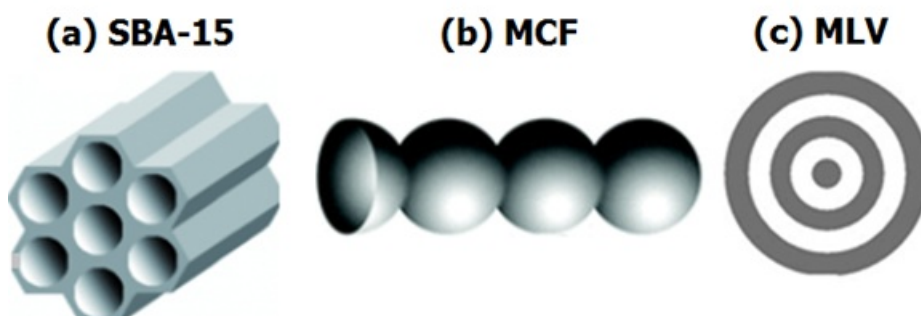


Figura 5 - Representação da estrutura porosa da (a) SBA-15, (b) MCF e (c) MLV.

3.3 ETAPAS SOL E GEL

Antes de se iniciar a etapa sol é necessário ter conhecimento sobre os reagentes. Os reagentes têm como função principal garantir a composição química almejada no material final. Sendo que, em contrapartida, o agente direcionador e o composto dilatador são os principais responsáveis pela estrutura porosa do material, em especial, no ordenamento dessa estrutura.

Reagentes de natureza orgânica e inorgânica podem ser usados na síntese. Usa-se muito reagentes a base de alcóxidos, principalmente, na síntese de materiais a base de Si, devido ao fato de ser de fácil obtenção, síntese, purificação e de produzirem nanopartículas (BECK *et al*, 1992, YANG *et al*, 1998).

Os alcóxidos são bases conjugadas de álcool, isto é, ele é formado pelo átomo do elemento químico de interesse "M" de valência "Z" ligado a um íon de oxigênio "O" de valência -1 que por sua vez está ligado a um grupo orgânico "R" (BRINKER e SCHERER, 1990 e CARTEN e NORTON, 2013):



Esse grupo orgânico é uma alquila, isto é, é um hidrocarboneto alifático e saturado em que houve a remoção do átomo de hidrogênio. A sua fórmula química é dada por (BRINKER e SCHERER, 1990):



Existem duas possíveis formas de nomear os alcóxidos, uma nomenclatura é oriunda da IUPAC e a outra, da Química Orgânica. Normalmente, usa-se a nomenclatura desta para nomear alcóxidos com até quatro carbonos no grupo alquila, enquanto, para alcóxidos com mais de quatro carbonos usa-se a nomenclatura da IUPAC (CARTEN e NORTON, 2013).

A nomenclatura oriunda da Química Orgânica é formada por duas palavras. A primeira palavra está associada a alquila e a segunda, ao elemento químico de interesse. A primeira palavra é formada por um prefixo, um enfixo e um sufixo. O prefixo indica o número de grupos alquila, o enfixo indica o número de carbonos na alquila e sufixo é o termo óxido. Enquanto a segunda palavra é o nome do elemento químico ligado ao íon de oxigênio (fig. 6) (CARTEN e NORTON, 2013).

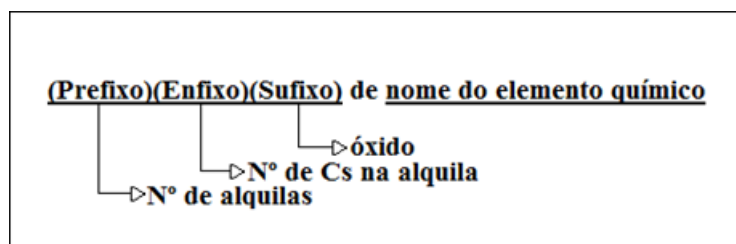


Figura 6 – Nomenclatura dos alcóxidos segundo a Química Orgânica.

O alcóxido mais utilizado como fonte de silício é conhecida como TEOS. De acordo com a IUPAC, TEOS significa tetraetil ortosilicato (BRINKER e SCHERER, 1990 e HENCH e WEST, 1990), ao passo que, na química orgânica significa tetraetóxido de silício (CARTEN e NORTON, 2013). Segundo a nomenclatura, a sua composição química é $Si(OC_2H_5)_4$ (fig. 7) (BRINKER e SCHERER, 1990 e HENCH e WEST, 1990).

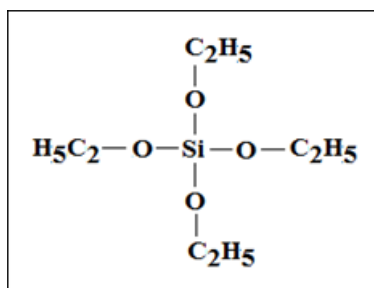


Figura 7 – Estrutura química do TEOS.

Esse material precursor é um alcóxido de silício de natureza líquida e covalente. Ele é insolúvel em água e solúvel em etanol (CARTEN e NORTON, 2013).

Quanto à etapa sol, ela inicia-se com a adição dos reagentes no dispersante. Essa etapa caracteriza-se por possuir um disperso sólido e um dispersante líquido (BRINKER e SCHERER, 1990).

É nessa etapa que ocorrem as reações de hidrólise e de condensação que culminam na etapa gel. A hidrólise é uma reação química em que ocorre a quebra de uma molécula devido à ação da água (BRINKER e SCHERER, 1990) e a condensação é uma reação em que duas moléculas se combinam para formar uma única molécula, durante essa reação há descarte de uma molécula menor (BRINKER e SCHERER, 1990).

A transição da etapa sol para a etapa gel é caracterizada pelo aumento abrupto da viscosidade da dispersão (CARTEN e NORTON, 2013).

No caso do TEOS, ao sofrer hidrólise, tem-se como produtos silanol e etanol (fig. 8). Os reagentes que participam da condensação da fonte de Si, assim como, os produtos dessa reação dependem do meio no qual ocorre. Em meio aquoso, a condensação ocorre entre silanóis, produzindo siloxano e água. Em meio alcóolico, ocorre entre TEOS e silanol e gera siloxano e etanol (fig. 9) (JOHANSSON, 2010).

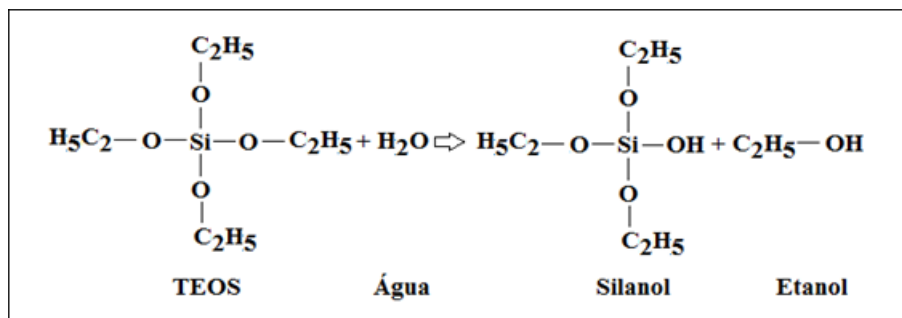


Figura 8 – Reação de hidrólise do TEOS.

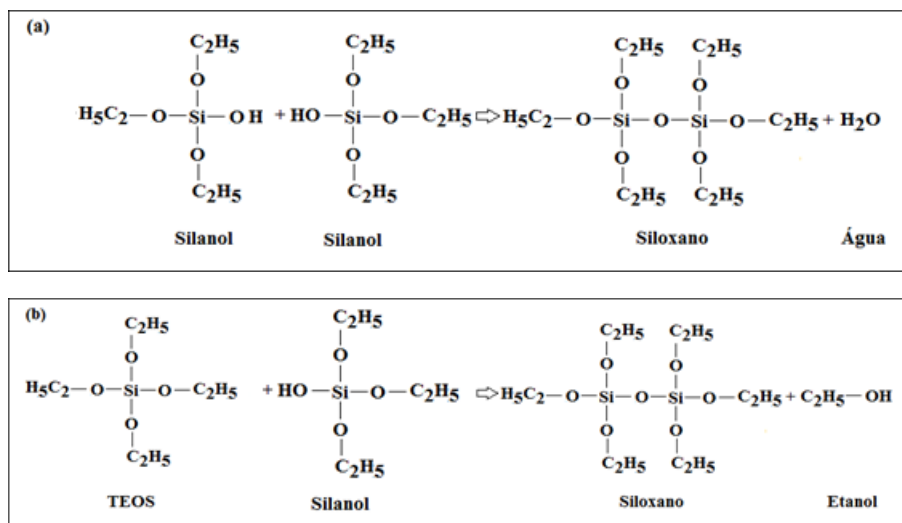


Figura 9 – Reação de condensação do TEOS. (a) Meio aquoso e (b) meio alcóolico.

Ao contrário da etapa sol, a etapa gel é caracterizada por um disperso líquido aprisionado em um dispersante sólido. Tem-se uma estrutura tridimensional, contínua e rígida com cavidades (interstícios) que aprisionam líquidos que formam o dispersante e os agentes orgânicos (CARTEN e NORTON, 2013).

Devido ao processo de gelificação, o material final caracteriza-se por ser um gel amorfo, híbrido orgânico-inorgânico (CARTEN e NORTON, 2013). Tratamentos hidrotérmicos do gel em autoclave são utilizados para incrementar o processo de condensação (MATOS, 2003).

3.4 ETAPA ÓXIDO POROSO

Durante a etapa óxido poroso, o material oriundo da etapa gel é seco. Essa etapa é utilizada para eliminar o dispersante (CARTER e NORTON, 2013).

A secagem pode se tornar a sub-etapa mais crítica na produção do material. Pois, ela também promove o encolhimento do material que por sua vez pode levar ao craqueamento do mesmo (CARTER e NORTON, 2013).

¹ Universidade de São Paulo (USP), gabrielmagalhaesesilva@gmail.com

² Universidade de São Paulo (USP), mfantini@if.usp.br

Após a etapa de secagem forma-se um material híbrido inorgânico-orgânico com poros formados pelas paredes inorgânicas preenchidas pelos moldes orgânicos. Portanto, a remoção do molde para produzir um material poroso é necessária (JOHANSSON, 2010).

O método de remoção mais usado é a calcinação. Ela consiste em submeter o material a um tratamento térmico. Normalmente, a *SBA-15* é submetida à temperatura de 550°C por 5 horas em fluxo de ar ou oxigênio (JOHANSSON, 2010).

Essa metodologia elimina totalmente o *SDA*, entretanto, como o agente é totalmente destruído é impossível recuperá-lo e assim reutilizá-lo. Devido à combustão na eliminação do agente, resíduos carboníferos são liberados. Além disso, pode-se alterar o material através da formação de fases cristalográficas secundárias e/ou destruição da sua estrutura porosa. No caso da *SBA-15*, a calcinação remove totalmente o P123. Todavia, diminui o diâmetro dos mesoporos e promove o encolhimento da estrutura hexagonal 2D (JOHANSSON, 2010 e MARIANO-NETO, 2018).

Durante a calcinação, na faixa de temperatura entre 150 a 250 °C, não ocorre o encolhimento da estrutura hexagonal 2D da *SBA-15*. Para temperaturas superiores a 300°C ocorre toda a eliminação da água e combustão da maioria dos surfactantes. Essa fase da calcinação é acompanhada pelo encolhimento da estrutura hexagonal 2D. Esse encolhimento se deve, provavelmente, a uma maior condensação da matriz inorgânica (JOHANSSON, 2010 2010 e MARIANO-NETO, 2018).

Existem outros métodos de remoção do *SDA*. Como exemplo, tem-se o método de extração por solvente. Ele é um método de remoção líquida em que se pode usar soluções ácidas, soluções de sais neutros, álcoois ou a mistura deles (HUA *et al*, 2001). No caso de extração do P123 da *SBA-15*, normalmente, a amostra fica exposta a um refluxo de etanol (o solvente) aquecido a 78 °C por um período de 24 horas (JOHANSSON, 2010 e ZHAO *et al*, 1998). Esse método permite a recuperação e reuso do P123 (ZHAO *et al*, 1998), além de aumentar a densidade de grupos silanol. Entretanto, devido à dificuldade de extrair os blocos *PEO* das paredes de sílica é necessária uma grande quantidade de solvente (JOHANSSON, 2010).

3.5 MECANISMO DE FORMAÇÃO DA ESTRUTURA POROSA ORDENADA

A natureza do mecanismo de formação da *SBA-15* é similar ao mecanismo de formação de cristais líquidos (*MLC*). A diferença está na participação do material precursor. No *MLC* a estrutura micelar está toda formada antes da adição do reagente. Na formação da *SBA-15*, o reagente influencia a formação da estrutura micelar. Esse mecanismo, em que o reagente coopera com o agente na formação da estrutura micelar, é conhecido como molde (*template*) cooperativo (BECK *et al*, 1992 e JOHANSSON, 2010).

O mecanismo de formação da *SBA-15* pode ser dividido em 4 etapas. Na primeira etapa, com adição de P123 tem-se a formação da dispersão micelar com micelas esféricas. Posteriormente, com a adição de TEOS tem-se o alongamento da micela que se transforma em uma micela cilíndrica e com a condensação da fonte de Si nos blocos *PEO* as micelas cilíndricas se organizam em uma estrutura hexagonal 2D. Na terceira etapa, com o aumento da condensação da fonte de Si, a formação da matriz inorgânica ao redor das micelas se torna mais evidente (TEIXEIRA *et al*, 2011). Por último, com a calcinação e, conseqüentemente, eliminação do P123 tem-se a sílica amorfa com mesoporos ordenados em uma estrutura hexagonal 2D (BECK *et al*, 1992 e JOHANSSON, 2010).

Em uma visão mais detalhada do mecanismo de formação da *SBA-15*, temos: primeiro, se adiciona P123 no dispersante até atingir o valor da *CMC*. Com isso, tem-se a formação da micela esférica que é constituída de uma parte mais interna nomeada de caroço (*core*) que é formada pelos blocos *PPO* (hidrofóbicos) e por uma parte mais externa chamada de coroa (*corona*) que é feito de blocos *PEO* (hidrofílicos) (fig. 10) (JOHANSSON, 2010).

Depois se adiciona TEOS na dispersão micelar, que por ser hidrofóbico, migra para o caroço onde é hidrolisado, liberando etanol, que incha os blocos *PPO* e assim inicia-se o alongamento da micela esférica. Devido à hidrólise, o TEOS se transforma em silanol (JOHANSSON, 2010).

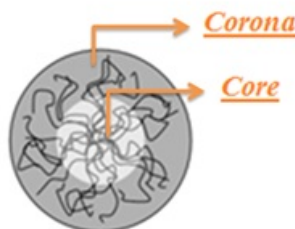


Figura 10 – Constituição da micela esférica (JOHANSSON, 2010).

Posteriormente, o silanol migra para a região da casca onde concomitantemente com o alongamento da micela esférica sofre condensação/polimerização na região de interface *core/corona*. Após essa etapa, as micelas

esféricas foram transformadas em cilindros (JOHANSSON, 2010).

Depois a fonte de Si sofre condensação/polimerização somente na região *dacorona*. Devido a isso, há uma alteração na quantidade de H_2O nessa região. Essa alteração promove interações atrativas entre micelas cilíndricas que passam a formar uma estrutura micelar hexagonal 2D (JOHANSSON, 2010).

A condensação/polimerização da fonte de Si na interface *core/corona* e somente *corona* são responsáveis pela formação da parede de precursores de silício.

À medida que a fonte de Si se condensa/polimeriza vai se formando uma matriz em torno das micelas. Por fim, com a calcinação tem-se a sílica amorfa com mesoporos cilíndricos ordenados em uma estrutura hexagonal 2D (JOHANSSON, 2010).

De modo geral, na *SBA-15*, à medida que se adiciona o expansor na dispersão com *SDA*, o agente dilatador migra para o *core* onde é absorvido provocando o inchaço da micela (papel do agente dilatador de estrutura). Quando se adiciona ainda mais o expansor na dispersão, a parte hidrofóbica da micela o absorve até atingir um ponto de saturação em que o agente dilatador não é mais absorvido. Todo esse processo é acompanhado pelo aumento do valor do *CPP*, devido ao aumento do volume da parte hidrofóbica. Para certos valores do *CPP* tem-se uma estrutura porosa, por exemplo, o *CPP* entre 1/3 e 1/2 forma a estrutura porosa do *SBA-15*, enquanto, para valores entre 1/2 e 1 tem-se a estrutura porosa do *MLV* (JOHANSSON, 2010 e ZHOU *et al*, 2007). Dessa forma, alterações nos valores do *CPP* podem favorecer a alteração da estrutura micelar e de seu ordenamento. Assim, após a remoção das micelas tem-se um material com estrutura porosa distinta se comparada à estrutura porosa do material com mesma composição química, que foi sintetizado sem o agente dilatador de estrutura (papel de agentes indutores de transição de estrutura).

Por exemplo, a transição do *SBA-15* para *MCF* ocorre para valores da razão em massa TMB/P123 superiores a 0,2. À medida que se adiciona TMB na dispersão micelar de P123, ele migra para o *core* onde é absorvido pelos blocos *PPO* e, assim, dilata a micela. Ao aumentar a quantidade de TMB na dispersão, as cadeias *PPO* saturam. A partir desse ponto, à medida que se introduz mais TMB, ele forma um *core* de óleo puro. Como se tem uma quantidade limite de *PPO* que reveste o *core* de TMB, à medida que o *core* de óleo aumenta começa-se a formar esferas, ficando mais evidente os "nós" entre elas, até que as esferas se separam. Após a calcinação, tem-se a sílica com estrutura porosa tipo *MCF* (fig. 11) (JOHANSSON, 2010).

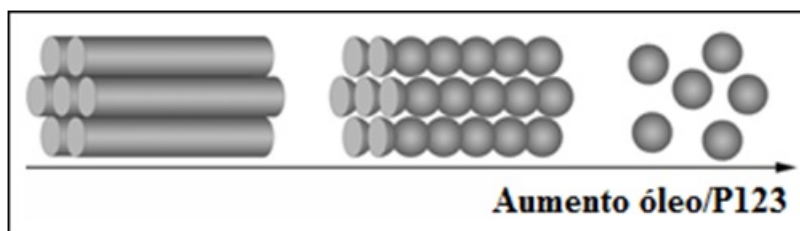


Figura 11 – Mecanismo de formação da *MCF* (JOHANSSON, 2010).

No caso da transição do *SBA-15* para *MLV*, a alteração ocorre para valores da razão em mols do tipo TIPB/P123 iguais ou superiores a 4,3. Ao adicionar o TIPB na dispersão, ele já encontra as micelas de P123 na forma de cilindros organizados em um padrão hexagonal 2D. Ele também migra para o *core* onde é absorvido pelas cadeias *PPO* até atingir o ponto de saturação. Após esse ponto, tem-se a formação das cadeias paliçadas que dão origem as micelas na forma de vesículas multilamelares (forma de cebola). Posteriormente, se adiciona o TEOS que apesar de ser hidrofóbico não migra para o *core*. As moléculas de TEOS são hidrolisadas e condensadas nas cadeias *PEO* que blindam as cadeias *PPO* em solução aquosa. Por fim, com a remoção do P123 e TIPB, tem-se a sílica *MLV* (fig. 12) (ZHOU *et al*, 2007).

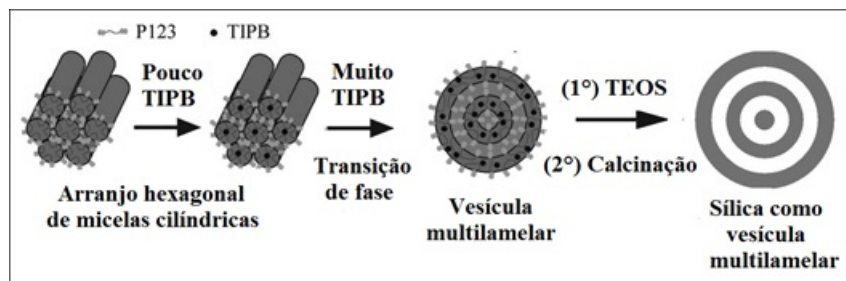


Figura 12 – Mecanismo de formação da *MLV* (ZHOU *et al*, 2007).

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O método sol-gel com molde de micelas é um método muito versátil que permite estabelecer diferentes rotas e a inclusão de diferentes etapas para que se alcance o material final desejado. Ele permite produzir materiais porosos, em especial, com estrutura porosa ordenada.

Esses materiais possuem diferentes aplicações, desde peneiras moleculares, meio de transporte de medicamentos, protetores solares e catalisadores, dentre outras aplicações.

Pretende-se com essa revisão bibliográfica estimular o uso do método de síntese sol-gel com molde de micelas. Em especial, seu uso na produção de óxidos porosos com estrutura perovskita para eletrodo (ânodo e/ou cátodo) de célula a combustível de óxido sólido.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BACANI, R.; TOSCANI, L.M.; Martins, T.S.; Fantini, M.C.A.; LAMAS, D.G.; LARRONDO, S.A.. Synthesis and characterization of mesoporous NiO_2 / ZrO_2 - CeO_2 catalysts for total methane conversion. **Ceramics International**, v. 43, p. 7851-7860, 2017

BECK, J.S.; VARTULI, J.C.; ROTH, W.J.; LEONOWICZ, M.E.; KRESGE, C.T.; SCHMITT, K.D.; CHU, C.T.W.; OLSON, D.H.; SHEPPARD, E.W.; MCCULLEN, S.B. and HIGGINS, J.B.. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. **Journal of the American Chemical Society**, 114(27), p.10834-10843, 1992.

BRINKER, C. J. e SCHERER, G. W. **Sol-Gel Science. The Physics and Chemistry of SolGel Processing** San Diego (USA): ACADEMIC PRESS, INC, 1990.

CARTER, C. B. e NORTON, M. G. **Ceramic Materials: Science and Engineering** 2 ed. New York, Springer, 2013.

CASSIMIRO, V.R.S.; MONTEIRO, R.C.; BACANI, R.; TOSCANI, L.M.; LAMAS, D.G.; LARRONDO, S.A.; Fantini, M.C.A.. Effect of swelling agent in the synthesis of porous nanocrystalline nickel-zirconia-ceria composite. **Ceramics International**, v. 45, p. 19617-19626, 2019.

GARCIA, P.R.A.F.; BICEV, R.N.; OLIVEIRA, C.L.P.; SANT'ANNA, O.A.; FANTINI, M.C.A.. Protein encapsulation in SBA-15 with expanded pores. **Microporous and Mesoporous Materials** (Print), v. 235, p. 59-68, 2016.

HENCH, L. L. e WEST, J. K. The Sol-Gel Process. **Chemical Reviews**. V. 90, p. 33-72, 1990.

HUA, Zi-Le et al. Preparation of mesoporous silica films on glass slide: surfactant template removal by solvent extraction. **Journal of Non-Crystalline Solids** V. 292, p. 177-183, 2001.

JOHANSSON, Emma M. **Controlling the Pore Size and Morphology of Mesoporous Silica** 2010. Licentiate Thesis – Department of Physics, Chemistry and Biology, Linköping University, Linköping (Sweden), 2010.

MARIANO-NETO F. *et al.* Vacuum Calcination Behavior of SBA-15 Ordered Mesoporous Silica. **Brazilian Journal of Physics** 48, p. 442-450, 2018.

MATOS, J.R. *et al.* Ordered Mesoporous Silica with Large Cage-Like Pores: Structural Identification and Pore Connectivity Design by Controlling the Synthesis Temperature and Time. **Journal of the American Chemical Society** 125, p. 821-829, 2003

RASMUSSEN, M. K.; KARDJILOV, N.; OLIVEIRA, C. L. P.; WATTS, B.; VILLANOVA, J.; BOTOSSO, V. F.; SANT'; FANTINI, M. C. A.; BORDALLO, H. N.. 3D visualisation of hepatitis B vaccine in the oral delivery vehicle SBA-15. **Scientific Reports**, v. 9, p. 6106, 2019.

TEIXEIRA C.V. et al. The Role Played by Salts in the Formation of SBA-15, an in Situ Small-Angle X-ray Scattering/Diffraction Study. **Langmuir** 27(11), p. 7121–7131, 2011.

¹ Universidade de São Paulo (USP), gabrielmagalhaesasilva@gmail.com

² Universidade de São Paulo (USP), mfantini@if.usp.br

YANG, P.; ZHAO, D.; MARGOLESE, D.I.; CHMELKA, B.F. and STUCKY, G.D.. Generalized syntheses of large-pore mesoporous metal oxides with semicrystalline frameworks. **Nature**, 396(6707), p.152-155, 1998.

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

ZHAO, D. et al. Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores. **Science**, V. 279, p. 548-552, 1998.

ZHOU, G. et al. From cylindrical-channel mesoporous silica to vesicle-like silica with welldefined multilamella shells and large inter-shell mesopores. **Journal of Materials Chemistry**. V. 17, p. 2839 - 2844, 2007.

VIEIRA, C. O.; GRICE, J. E.; ROBERTS, M. S.; HARIDASS, I. N.; DUQUE, M. D.; LOPES, P. S.; LEITE-SILVA, V. R. e MARTINS T. S.. ZnO:SBA-15 Nanocomposites for Potential Use in Sunscreen: Preparation, Properties, Human Skin Penetration and Toxicity. **Skin Pharmacology and Physiology**, 32:32-42, 2019.

YANG, P.; ZHAO, D.; MARGOLESE, D.I.; CHMELKA, B.F. and STUCKY, G.D.. Generalized syntheses of large-pore mesoporous metal oxides with semicrystalline frameworks. **Nature**, 396(6707), p.152-155, 1998.

PALAVRAS-CHAVE: Pluronic® P123, SBA-15, TIPB.

¹ Universidade de São Paulo (USP), gabrielmagalhaesilva@gmail.com

² Universidade de São Paulo (USP), mfantini@if.usp.br