

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE MACROMOLÉCULAS PROFESSORA ELOISA MANO – IMA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE
POLÍMEROS

**ESTUDO DO CONFINAMENTO MOLECULAR E POLIMÉRICO
EM ESTRUTURAS NANOMÉTRICAS MESOPOROSAS**

LUCIANO DO NASCIMENTO BATISTA

Rio de Janeiro
2018

LUCIANO DO NASCIMENTO BATISTA

**ESTUDO DO CONFINAMENTO MOLECULAR E POLIMÉRICO
EM ESTRUTURAS NANOMÉTRICAS MESOPOROSAS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Polímeros do Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro como requisito para obtenção do título de Doutor em Ciências, em Ciência e Tecnologia de Polímeros

Orientadora: Prof^a Maria Inês Bruno Tavares

Coorientadora: Prof^a Rosane Aguiar da Silva San Gil

Rio de Janeiro
2018

CIP - Catalogação na Publicação

B333e Batista, Luciano do Nascimento
ESTUDO DO CONFINAMENTO MOLECULAR EM ESTRUTURAS
NANOMÉTRICAS POR RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR /
Luciano do Nascimento Batista. -- Rio de Janeiro,
2018.
160 f.

Orientadora: Maria Inês Bruno Tavares.
Coorientadora: Rosane Aguiar da Silva San Gil.
Tese (doutorado) - Universidade Federal do Rio
de Janeiro, Instituto de Macromoléculas Professora
Eloisa Mano, Programa de Pós-Graduação em Ciência e
Tecnologia de Polímeros, 2018.

1. Ressonância Magnética Nuclear. 2. Confinamento
Molecular. 3. Nanoconfinamento. 4. Nanoestrutura.
5. Mesoporos. I. Bruno Tavares, Maria Inês, orient.
II. San Gil, Rosane Aguiar da Silva, coorient. III.
Título.

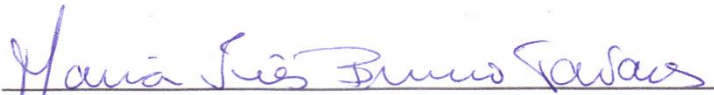
LUCIANO DO NASCIMENTO BATISTA


**ESTUDO DO CONFINAMENTO MOLECULAR E POLIMÉRICO
EM ESTRUTURAS NANOMÉTRICAS MESOPOROSAS**


Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Polímeros do Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro como requisito para obtenção do título de Doutor em Ciências, em Ciência e Tecnologia de Polímeros

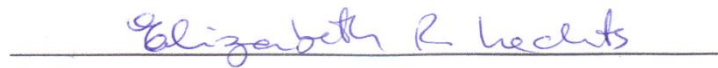
Aprovado em: 17 de dezembro de 2018


BANCA EXAMINADORA



Orientadora Profª Dra. Maria Inês Bruno Tavares
Universidade Federal do Rio de Janeiro


Coorientadora Profª Dra. Rosane Aguiar da Silva San Gil
Universidade Federal do Rio de Janeiro


Prof. Dr. Alexandre Carneiro Silvino
Universidade Federal do Rio de Janeiro


Profª. Dra. Elizabeth Roditi Lachter
Universidade Federal do Rio de Janeiro


Prof. Dr. Paulo Sérgio Rangel Cruz da Silva
Universidade Federal do Rio de Janeiro


Prof. Dr. Estevão Freire
Universidade Federal do Rio de Janeiro

Aos meus familiares e amigos pelo apoio e a todos
que tenham um gosto especial pela ciência

AGRADECIMENTOS

A minha família em especial a minha esposa Sandra Regina, que sempre me apoiou e tentou ajudar em todos os momentos, muito obrigado. A minha filha Sofia Luiza que tantas vezes me perguntou se tinha acabado a tese. Sofia, agora eu acabei a tese. Desculpe pelas horas que não pude estar com vocês para me dedicar a tese

As minha orientadora Maria Ines Bruno Tavares pelo apoio e ajuda incondicional durante toda a elaboração do trabalho, principalmente pela compreensão entre dividir-se entre os deveres do trabalho e a produção dos experimentos da Tese. Pela inúmeras vezes que me ajudou com os projetos, congressos, problemas e muito mais. Muito obrigado!

A minha querida coorientadora pela paciência e boa vontade em analisar não só esta tese, mas muitas ideias e projetos ao longo dos anos, que sempre que precisei deu seus conselhos e recomendações por um trabalho melhor. Sei que sou “as vezes” um pouquinho independente demais. Muito obrigado!

Algumas pessoas que ajudaram muito, muitas vezes realmente entregando todo o seu tempo e muito de seu conhecimento para fazer algumas análises. Entre elas: Eduardo Miguez do laboratório de RMN que perdeu horas ajustando o RMN para que um aluno muito chato fosse analisar seu sistema estranho de moléculas confinadas. Muito Obrigado!

Muito obrigado ao pesquisador Roberto Pinto Cucinelli Neto, não só pela realização das análises mas, principalmente, pela ajuda na interpretação dos fenômenos ocorrido pelo confinamento.

Aos pesquisadores Braulio Archanjo e Thiago Vasconcelos do laboratório de microscopia do Inmetro pelo empenho e dedicação em obter as melhores micrografias possíveis para caracterizar o material, dando contribuições importantes para compreensão de muitos aspectos do material. Muito Obrigado!

A Erica Gonzaga Pissurno por toda ajuda que me deu na síntese dos materiais.

A Monique Ribeiro de Jesus que toda vez que precisei ficar depois da hora, ou mesmo ir sábado fazer os experimentos, se prontificava a ser minha dupla. Como

não se podia trabalhar só no laboratório, se não fosse você muita coisa não ficaria pronta a tempo.

Aos meus amigos e companheiros do laboratório de pressão do Inmetro, Jackson Oliveira, Paulo Couto, Paulo Lyra, Marcelo Magalhaes e Walmir Sergio que me receberam tão bem em seu laboratório , num momento bastante complicado. Muito obrigado.

Por fim, a meus pais que sempre prezaram que eu tivesse a melhor educação possível e não mediram esforços para que tivesse êxito e sei bem que foram muitos sacrifícios e não tenho nem como agradecer por tudo que fizeram.

É no caminho que se aprende...

RESUMO

O confinamento molecular em espaços nanométricos é uma das áreas de mais vasta aplicação na química, biologia, ciências dos materiais e mesmo na astronomia. Podemos definir efeito de nanoconfinamento como alterações nas propriedades físico-químicas de moléculas quando submetidas a restrição espacial de poucos nanômetros. Uma das técnicas mais adequadas para se estudar moléculas confinadas é a ressonância magnética nuclear. Neste trabalho foram estudados os efeitos do nanoconfinamento sobre duas moléculas sonda; a acetilacetona e o poliestireno. O processo de confinamento foi realizado em um silicato mesoporoso denominado KIT-6 e o estudo foi feito por Ressonância Magnética Nuclear usando um conjunto especial de tubos concêntricos. A acetilacetona quando confinada na KIT-6 apresenta alterações significativas no seu equilíbrio ceto-enólico, alterando inclusive os valores de ΔH , ΔS e ΔG e indicaram que os sistemas confinados teriam a possibilidade de substituir alguns solventes orgânicos em certas reações. Além disso, ficou evidenciado que o confinamento impacta no deslocamento químico dos sinais obtidos pela ressonância. O impacto do confinamento na síntese e características do poliestireno foi significativa, o confinamento na KIT-6 reduziu a velocidade de polimerização, mas produziu polímeros com massas menor dispersão. Outro fenômeno importante é que ocorrem notáveis alterações nas temperaturas de transições vítreas do poliestireno formado e ficou demonstrado que para amostras confinadas as propriedades do polímero se alteram. Por exemplo, a relação das temperaturas de transições vítreas e a massa molar, estabelecida pela constante de Fox-Flory (k) não são válidas para sistemas confinados. Espera-se que o conjunto de estudos desta tese auxilie a melhor compreensão dos fenômenos associados ao confinamento molecular em escalas nanométricas.

Palavras-chave: Nanoconfinamento; Ressonância Magnética Nuclear; Equilíbrio tautomérico; Polimerização.

ABSTRACT

Molecular confinement in nanometric spaces is one of the areas of widespread application in chemistry, biology, materials science and even in astronomy. Effects as a nanoconfinement effect as changes in the physical-chemical properties of molecules when subjected to a space with of few nanometers. One of the most viable techniques to study of the molecular confinement is a nuclear magnetic resonance. This work analyzes the effects of the nanoconfinement over two probe-molecule the acetylacetone and polystyrene. The confinement process was performed in a mesoporous material called KIT-6 and the study was performed by Nuclear Magnetic Resonance using a special set of concentric tubes. Acetylacetone when confined in KIT-6 shows changes in its keto-enolic equilibria, including changes at values of ΔH , ΔS and ΔG and indicated that the confined systems have the possibility to substitute some organic solvents. In addition, it was evidenced that the confinement impacts the chemical shift on the spectra of nuclear magnetic resonance. The impact of confinement on the synthesis and characteristics of polystyrene was meaningful. The confinement into KIT-6 reduced the rate of polymerization, but produced polymers with the lowest molecular mass dispersion. Another important phenomenon is the highlighted changes on the temperatures glass transition of the polystyrene. The molecular mass of the polystyrene formed under nanoconfinement can not be predicted by a Fox - Flory (k) equation. In another word, the Fox-flory equation are not valid for confined systems. It is hoped that the set of studies of this thesis will help a better understanding of the molecular confinement effect in nanoscale.

Keywords: Nanoconfinement; Nuclear Magnetic Resonance; Tautomeric equilibrium; Polymerization;

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Estruturas dos nanocompósitos intercalados e esfoliados (Imagem adaptada de (Tronto et al., 2013).....	26
Figura 2 – Microscopia eletrônica de transmissão de réplicas em prata das estruturas do pluronic 123 em nanocanais de alumina com diferentes diâmetros de poro. (WU et al., 2004).....	27
Figura 3 - Energia de ativação de degradação em função do material degradado. A maior barreira de energia ocorre nos primeiros 20% de degradação para materiais intercalados.....	28
Figura 4 - Energia de ativação de degradação em função do material degradado obtida para duas amostras de poliestireno (VYAZOVKIN et al., 2004).....	29
Figura 5 - Reação de Pechamann ocorre com maiores rendimento quando confinados em nanoporos de sílica (Karimi & Zareyee, 2008).....	30
Figura 6 – Reação de trimerização de ésteres de cianeto (a) em espaço confinado, com diâmetro de 8 nm e (b) não confinado.....	32
Figura 7 – Reação de hidrólise de silicatos orgânicos para a formação de nanoestruturas mesoporosas.....	34
Figura 8 - Diferentes mesofases formadas pelos direcionadores de estrutura em função da temperatura e concentração do copolímero (adaptada de (HUCK, 2005).....	34
Figura 9 – Tipos de isotermas de adsorção.	40
Figura 10 – Tipos de histerese, em função das morfologias dos poros presentes (IUPAC)	40

Figura 11 - Diferentes aspectos da estrutura mesoporosa que podem ser analisados por RMN (adaptado de ALONSO; MARICHAL, 2013)	45
Figura 12 - Processo de deconvolução para a determinação da contribuição dos sítios Q ² , Q ³ e Q ⁴ em amostra de sílica FSM-16 (XIE et al., 2000)	46
Figura 13- Determinação do tamanho de poros por RMN de baixo campo, utilizando-se cicloexano como molécula sonda (adaptado de PETROV e FURÓ, 2009).....	48
Figura 14- Exemplos de Distribuição dos poros de diferentes sílicas comerciais, medida por RMN de baixo campo, com acetonitrila como molécula sonda (AKSNES et al. (2001)).....	49
Figura 15 - Diferentes tipos de poros e suas respectivas curvas de histerese (PETROV e FURÓ, 2009)	50
Figura 16 – Exemplos de Tautomerias descritos por Claramunt et al. (2006).....	52
Figura 17 – Estrutura química do monômero estireno (a) e do poliestireno (b).....	54
Figura 18: Mecanismo de polimerização radicalar.....	55
Figura 19- Esquema de tubos concêntricos usados nas análises.....	60
Figura 20 – Difratoograma de raios X em baixo ângulo das amostras de materiais mesoporosos produzidos a diferentes temperaturas.....	66
Figura 21- Planos de Difração do material mesoporoso ordenado produzido a 120°C e comparado com o material desorganizado.....	67
Figura 22 - Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura preparadas a 35, 100 e 120 °C.....	69

Figura 23 - Curvas de adsorção e dessorção de nitrogênio para os materiais mesoporosos produzidos por tratamento hidrotérmico em diferentes temperaturas.....	71
Figura 24 - Curvas de distribuição de poros obtidos para amostras KIT-6	73
Figura 25 - RMN de estado sólido do material mesoporoso KIT-6 com diferentes temperaturas de tratamento hidrotérmico.....	74
Figura 26 -. Espectros de infravermelho do silicato mesoporoso, da acetilacetona e da acetilacetona confinada no mesoporo KIT-6.....	76
Figura 27 -Espectros de ressonância da Acetilacetona Livre a 25°C; (a) região de 2,0 a 7ppm; (b) região de 0 ppm; (c) região de 14 a 16 ppm (d) estruturas ceto-enólicas tautoméricas.....	79
Figura 28- Espectro de RMN de ¹ H da Acetilacetona após confinamento na sílica KIT-6/100. O espectro foi obtido a 30°C.....	80
Figura 29- Espectros de RMN de ¹ H Acetilacetona confinada em KIT-6/35 obtido a 50°C.....	82
Figura 30- Diferença entre os deslocamentos químicos dos sinais enol e cetônico da 2,4 pentadiona livre e confinado em diversos sistemas para temperaturas de 25 a 60°C.....	83
Figura 31 - Diferença entre os deslocamentos químicos dos sinais das formas enólica e cetônica da acetilacetona livre e confinada para temperatura de 25°C---	84
Figura 32 - Espectros de RMN de ¹ H obtidos para a Acetilacetona livre nas temperaturas de 25 a 58°C (a) espectro total (b) Ampliação da região de 17 a 15 ppm (c) Ampliação da região de 6 a 5 ppm (d) Ampliação da região de 4,8 e 4,2 ppm (e) Ampliação da região de 3 a 2 ppm.	87

Figura 33 - Espectros de RMN de ^1H obtidos para a Acetilacetona confinada nas temperaturas de 25 a 58°C (a) espectro total (b) Ampliação da região de 17 a 15ppm (c) Ampliação da região de 6 a 5 ppm (d) Ampliação da região de 4,8 e 4,2 ppm (e) Ampliação da região de 3 a 2 ppm.....88

Figura 34 – Deslocamento químico dos hidrogênios da Acetilacetona confinada e material mesoporoso em função do diâmetro do poro. Temperatura empregada 40°C.....89

Figura 35 – Deslocamento químico dos hidrogênios da acetilacetona confinada em material mesoporoso em função da temperatura. (A) grupo $\text{O}=\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}=\text{O}$ em ~4,2ppm e (B) Grupo $\text{HO}-\text{C}=\text{CH}-\text{C}=\text{O}$ em ~6,1ppm.91

Figura 36 – Variações nos deslocamentos químicos do hidrogênio grupo hidroxila da Acetilacetona ; (A) confinada em material mesoporoso a temperatura de 40°C. (B) Acetilacetona livre.92

Figura 37 – Proposta de confinamento da acetilacetona em materiais mesoporosos estruturados do tipo KIT-6.....94

Figura 38 – Diferenças do deslocamento químicos dos hidrogênios, enóis, metilênicos e da hidroxila, em função diâmetro do poro da Acetilacetona confinada em amostras de KIT-6 e livre..... 97

Figura 39 – Diferenças entre os campos mais altos para todos os hidrogênios das moléculas de Acetilacetona 98

Figura 40 – Generalização dos efeitos sobre o deslocamento químico dos hidrogênios ligados a carbono em função do material de sílica empregado..... 98

Figura 41 – Gráfico de Van Hoff do equilíbrio tautomérico da Acetilacetona livre.....101

Figura 42 –Espectros de RMN de ^1H da Acetilacetona confinada em KIT-6 tamanho de poros com 46,9 Å para diferentes temperaturas.....	102
Figura 43 – Graficos de Van Hoff da Acetilacetona confinada em material mesoporoso de diferentes diâmetros de poros	104
Figura 44 – Entalpia e Entropia do equilíbrio cetoenólico em diferentes tamanhos de poros da KIT-6.....	105
Figura 45 – Energia livre de gibbs para o equilíbrio cetoenólico em diferentes sistemas confinados e para Acetilacetona livre.....	107
Figura 46 – Distribuição dos domínios T_2 obtidos por baixo campo para a acetilacetona livre.	109
Figura 47 – Curvas de distribuição de tempos de relaxação transversal (T_2) obtidas por RMN de baixo campo de amostras contendo acetilacetona confinada em KIT-6 com diferentes tamanhos de poros.....	110
Figura 48 – Análise termogravimétrica do poliestireno livre e confinado na estrutura do KIT-6 com diâmetros médio de 3,5 nm e 9,5 nm.....	114
Figura 49 – Análise termogravimétrica do poliestireno livre e confinado na estrutura do KIT-6 com diâmetros médio de 3,5 nm e 9,5 nm na faixa de temperatura de 25°C a 300°C.....	116
Figura 50 – Curvas de calorimetria diferencial de varredura de polímeros produzidos em silicatos mesoporosos e extraídos com acetona.....	118
Figura 51 – Curvas de calorimetria diferencial de varredura de polímeros produzidos em silicatos mesoporosos.....	119
Figura 52 – Curvas de calorimetria diferencial de varredura de polímeros produzidos em silicatos mesoporosos e extraídos com acetona.....	121

Figura 53 – Curvas de calorimetria diferencial de varredura de polímeros confinados em silicatos mesoporosos.....	122
Figura 54 – Curvas de calorimetria diferencial de varredura de polímeros produzidos em silicatos mesoporosos.....	123
Figura 55 – Correlação do inverso da massa molar com as Tgs encontradas para de poliestirenos obtidos na literatura e obtidos sob confinamento. Na imagem inserida encontra-se a ampliação da faixa de massa molar onde se encontra os poliestirenos deste trabalho.....	125
Figura 56 – Valores de K dos poliestirenos obtidos neste trabalho em comparação aos dados obtidos na literatura. Os dados da literatura estão em cinza; o polímero livre está em preto; os polímeros extraídos em laranja e os confinados em amarelo-----	126
Figura 57 – Difração de Raios X do Poliestireno não confinado e dos polímeros extraídos de dentro domesoporos de diâmetro de 3,5; 5,4 e 9,5 nm.....	129
Figura 58 – Difração de Raios X do Poliestireno não confinado e dos polímeros confinados nos mesoporos de diâmetro de 3,5; 5,4 e 9,5 nm	130

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Sólidos mesoporosos com os respectivos direcionadores de estruturas, tipos de surfactante estrutura cristalográfica e morfologia por microscopia de transmissão.....	35
Tabela 2 - Principais polímeros termoplásticos usados atualmente.....	53
Tabela 3 - Reagentes e solventes empregados neste trabalho.....	57
Tabela 4 - Resultados da área superficial, e diâmetro médio de poros das estruturas mesoporosas.	72
Tabela 5 - Resultados das análises de RMN-MAS de ²⁹ Si.....	74
Tabela 6 - Principais absorções da Acetilacetona (vibrações definidas a partir de TAYYARI; MILANI-NEJAD, 2000).....	77
Tabela 7 - Parâmetros termodinâmicos do equilíbrio ceto-enólico da acetilacetona em diferentes condições e solventes	105
Tabela 8 - Massa molar dos polímeros produzidos sob confinamento.....	112
Tabela 9 - Espaçamento médio entre as cadeias poliméricas das amostras de poliestireno estudadas nesta tese.....	130
Tabela 10 - Distâncias entre os anéis fenólicos obtidas por difração de Raios-X...	131

Sumário

1	INTRODUÇÃO	21
2	OBJETIVOS	24
2.1	OBJETIVO GERAL	24
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	24
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	25
3.1	O QUE É NANOCONFINAMENTO?.....	25
3.1.1	Impacto do nanoconfinamento nas propriedades dos materiais poliméricos	26
3.1.2	Reações confinadas: equilíbrio químico e cinética química.	29
3.1.3	Efeito entrópico	33
3.2	MATERIAIS MESOPOROSOS ORDENADOS DE SÍLICA.....	33
3.2.1	Caracterização de materiais mesoporosos	37
3.4	RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR COMO FERRAMENTA PARA ESTUDOS DE NANOESTRUTURAS MESOPOROSAS	43
3.4.1	Medida dos <i>Tempos de relaxação</i> – Spin-rede e spin-spin (Relaxometria por RMN no domínio de tempo)	43
3.4.2	Análise de amostras sólidas	44
3.4.3	Aspectos básicos da ressonância magnética nuclear para aplicação no estudo de nanoconfinamento de compostos orgânicos e de polímeros	44
3.5	DETERMINAÇÃO DOS GRUPOS SILANÓIS EM ESTRUTURAS DE SÍLICA POR RMN DE SÓLIDO DE ²⁹ SI	45
3.5.1	Crioporometria: determinação da distribuição de poros por RMN de baixo campo	47
3.6	ESTUDO DE ESPAÇOS CONFINADOS ATRAVÉS DE REAÇÕES MODELO.....	51
3.6.1	Tautomerização de compostos carbonilados	51
3.6.2	Polímeros e a reação de polimerização radicalar	53

3.6.3	Reações de Polimerização.....	54
4	MATERIAIS E MÉTODOS	57
4.1	MATERIAIS	57
4.2	SÍNTESE DO MATERIAL MESOPOROSO	57
4.3	MÉTODOS ANALÍTICOS.	58
4.3.1	Difração de Raios X.....	58
4.3.2	Microscopia eletrônica de transmissão.....	58
4.3.3	Avaliação textural	59
4.3.4	Espectrometria na região do infravermelho	59
4.3.5	Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear	59
4.3.6	Análise termogravimétrica.....	62
4.3.7	Calorimetria diferencial de Varredura.....	63
4.3.8	Cromatografia por exclusão de tamanho	63
4.4	REAÇÃO DE POLIMERIZAÇÃO DO ESTIRENO EM NANOCONFINAMENTO.....	63
4.4.1	Inserção de estireno e catalisador nos materiais mesoestruturado	63
4.4.2	Reação de polimerização do estireno.....	64
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	65
5.1	CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL MESOPOROSO NANOESTRUTURADO.....	65
5.1.1	Difração de Raios X em baixo ângulo.....	65
5.1.2	Microscopia Eletrônica de Transmissão	67
5.1.3	Análise Textural	70
5.1.4	Caracterização por RMN-MAS de ²⁹ Si.....	73
5.2	ESTUDO DO NANOCONFINAMENTO DA MOLÉCULA-SONDA DA ACETILACETONA NOS MATERIAIS MESOPOROSOS KIT-6.	75
5.2.1	Caracterização por espectroscopia no Infravermelho	75
5.2.2	RESSONÂNCIA MAGNETICA NUCLEAR DE ¹ H (ALTA RESOLUÇÃO).....	77

5.3	DETERMINAÇÃO DAS CONSTANTES DE EQUILÍBRIO DA ACETILACETONA LIVRE E CONFINADA.....	100
5.4	DETERMINAÇÃO DO TEMPO DE RELAXAÇÃO TRANSVERSAL (T ₂) DA ACETIL ACETONA LIVRE E CONFINADA.....	108
5.5	ESTUDO DO NANOCONFINAMENTO DE ESTIRENO NOS MATERIAIS MESOPOROSOS KIT-6.....	111
5.5.1	CROMATOGRAFIA POR EXCLUSÃO DE TAMANHO.....	111
5.5.2	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA.....	113
5.5.3	CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC).....	116
5.5.4	CORRELAÇÃO ENTRE O RESULTADOS DAS TEMPERATURAS DE TRANSIÇÃO VÍTREAS E A MASSA MOLAR DO POLIMERO	123
5.5.5	DIFRAÇÃO DE RAIOS X	128
6	CONCLUSÕES	133
7	SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS.....	135
	REFERÊNCIAS.....	136

1 INTRODUÇÃO

A compartimentalização parece ser muito importante para a vida. As células dos seres vivos isolam diferentes reações em compartimentos específicos, o que impede que uma reação entre em competição com outra ou mesmo bloqueie sua ocorrência. Além disso, estes espaços restritos alteram algumas propriedades químicas tais como a velocidade de reação e a seletividade, além de reduzirem a degradação ou desativação do sítio ativo de enzimas. Por esses motivos tem ocorrido um aumento no interesse relacionado ao desenvolvimento de nanoreatores, organelas artificiais e qualquer sistema que permita reações em espaços confinados (LU; O'REILLY, 2013; PETERS; LOUZAO; VAN HEST, 2012).

Não existe uma definição oficial, ou plenamente aceita sobre o que são espaços confinados. Então, definiremos espaços confinados como sendo, espaços nanométricos incluindo poros em estruturas de sílica (MCM-41, SBA-15), nanotubos de carbono, microporos de carbono, espaços interlamelares de argilas, nanoreatores poliméricos ou micelas em microemulsões, onde um pequeno grupo de moléculas encontra-se presente.

Materiais porosos são estudados de longa data, principalmente quanto às suas aplicações como catalisadores e suportes para catalisadores. A International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) define materiais mesoporosos como tendo, prioritariamente, poros de 2 a 50 nm. Abaixo deste valor são denominados microporosos e acima desta faixa os materiais são denominados macroporosos (EVERETT; KOOPAL, 2001).

Os diferentes tamanhos de poros promovem efeitos distintos em cada material. Os materiais microporosos apresentam efeito de peneira molecular. A acessibilidade (difusão) aos poros depende do tamanho das moléculas do fluido a ser inserido enquanto a extensão da superfície interna do poro depende do tamanho das unidades que a compõem. Dessa forma moléculas menores preencherão preferencialmente os poros, em comparação com moléculas de maior tamanho, sendo que deste fenômeno deriva o efeito de peneira molecular. Na família de materiais microporosos, os membros mais conhecidos são as zeólitas, que têm uma estreita distribuição de tamanho de microporos devido ao seu sistema de poros bem definido cristalograficamente (TAGUCHI; SCHÜTH, 2005).

Uma das principais características dos materiais mesoporosos é o efeito de condensação capilar. Este efeito é a condensação de gases e formação de gotículas causadas pela pequena largura do poro, portanto reações em fase gasosa tendem a se converter em reações em fase líquida quando ocorrem no interior dos poros dos materiais mesoporosos.

Além desses fatores há indícios que o confinamento molecular nos espaços vazios dos mesoporos (e microporos), de forma semelhante ao que ocorre em células dos seres vivos, altera as propriedades físico-químicas dos compostos, como a velocidade de reação, pontos de fusão, temperatura de transição vítrea de polímeros ou ainda alterações nos comprimentos de onda absorvidos. Este conjunto de fenômenos vem sendo chamado de efeito do nano confinamento (KOBLENZ; WASSENAAR; REEK, 2008).

Os estudos dos materiais mesoporosos e dos eventuais compostos químicos incorporados nos seus poros permitem uma melhor compreensão dos fenômenos envolvidos e no desenvolvimento de novos materiais. Devido ao fato das moléculas estarem inseridas dentro dos poros, em pequenas quantidades e de forma permanente na matriz, poucas técnicas analíticas são adequadas para a completa caracterização. Uma das técnicas mais indicadas para os estudos das propriedades de compostos confinados em materiais mesoporos é a ressonância magnética nuclear (RMN), pois permite caracterizar tanto a estrutura hospedeira, quanto os compostos ou materiais confinados. Aspectos relacionados como a organização interna dos compostos ou dos materiais confinados podem ser estudados por relaxometria, através da determinação das constantes de tempo dos processos de relaxação longitudinal ou spin-rede (T_1), transversal ou spin-spin (T_2) ou do tempo de relaxação no eixo rotatório – com constante de tempo T_1 .

Os mesoporos de sílica são excelentes para estudos de nanoconfinamento uma vez que suas estruturas são estáveis mesmo em temperaturas altas e sua composição é prioritariamente formada por óxido de silício (SiO_2) cujo conhecimento acumulado sobre a reatividade da superfície é amplo. Além disso, sua hidrofobicidade pode ser alterada por processos como a silanização dos grupos OH livres.

Apesar do avanço dos últimos anos a compreensão de grande parte dos fenômenos ocorridos no interior dos poros são pouco compreendidos, o que limita a capacidade de previsão de resultados e modelagem de fenômenos em regime de

nanoconfinamento. Estudos sistemáticos dos efeitos de nanoconfinamento são essenciais para a compreensão deste fenômeno tanto para moléculas pequenas quanto para macromoléculas.

O desafio de separar os diversos efeitos vem dificultando os estudos sobre a origem do fenômeno de nanoconfinamento, o que justifica o desenvolvimento destes estudos sistemáticos. A inserção de moléculas em espaços confinados de geometria bem definida, como mesoporos ordenados de sílica é portanto uma contribuição para a área.

Nesta Tese a ressonância magnética nuclear foi utilizada como a ferramenta principal de caracterização e acompanhamento do processo de nanoconfinamento de um composto modelo (pentano-2,4-diona) e de uma macromolécula (poliestireno) em uma estrutura mesoporosa (KIT-6).

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O objetivo desta Tese é estudar os efeitos do nanoconfinamento nas constantes de equilíbrio e na cinética de reações de moléculas confinadas em espaços nanométricos presentes em materiais sólidos, pelo emprego das técnicas de ressonância magnética nuclear, usando uma molécula pequena a pentano-2,4-diona para comparação com a reação de polimerização do estireno.

2.2 Objetivos específicos:

- Estudar a reação de polimerização do estireno em sistemas confinados;
- Caracterizar os polímeros formados nos espaços confinados e não confinados;
- Estabelecer regras gerais do efeito do confinamento dos compostos estudados.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 O que é nanoconfinamento?

Nanopartículas inorgânicas semicondutoras apresentam novas propriedades resultantes do confinamento quântico dos elétrons (HUCK, 2005). Efeitos de confinamento quântico são particularmente proeminentes quando a dimensão do cristalito é inferior a um tamanho crítico, conhecido como raio de Bohr. Estas propriedades são dependentes da forma e do diâmetro das partículas.

Por exemplo nanopartículas de prata e ouro apresentam absorção de cores diferentes dependendo da variação do raio da partícula. Além disso, apresentam uma propriedade conhecida como efeito plasmônico. Neste efeito, ao se incidir luz em um determinado comprimento de onda observa-se uma elevação da temperatura na superfície da nanopartícula que pode chegar a centenas de graus dependendo da intensidade luminosa aplicada.

Apesar de bem conhecidas para nanopartículas inorgânicas, não seria esperado que materiais orgânicos apresentassem alguma nova propriedade ou mesmo alteração de propriedades devido a um confinamento físico em nanoescala. Entretanto, diversos efeitos ocorrem quando moléculas e macromoléculas orgânicas são confinadas em espaços nanométricos, efeitos que vão desde alterações nas velocidades de reação até modificações na cristalinidade de polímeros.

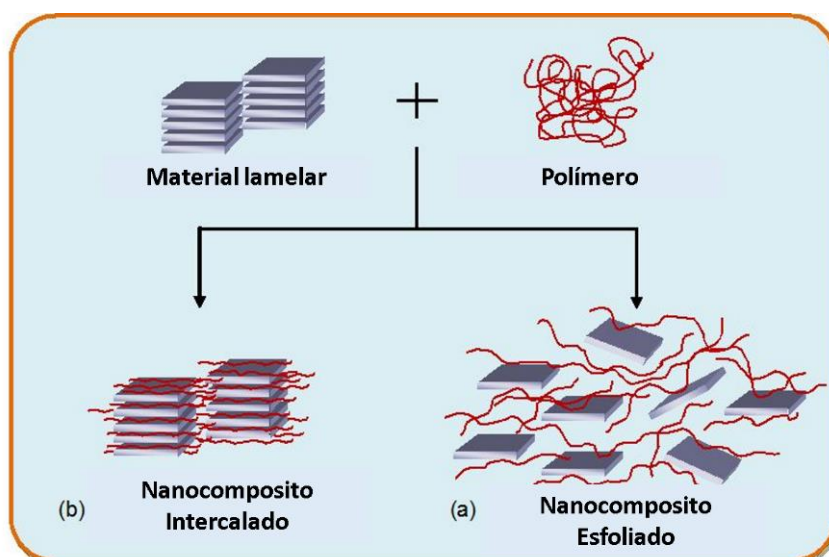
Muitos autores atribuem as alterações promovidas pelo efeito de confinamento a uma redução da entropia nos espaços confinados. Entretanto este aspecto, assim como muitos outros que são consequência do nanoconfinamento ainda não são totalmente compreendidos. Dessa forma, será definido como efeito de nanoconfinamento qualquer alteração nas propriedades químicas ou físicas, que seja dependente do confinamento molecular em espaços menores do que 100 nm.

3.1.1 Impacto do nanoconfinamento nas propriedades dos materiais poliméricos

Um dos primeiros efeitos do nanoconfinamento observado em polímeros é a redução da temperatura de transição vítrea (T_g), em filmes finos de polímeros com espessuras menores do que 10 nm (HUCK, 2005). A alteração na transição vítrea pode chegar até 50 K ou mais. Juntamente com a alteração na temperatura de transição vítrea ocorrem modificações em termos de dinâmica molecular e propriedades mecânicas como taxa de difusão e variação no módulo ou fragilidade do polímero (MARVIN; LANG; SIMMONS, 2014).

O nanoconfinamento não atua somente para confinamentos em filmes finos, foram observadas modificações significativas nas temperaturas de transição vítrea de nanocompósitos de poliestireno com argilas (CHEN; WILKIE; VYAZOVKIN, 2007). Uma característica interessante foi a de que a redução da temperatura de transição vítrea era proporcional à quantidade de material na forma intercalada, e não diretamente correlacionado com a quantidade de argila presente (Figura 1), relatada por (ZHAO; SIMON, 2015).

Figura 1 – Estruturas dos nanocompósitos intercalados e esfoliados



Fonte: Imagem adaptada de Tronto et al., 2013.

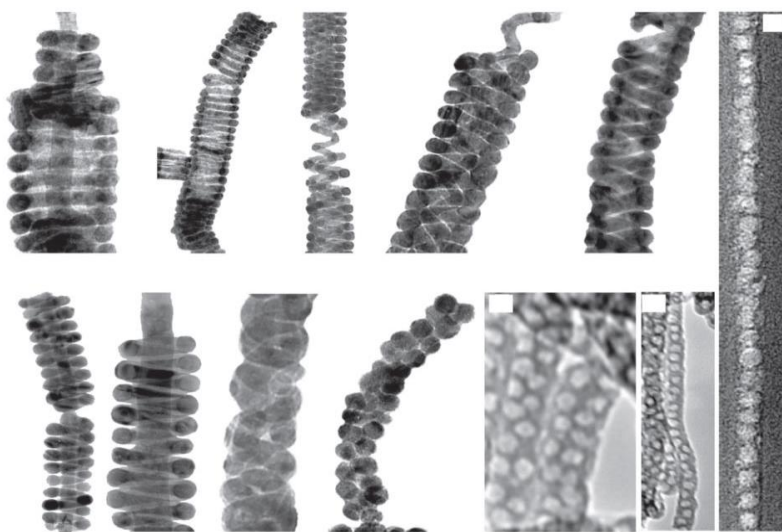
A forma intercalada é a única que poderia apresentar o efeito de confinamento. Portanto, a variação da transição vítrea em nanocompósitos pode ser colocada como um efeito direto do confinamento polimérico. Entretanto, este

resultado não poderia ser generalizado diretamente, uma vez que outros trabalhos apresentam resultados semelhantes para ambas as formas de nanocompósitos quando utilizados outros materiais (CHEN; WILKIE; VYAZOVKIN, 2007).

Os espaços confinados alteram as propriedades dos polímeros produzidos sob condições de confinamento. Por exemplo, a polimerização radicalar de polimetacrilato de metila gerou um polímero que apresentou massa molar média de 600.000 ± 49.000 g/mol para a síntese em poros hidrofóbicos com 13 nm de diâmetro, enquanto no procedimento sem a existência de poros a massa molar média do polímero formado foi de 402.000 ± 17.000 g/mol. Além da maior massa molar média, a polidispersão tende a ser menor para sínteses ocorridas em regimes de nanoconfinamento. Foi encontrado um índice de polidispersão de 1,6 frente a polidispersão de 2,2 para o metacrilato de metila, assim como alterações na taticidade, em função do confinamento em nanoporos (ZHAO et al., 2014).

Estruturas com morfologias exóticas e bastante complexas podem ser obtidas pelo confinamento de copolímeros com capacidade de auto-organização. A Figura 2 apresenta diferentes estruturas formadas espontaneamente a partir do copolímero Pluronic 123, um tribloco de etileno e propileno glicol (EO₂₀PO₇₀EO₂₀) usando-se alumina nanoporosa para o confinamento, observadas por microscopia eletrônica de transmissão (WU et al., 2004)

Figura 2 – Microscopia eletrônica de transmissão de réplicas em prata das estruturas do pluronic 123 em nanocanais de alumina com diferentes diâmetros de poro.

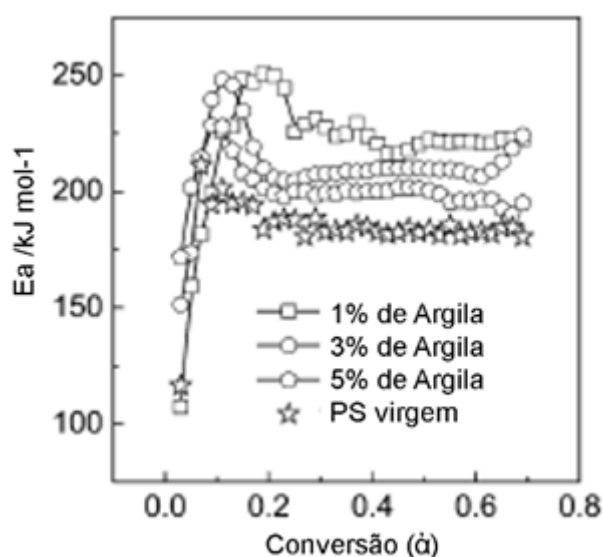


Fonte: WU et al., 2004

A formação de estruturas complexas pode fornecer uma gama de novos produtos com funcionalidades mais adequadas ao uso. A presença de muitas dessas estruturas podem ser explicadas pela formação de microdomínios gerados pelo confinamento molecular. Somam-se a isso a mudança na dinâmica molecular a interação mutua dos diferentes domínios e uma redução da entropia associada (HUCK, 2005).

Até mesmo a degradação pode sofrer a influência do nanoconfinamento. Tradicionalmente nanocompósitos contendo argila apresentam propriedades de retardantes de chama. Tem sido usado como fundamento para este efeito a formação de uma barreira de silicato, o qual retardaria a difusão dos produtos de decomposição gasosos. Entretanto, observou-se que para os nanocompósitos intercalados ocorre um forte aumento da energia de ativação de degradação nas etapas iniciais de reação, com conversão menor que 20%, conforme indicado na Figura 3.

Figura 3 - Energia de ativação de degradação em função do material degradado.



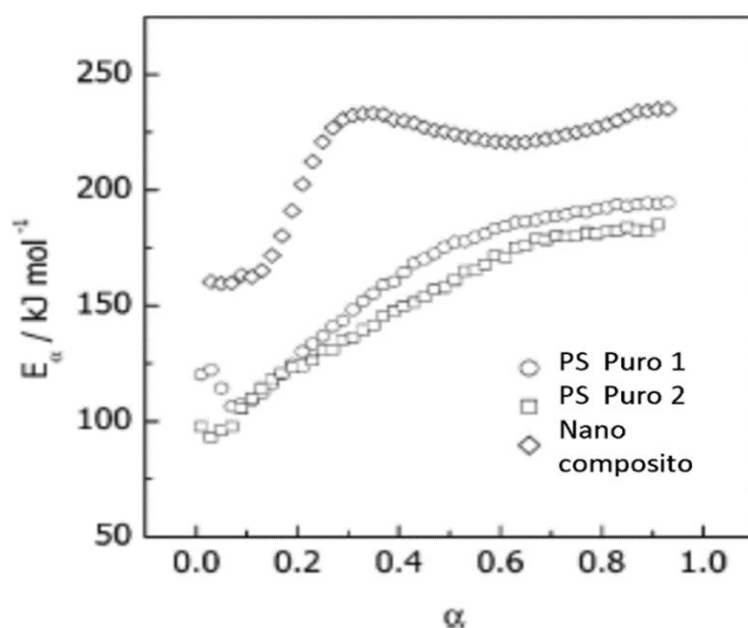
Fonte: HUCK, 2005

Este aumento na etapa inicial de conversão não se adequa ao modelo de barreira de silicato para gás. Chen et al. (2007) atribuíram o aumento da energia de ativação na etapa inicial da degradação ao fato das moléculas de polímero estarem confinadas em espaços pequenos. No início da degradação ocorreria a formação de radicais livres que irão propagar a reação ao longo de todo o material. Entretanto, por estarem confinados em um espaço reduzido estaria sendo favorecida a reação

biradicalar de eliminação, o que tornaria a etapa de formação de radicais livres a etapa lenta do processo.

Os resultados obtidos para a degradação do poliestireno para nanocompósitos esfoliados mostram que a energia da etapa inicial é governada pelo processo de difusão de gases, e que a maior barreira de energia ocorre entre 20 e 60% de degradação, para materiais intercalados (Figura 4).

Figura 4 - Energia de ativação de degradação em função do material degradado obtida para duas amostras de poliestireno



Fonte: VYAZOVKIN et al., 2004.

Portanto, o nanoconfinamento pode alterar propriedades importantes do polímero. Boa parte destas mudanças são causadas pelo processo de síntese no espaço confinado, que pode sofrer severas alterações não só para macromoléculas mas também para moléculas pequenas. O conhecimento das alterações dos processos químicos nas estruturas nanoporosas pode ajudar na construção de nanoreatores com ou sem catalisadores confinados, que sejam eficientes e possam produzir materiais inovadores.

3.1.2 Reações confinadas: equilíbrio químico e cinética química.

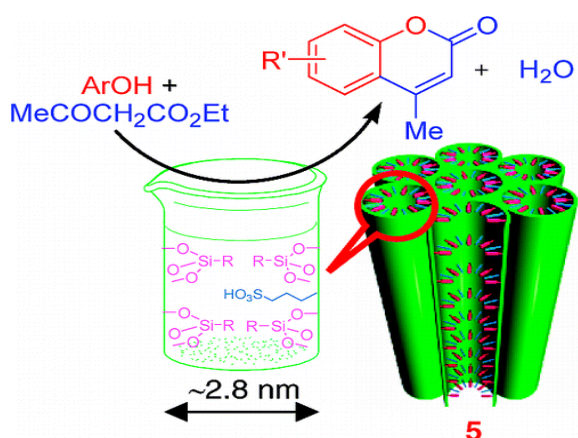
Muitos fenômenos com envolvimento de espaços confinados e quase confinados vêm sendo estudados ao longo dos últimos anos, mesmo que em alguns casos o termo nanoconfinamento não tenha sido utilizado explicitamente.

Kaneko et al. (1989) mostraram experimentalmente que o rendimento da reação de dimerização de óxido nitroso aumenta na presença de microporos de carbono. Além disso, apenas o N_2O_2 na forma “cis” foi observado, pois ocupa um volume menor do que o da forma “trans”, o que sugere uma determinada ordenação dentro do poro. Outro fator que estaria contribuindo para a formação do dímero seria a interação do N_2O_2 com as paredes do poro, o que ocasionaria uma estabilização de 10kJ/mol e, portanto, desfavoreceria a reação inversa, qual seja a dissociação do dímero.

Tripathi e Chapman (2003), através de cálculos teóricos fizeram o estudo das dimerizações do NO em poros com paredes inertes, e calcularam que a reação teria um aumento de rendimento de até 95% na medida em que os diâmetros dos poros fossem diminuindo. Estes cálculos não consideraram o efeito de possíveis interações com as paredes do espaço confinado. Nesses trabalhos o confinamento facilitaria as reações de dimerização, que poderiam ser explicadas como um análogo da variação da pressão, favorecendo o deslocamento do equilíbrio.

Karimi e Zareyee (2008) utilizaram o suporte SBA-15 com a superfície dos poros modificada com grupos propil sulfônicos, para a reação de Pechmann entre fenóis substituídos e acetoacetato de etila (Figura 5), com rendimentos superiores aos obtidos quando foram empregados ácido sulfúrico ou ácido p-tolueno sulfônico.

Figura 5 - Reação de Pechmann realizada em regime de confinamento em nanoporos de sílica funcionalizada



Fonte: Karimi & Zareyee, 2008.

Turner et al. (2001) obtiveram um aumento no rendimento da síntese de amônia conduzida em nanotubos ou em microporos de carbono. A reação foi feita em proporções estequiométricas de H_2 e N_2 (3:1), porém a análise dos reagentes no

interior dos poros revelou uma maior proporção de moléculas de nitrogênio. A adsorção preferencial de moléculas de N_2 nos poros provocou o deslocamento do equilíbrio da reação, levando ao aumento de rendimento. Nesse caso, o efeito do confinamento pode ser caracterizado pelo efeito seletivo de alguns poros, o que modificaria as proporções entre os reagentes (intraporos) e deslocaria o equilíbrio. Este efeito seletivo também foi observado por Zhang et al. (2013), na hidroxilação de benzeno em nanotubos de carbono, onde o produto (fenol) é expelido do nanotubo, o que aumenta a conversão.

Além dos efeitos seletivos, as moléculas confinadas dentro de cavidades apresentam alguns parâmetros físico-químicos dependentes do tamanho do poro onde elas estão confinadas. Alguns dos parâmetros afetados são dinâmica molecular, difusão, temperatura de fusão e solidificação, transições de fase e o empacotamento das estruturas 'stacking structure'.

Lin e colaboradores mostraram, por ressonância magnética nuclear, que dentro de cavidades mesoporosas da SBA-15 o 1-butanol estaria organizado em bicamadas, onde as cadeias carbônicas formariam um ângulo menor do que 90° em relação a superfície da parede do poro. Além disso, os resultados evidenciaram que qualquer reorientação seria extremamente restrita dentro das cavidades, e que o confinamento favoreceu a disposição das hidroxilas de forma mais próxima, além de aumentar a hidrofobicidade do poro (LI; SHI, 2014).

O confinamento pode também ter efeitos relativos à mudança de características químicas das substâncias confinadas, alteração nas diferenças de energia dos orbitais de mais alta energia ocupado (HOMO) e de mais baixa energia desocupado (LUMO) das moléculas.

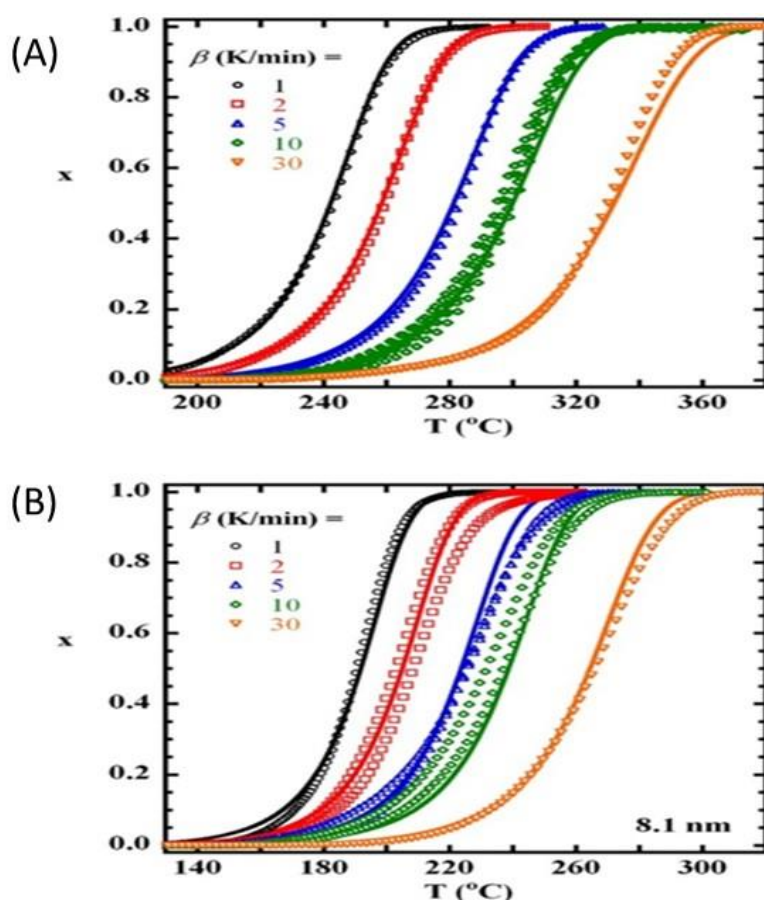
Kaczmarek-Kedziera (2011) observou uma diminuição de energia entre os orbitais HOMO e LUMO da p-nitro anilina quando confinada em nanotubos de carbono. É importante ressaltar que a diferença de energia entre os orbitais HOMO e LUMO é utilizada frequentemente como uma medida aproximada da reatividade química do sistema. Boa parte dos estudos teóricos leva em consideração apenas o efeito do confinamento com o emprego de um modelo simples de barreira de potencial (BORGGO et al., 2008, 2009).

As constantes e propriedades, tais como o valor de pH, podem ser alteradas devido ao espaço confinado. Substâncias sulfonadas inseridas em poros de até 3,1 nanômetros apresentaram mudanças significativas no valor de pH em relação ao

processo não confinado. O valor de pH apresentado para moléculas confinadas representava uma fração de prótons livres equivalente ao pH 4, enquanto o valor no meio livre encontrado foi de pH 6. Em outras palavras, sob as mesmas condições o nanoconfinamento liberou 100 vezes (a escala de pH é logarítmica) mais íons H_3O^+ no meio que o sistema não confinado.

Lopez e Simon (2015) relataram que a velocidade da reação de trimerização de ésteres de cianeto é muito dependente do tamanho do poro. A diferença da temperatura para conversão de 50% do material sob uma mesma taxa de aquecimento chega a 60°C (Figura 6). Esta diferença é considerável, uma vez que levaria a um menor consumo de energia pelo sistema. No entanto, a análise da interação de sistemas físicos reais é muito mais complexa do que apenas os modelos mais simples, sendo extremamente difícil separar todas as contribuições que podem influenciar um sistema confinado.

Figura 6 – Reação de trimerização de ésteres de cianeto (a) em espaço confinado, com diâmetro de 8 nm e (b) não confinado.



Fonte: Lopez e Simon (2015).

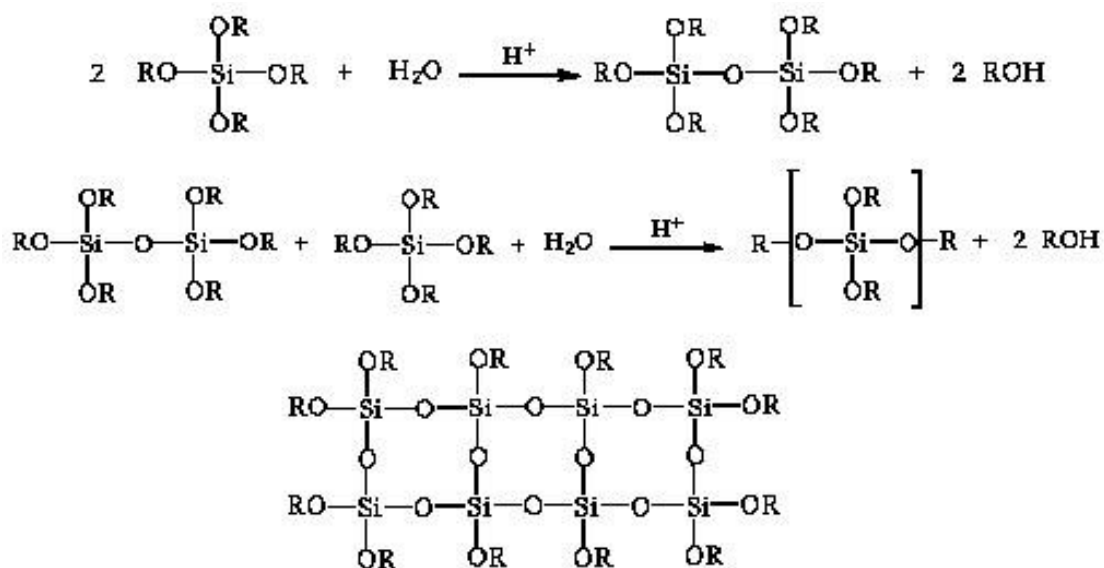
3.1.3 Efeito entrópico

Em estudos desenvolvidos por Polak e Rubinovich (2008) encontra-se descrito o que é chamado pelos autores de “efeito entrópico” do nanoconfinamento sobre o equilíbrio químico, onde o tamanho do grupo molecular pode afetar consideravelmente equilíbrios químicos nas reações em espaços confinados, sendo muito relevante no desenvolvimento de nanoreatores. Assim, impondo-se um confinamento a um pequeno conjunto de moléculas a baixa temperatura, é possível a ocorrência do aumento ou da redução do equilíbrio, tanto para reações endotérmicas quanto para reações exotérmicas. Este efeito é universal e apenas notado quando se tem um número limitado de moléculas em uma reação, o que resulta em uma redução do número de microestados, por isso o nome de “efeito entrópico”. Durante os últimos vinte anos vem se desenvolvendo diversas pesquisas envolvendo nanoreatores ou reações em espaços confinados. Por exemplo, KRUG (2003), descreveu a alteração da cinética reacional de hidrogênio adsorvido nos grãos de poeira em nuvens interestelares. Numa revisão feita por Koblenz et al (2008) são descritos aumentos da velocidade de reação em sistemas encapsulados. Rubinovich e Polak (2013) evidenciaram o efeito entrópico do nanoconfinamento no processo de favorecimento de hibridação de moléculas de DNA.

3.2 Materiais mesoporosos ordenados de sílica

Materiais mesoporosos ordenados de sílica apresentam poros com baixa dispersão de tamanho. Normalmente são preparadas a partir de um “template” orgânico líquido e um silicato orgânico que é posteriormente hidrolisado por meio da síntese hidrotérmica conforme indicado na Figura 7 (ALOTHMAN, 2012).

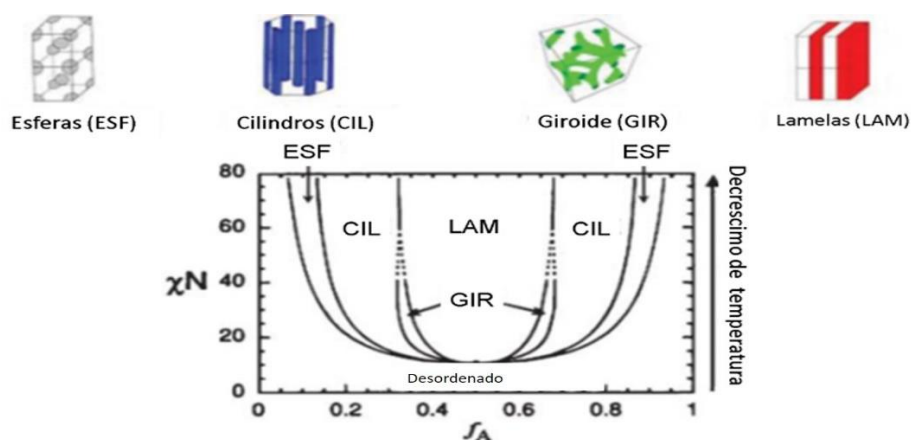
Figura 7 – Reação de hidrólise de silicatos orgânicos para a formação de nanoestruturas mesoporosas



Fonte: ALOTHMAN, 2012.

Normalmente a hidrólise do silicato orgânico ocorre na presença de um template direcionador de estrutura, tipicamente um copolímero anfifílico. Parâmetros como a natureza dos copolímeros, a proporção entre os reagentes, pH, concentração e temperatura direcionam tanto o diâmetro dos poros quanto a morfologia através da formação de mesofases híbridas orgânica-inorgânica conforme mostrado na Figura 8 (GÉRARDIN et al., 2013).


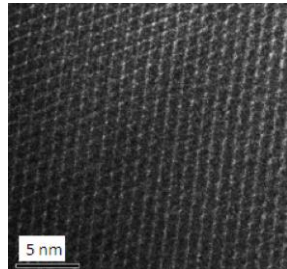
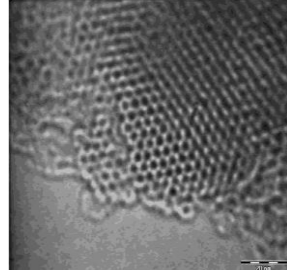
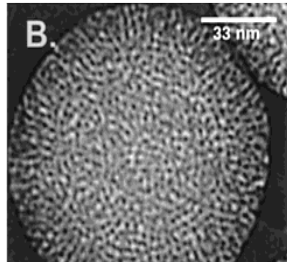
Figura 8 - Diferentes mesofases formadas pelos direcionadores de estrutura em função da temperatura e concentração do copolímero.

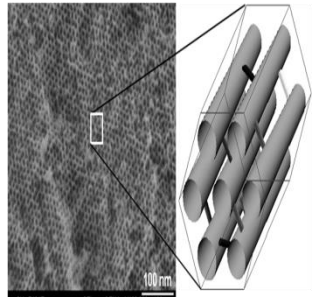
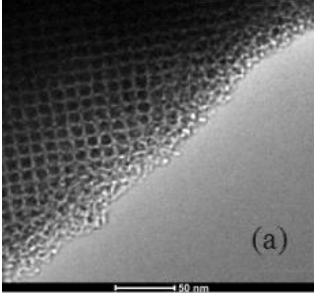
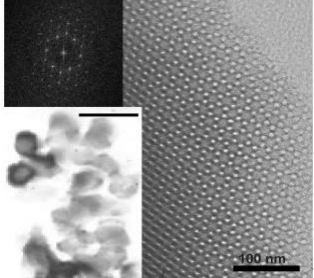
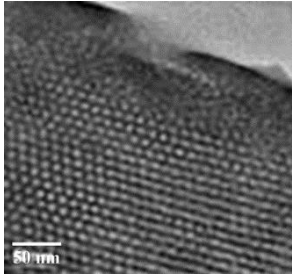
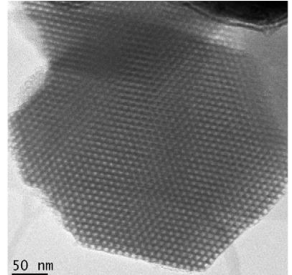


Fonte: Imagem adaptada de HUCK, 2005.

Após hidrólise e secagem o material é calcinado mantendo-se a estrutura complexa dada pelo “*template*”. Os materiais obtidos desse modo em geral apresentam uma alta área específica, normalmente acima 1000 m²/g, alta regularidade e alta porosidade chegando até 80% do volume total. Os primeiros materiais mesoporos ordenados descobertos foram o MCM-41 pela Mobil Oil Company (BECK et al., 1992) e por Yanagisawa et al. (1990). Na Tabela 1, tem-se a descrição de alguns materiais mesoporosos e suas micrografias eletrônicas de transmissão.

Tabela 1 - Sólidos mesoporosos com os respectivos direcionadores de estruturas, tipos de surfactante estrutura cristalográfica e morfologia por microscopia de transmissão

Origem do nome	Surfactante utilizado	Estrutura	Ref.	TEM
MCM-41	“Mobil composition of matter”	Cloreto/Brometo de Alquil trimetil amonio	P6mm, hexagonal (BECK et al., 1992)	
MCM-48	“Mobil composition of matter”	Cloreto/Brometo de Alquil trimetil amonio	Ia3d, cubico (BECK et al., 1992)	
FSM-16	“Folder sheet mesoporous”	Cloreto/Brometo de Alquil trimetil amonio	P6mm, hexagonal (YANAGISAWA et al., 1990)	
HMS	“Hexagonal mesoporous sílica”	Aminas não carregadas	“Worm hole” (TANEV; PINNAVAIA, 1995)	

Origem do nome	Surfactante utilizado	Estrutura	Ref.	TEM
SBA-15	“Santa Barbara amorphous”	P123	P6mm, hexagonal (Zhao, Huo, Feng, Chmelka, & Stucky, 1998)	
SBA-16	“Santa Barbara amorphous”	F127	I _m 3m, cúbico (HWANG et al., 2004)	
KIT-6	“Korea Advanced Institute of Science and Technology”	P123	Ia3d, cúbico (KLEITZ; HEI CHOI; RYOO, 2003)	
FDU-1	“FuDan University”	Poly(ethylene oxide)–poly(butylene oxide)–poly(ethylene oxide) triblock copolymer B50-6600 (EO ₃₉ BO ₄₇ EO ₃₉ , Dow Chemicals)	Fm3m, cúbico (KRUK et al., 2005)	
COK-12	“Centrum voor Oppervlaktechemie & Katalyse”	P123	P6m, hexagonal (MARTENS et al., 2011)	

Observa-se que um mesmo direcionador de estrutura como o Pluronic 123 pode gerar 3 estruturas diferentes. Estes materiais são formados pela adição de co-direcionadores, mudanças de pH ou temperatura de síntese (KLEITZ; HEI CHOI; RYOO, 2003).

Uma das grandes dificuldades nos estudos de moléculas confinadas é a necessidade de estudar o comportamento molecular sem remover as moléculas de seu confinamento. Nesse aspecto uma das técnicas mais promissoras e que poderiam ser empregadas é a ressonância magnética nuclear.

3.2.1 Caracterização de materiais mesoporosos

Um dos grandes problemas ao se trabalhar com materiais mesoporosos é a caracterização e diferenciação entre os diferentes materiais. Surge então a questão: por que a caracterização desses materiais mesoporosos é tão difícil? A caracterização confiável da estrutura hexagonal porosa requer o uso de três técnicas independentes principais (CIESLA; SCHÜTH, 1999): difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e avaliação textural.

Difração de Raios X em baixo ângulo (SAXS)

A difração de raios X é usada para evidenciar os planos cristalinos dos materiais mesoporosos. Uma das primeiras dificuldades é que como os materiais não são cristalinos no nível atômico, não são observados reflexos em altos ângulos. Por exemplo: O padrão de DRX do MCM-41 mostra tipicamente de três a cinco reflexões entre $2\theta = 2^\circ$ e 5° embora amostras com mais reflexões também tenham sido descritas (EDLER; WHITE, 1997; KHUSHALANI et al., 1996).

As reflexões são devidas ao arranjo hexagonal ordenado de tubos de sílica paralelos e podem ser indexados considerando-se uma célula unitária hexagonal como (100), (110), (200), (210) e (300).

Os diferentes padrões de DRX foram atribuídos por Corma (1997) à formação de cristalitos MCM-41 menores ou atribuídos a diferentes graus de defeitos deduzidos a partir de simulações (SCHACHT; JANICKE; SCHÜTH, 1998). A diminuição do tamanho do domínio do cristalito, no entanto, leva à perda de reflexões de alta ordem.

Verificou-se que mesmo quando a estrutura hexagonal do poro contém um grande número de defeitos, eles apresentam os padrões de reflexões indexáveis ao padrão hexagonal. Mas devido a isso, não é possível quantificar a pureza do material por meio de difração de raios X embora seja possível caracterizá-lo (CIESLA; SCHÜTH, 1999).

Microscopia Eletrônica de Transmissão

Para elucidar a estrutura do poro de materiais mesoporos normalmente se utiliza a microscopia eletrônica de transmissão. Apesar dos enormes avanços na tecnologia de microscopia, a análise exata do tamanho dos poros e da espessura das paredes dos poros é dificultada devido ao problema de foco, o que exige para isso horas de trabalho ou mesmo simulações. Por exemplo, Chen et al. (1995) mostraram para a MCM-41 que os tamanhos dos poros e as espessuras das paredes dependem fortemente das condições de foco, e uma modelagem cuidadosa é necessária para uma análise precisa.

A maioria das amostras de MCM-41 não apenas mostra regiões ordenadas, mas também regiões desordenadas, estruturas lamelares e outras semelhantes a impressões digitais (ALFREDSSON et al., 1994). A existência de uma fase lamelar após a calcinação é improvável, porque as camadas de silicato estão muito distantes umas das outras para preservar o espaçamento na fase orgânica do silicato e colapsar sem pós-tratamentos adicionais. Chenite et al. (1995) mostraram que as linhas paralelas equidistantes observadas nas micrografias estão relacionadas à repetição hexagonal entre os túbulos, e isto vale para uma série de estruturas mesoporosas.

As recentes técnicas de microscopia de transmissão tem melhorado muito a resolução e a capacidade destes equipamentos em realizar medidas precisas de diâmetros de poro (LI; LIU; ZHAO, 2016; LI; SHI, 2014; SUIB, 2017; TENG et al., 2016). Além disso, o desenvolvimento de procedimentos experimentais mais cuidadosos e específicos de síntese de materiais mesoporos tem reduzido a dispersão e aumentado a regularidade dos produtos finais (FERRERO; SEVILLA; FUERTES, 2015; KIM et al., 2005; KLEITZ et al., 2010; KLEITZ; HEI CHOI; RYOO, 2003; LI; SHI, 2014; SUIB, 2017).

Avaliação Textural

A adsorção de nitrogênio tem sido amplamente utilizada para determinar a área de superfície e para caracterizar a distribuição do tamanho dos poros de diferentes sólidos. A adsorção é um processo de transferência de um ou mais componentes de uma fase fluida para a superfície da fase sólida. O processo de adsorção, dependendo da natureza das forças envolvidas, pode ocorrer tanto por mecanismos físicos (fisissorção) quanto por mecanismos químicos (quimissorção).

No caso de uma adsorção química há formação de ligação química entre o fluido adsorvido e o adsorvente, isto faz com que a adsorção química seja apenas em monocamada, e o calor de adsorção é semelhante ao calor das reações químicas. Estas características mostram porque escolhe-se moléculas apolares, pequenas e simétricas para o processo de adsorção, sendo a principal delas o N_2 , de forma que apenas processos de fisissorção são realizados podendo ser feitos em ciclos.

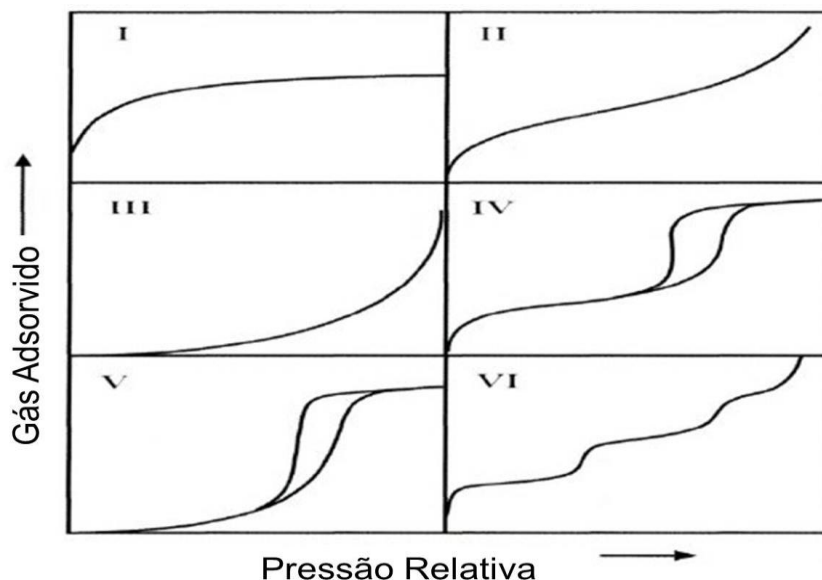
Portanto um dos procedimentos mais populares de determinação das propriedades dos poros é o processo de adsorção-dessorção de N_2 em uma mesma temperatura (para N_2 , 77K), esse processo também é chamado de isoterma de adsorção.

3.3 Tipos de isotermas de adsorção

Uma isoterma de adsorção é obtida experimentalmente medindo-se a quantidade de gás adsorvido em função da pressão até a saturação ($P/P_0 = 1$), ponto onde todo o gás é condensado. Fazendo-se o caminho contrário, ou seja, reduzindo-se a pressão obtém-se a isoterma de dessorção. Não necessariamente a adsorção e dessorção são curvas iguais, neste caso, tem-se uma histerese. Se não houver nenhuma interação química entre o gás e o sólido o formato da curva de adsorção e da eventual histerese está diretamente ligada a textura e morfologia dos poros e da superfície do sólido.

Há seis tipos básicos de isotermas de adsorção segundo a IUPAC, indicados na Figura 09.

Figura 9 – Tipos de isotermas de adsorção

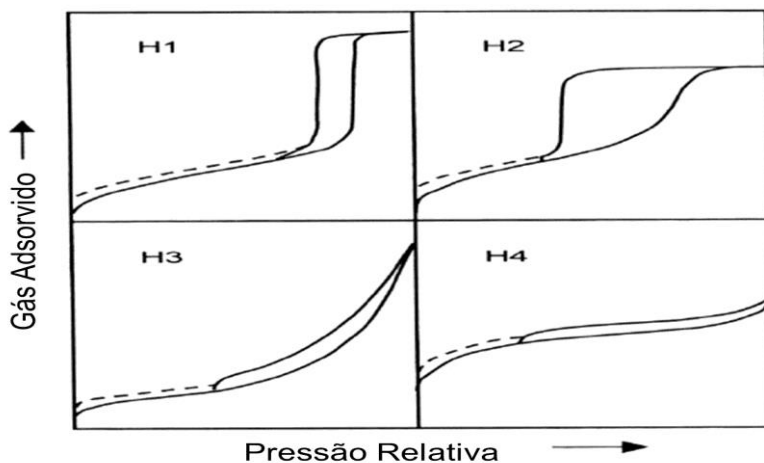


Fonte: ALOTHMAN, 2012; LOWELL et al., 2012.

Pode-se associar os tipos básicos de isotermas de adsorção com diferentes tipos de poros (ALOTHMAN, 2012; LOWELL et al., 2012). Os seis tipos de isotermas (classificação IUPAC) são característicos de adsorventes microporosos (tipo I), não-porosos ou macroporoso (tipos II, III e VI) ou mesoporosos. Os materiais mesoporosos em sua quase totalidade apresentam curvas tipo IV.

As isotermas de adsorção dos tipos IV podem ainda apresentar diferentes tipos de histerese, que são dependentes do formato dos poros. Na Figura 10 são apresentados os principais tipos de histerese definidas pela IUPAC.

Figura 10 – Tipos de histerese, em função das morfologias dos poros presentes



Fonte: IUPAC

A forma da histerese tem correlação direta com a textura como por exemplo, distribuição do tamanho dos poros, geometria de poros e conectividade de um material mesoporoso. A histerese do tipo H1 é freqüentemente associada a materiais porosos constituídos por canais de poros cilíndricos ou aglomerados de esferas aproximadamente uniformes. O tipo H2 é atribuído a materiais que são frequentemente desordenados, onde a distribuição do tamanho e forma dos poros não é bem definida e também é indicativa de constrições de gargalo. Materiais que dão origem a histerese do tipo H3 têm poros em forma de fenda (as isotermas que revelam o tipo H3 não mostram qualquer adsorção limitante em P/P_0 alto, que é observado com agregados não rígidos de partículas como placas). A curva de dessorção da histerese do tipo H3 contém uma inclinação associada a uma força no loop de histerese, devido ao chamado efeito de resistência à tração (este fenômeno ocorre na faixa de pressão relativa de 0,4 a 0,45). Finalmente a histerese do tipo H4 também é frequentemente associada a poros do tipo fenda estreitos (ALOTHMAN, 2012; LOWELL et al., 2012).

O modelo de Brunnett-Emmett -Teller

O modelo de BET propõe uma teoria que considera uma adsorção multicamada de gases em superfícies sólidas, que resultou na equação de BET e tem sido a principal equação usada nos estudos para a determinação de área superficial.

$$\frac{P}{V_a \cdot (P - P^o)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{(C - 1)}{V_m \cdot C} \left(\frac{P}{P^o} \right)$$

Onde:

V_a – volume de gás adsorvido na pressão P ;

V_m – volume de gás necessário para formação de uma monocamada;

P/P_0 – Pressão relativa de adsorbato;

C – constante de BET (relacionada à energia de adsorção da 1ª camada);

As hipóteses consideradas na teoria BET são:

- a) Homogeneidade da superfície do sólido. O modelo não considera possíveis distorções, defeitos ou impurezas na superfície;
- b) Exclui as forças horizontais entre as moléculas vizinhas, e considera apenas as forças adsorvente e molécula adsorvida;
- c) As camadas das moléculas adsorvidas são equivalentes exceto a primeira. O modelo não leva em consideração o declínio do potencial atrativo gerado na superfície;
- d) A entalpia de adsorção é igual a entalpia de condensação.

O modelo de Barret, Joyner and Halenda (BJH)

O modelo de BJH estabelece que a distribuição do tamanho dos poros e a sua respectiva área superficial são calculadas a partir da histrese da curva de adsorção-desorção, e tem relação direta com a pressão relativa (P/P_0) em equilíbrio no sólido poroso e com o tamanho dos poros onde a condensação capilar ocorre.

O modelo de BJH considera que os poros apresentam forma cilíndrica e emprega os dados de desorção da curva para os cálculos de tamanho de poros. Este modelo ainda se fundamenta na hipótese de que a condensação e a evaporação do adsorvato ocorrem inicialmente no centro do poro, com a formação de uma camada ou filme de adsorvato sobre as paredes.

A equação básica de BJH é:

$$\ln \frac{p}{p^0} = - \frac{2 * \gamma * V_l}{R * T} * \frac{1}{r_m}$$

Sabendo que:

γ → Tensão superficial do nitrogênio líquido

T → Temperatura (77 K)

V_l → Volume molar do líquido

r_m → Raio do menisco

R → Constante universal dos gases

p/p^0 → Pressão relativa

3.4 Ressonância Magnética Nuclear como ferramenta para estudos de nanoestruturas mesoporosas

A ressonância magnética nuclear se baseia no fato de núcleos ímpares sob a influência de um campo magnético externo apresentarem uma separação de níveis de energia. A população de núcleos se divide entre esses dois níveis, que apesar de apresentarem uma diferença de energia pequena e dependente da força do campo empregado é suficiente para que haja uma distribuição não igualitária entre os níveis de energia.

Os núcleos da população de mais baixa energia podem ser convertidos em núcleos de mais alta energia, mediante a absorção de radiofrequências em comprimentos de onda específicos. Após o salto de nível, ocorre um retorno dos núcleos ao nível de menor energia, reestabelecendo-se o equilíbrio após a retirada do estímulo. A liberação de energia para o retorno ao equilíbrio ocorre pela emissão de ondas eletromagnéticas também na faixa de radiofrequência.

A frequência de onda devolvida é um pouco diferente da radiofrequência absorvida. Essa diferença é conhecida como deslocamento químico (unidade em ppm), e ocorre devido ao ambiente químico em que o núcleo se encontra. Portanto, o deslocamento químico é usado para identificar ligações ou grupos funcionais presentes.

Além do comprimento de onda e a frequência, e o tempo em que esta energia é devolvida depende do ambiente químico em que cada átomo está envolvido. O tempo que o núcleo leva para perder a energia recebida fornece um importante conjunto de informações sobre a amostra. O tempo de perda da energia é conhecido como tempo de relaxação.

3.4.1 Medida dos *Tempos de relaxação* – Spin-rede e spin-spin (Relaxometria por RMN no domínio de tempo)

Os tempos de relaxação spin-rede, longitudinal ou na direção do eixo Z (na direção do campo do magneto do espectrômetro de RMN) possuem constante de tempo T_1 , e contém a informação sobre a dinâmica molecular da amostra face aos

diferentes tempos que os spins nucleares levam para retornar ao estado fundamental, após a excitação pela radiofrequência.

Por outro lado tempo de relaxação spin-spin ou relaxação transversal possui constante de tempo, T_2 , este após a desfasagem dos spins devido a coerência de fase, ocorrendo no eixo X-Y, e é o tempo que os spins nucleares levam para retomar a coerência de fase entre si.

3.4.2 **Análise de amostras sólidas**

A técnica de rotação no ângulo mágico consiste na rotação da amostra em um ângulo específico para reduzir interações dipolares e diminuir o alargamento do sinal de RMN no estado sólido, principalmente pela diminuição (quase zerada) da anisotropia do deslocamento químico. O alinhamento de todos os vetores internucleares no ângulo de $54,74^\circ$, acarreta no desaparecimento das interações anisotrópicas dependentes deste ângulo (GIL; GERALDES, 1987).

CP - Polarização cruzada (cross polarization)

Para obter espectros de alta resolução, com sinais finos e sem a presença de bandas laterais, foi desenvolvida a combinação das técnicas de polarização cruzada com a rotação da amostra segundo o ângulo mágico e forte desacoplamento de hidrogênio (CPMAS). Esta técnica gera espectros de RMN de sólidos com alta resolução de núcleos de baixa concentração, causando um aumento da intensidade dos sinais num tempo de análise menor do que a técnica de MAS e, esta permite identificar as forças de interações entre os átomos de forma mais precisa, porém não permite quantificação direta.

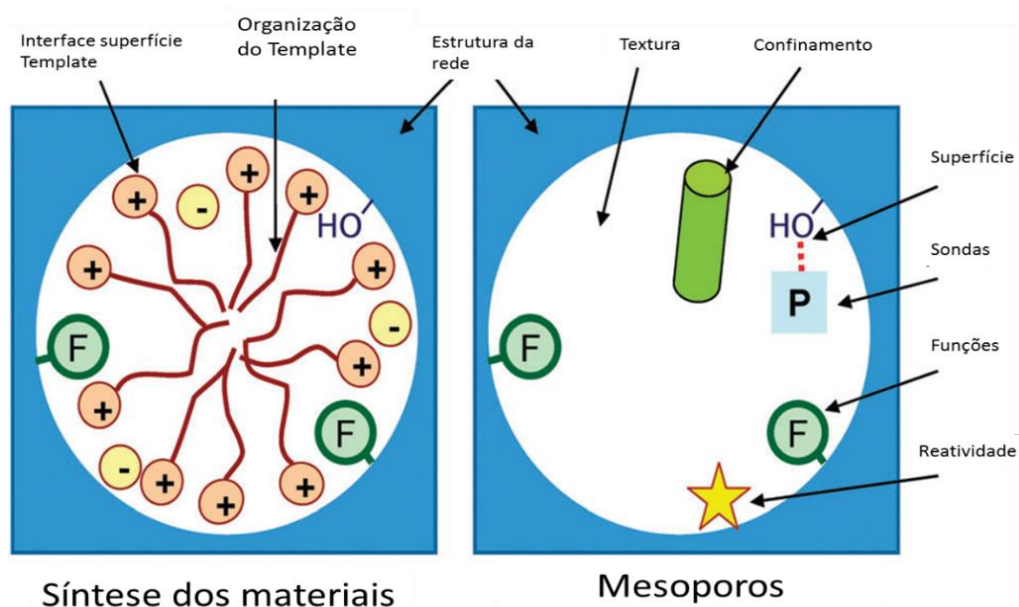
3.4.3 **Aspectos básicos da ressonância magnética nuclear para aplicação no estudo de nanoconfinamento de compostos orgânicos e de polímeros**

A RMN tanto em solução quanto de sólidos, é a técnica mais adequada para a caracterização de muitos aspectos da síntese e aplicação dos materiais mesoporosos de sílica, permitindo uma caracterização ampla do material além de

permitir caracterizar as moléculas confinadas de forma direta. Uma gama de características pode ser analisada por ressonância magnética nuclear (ALONSO; MARICHAL, 2013), como mostrado na Figura 11.

O primeiro aspecto que pode na analisado com o uso do RMN é a presença de grupos periódicos da estrutura produzida pelo silício durante a formação do material mesoporoso. Isso é possível utilizando-se a ressonância magnética nuclear de sólidos de ^{29}Si (RMN-MAS e RMN CPMAS).

Figura 11- Diferentes aspectos da estrutura mesoporosa que podem ser analisados por RMN



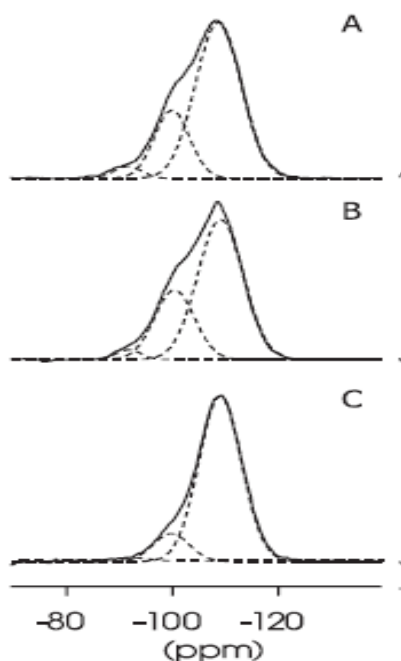
Fonte: Imagem adaptado de ALONSO; MARICHAL, 2013.

3.5 Determinação dos grupos silanóis em estruturas de sílica por RMN de sólido de ^{29}Si

RMN-MAS de ^{29}Si fornece informações gerais sobre o ambiente químico em que os átomos de silício estão envolvidos, sendo possível a sua quantificação. Isto ocorre devido à formação de pontes (Si-O-Si) ou grupos silanóis (Si-OH) que podem ser facilmente identificados através dos deslocamentos químicos específicos de cada grupo: $\text{Q}^4[\text{Si}(\text{OSi})_4] \sim 110$ ppm, $\text{Q}^3[\text{Si}(\text{OSi})_3\text{OH}] \sim 100$ ppm e $\text{Q}^2[\text{Si}(\text{OSi})_2(\text{OH})_2] \sim 90$ ppm. Devido à proximidade e baixa cristalinidade dos materiais muitas vezes é necessário o uso de processos de deconvolução para a determinação das áreas correspondentes a cada sinal (Figura 12). XIE et al., (2000) usaram esta técnica

para caracterizar o material mesoporoso FSM-16, e usaram esses dados para definir o número de grupos silanóis por nm² existentes no material.

Figura 12 - Processo de deconvolução para a determinação da contribuição dos sítios Q², Q³ e Q⁴ em amostra de sílica FSM-16



Fonte: XIE et al., 2000.

ALOTHMAN (2012) por RMN-MAS de ²⁹Si determinou o total de grupos silanóis presentes em uma amostra de MCM-41, pela técnica de WOUTERS et al. (2001), a qual utiliza as áreas relativas dos sinais dos sítios Q², Q³ e Q⁴. A partir destes dados, a concentração de sítios silanol [SiOH] por grama seca de material mesoporoso é dado em mol / g por:

$$[\text{SiOH}] = (Q^3 + 2x Q^2)/(60xQ^4 + 69Q^3 + 78Q^2)$$

Dessa forma, conhecendo-se a área superficial do material mesoporoso, pode-se definir o número de grupos silanóis por área.

Apesar de bastante prático às vezes o procedimento para a determinação dos grupos silanóis por RMN-MAS de ²⁹Si pode ser demorado e com baixa resolução, devido aos aspectos intrínsecos dos núcleos de silício: a baixa abundância natural e a constante de relaxação spin-rede longa, para os silicatos os valores de T₁ variam desde poucos microssegundos a 30 s e para zeólitas pode chegar até 5000s, como

por exemplo no silicato lamelar nacrita (BARRON, FROST e SKJEMSTAD, 1983). Uma das formas de reduzir o tempo de relaxação e melhorar a sensibilidade da determinação é a adição de metais paramagnéticos nos mesoporos (INAGAKI et al., 2013).

3.5.1 Crioporometria: determinação da distribuição de poros por RMN de baixo campo

Embora a forma mais usual de determinação de área superficial seja por adsorção de nitrogênio, é possível determinar a área específica por RMN usando-se uma técnica denominada de crioporometria. Esta técnica se baseia na alteração das propriedades térmicas das moléculas inseridas em poros pequenos. Líquidos confinados em poros pequenos tem uma redução nas temperaturas de fusão e solidificação, quando comparado com os valores do líquido não confinado.

A diminuição na queda da temperatura de fusão em função do raio do poro pode ser calculado pela equação de Gibbs-Thompson:

$$\Delta T_m \equiv T_m - T^0 = -\frac{k}{r},$$

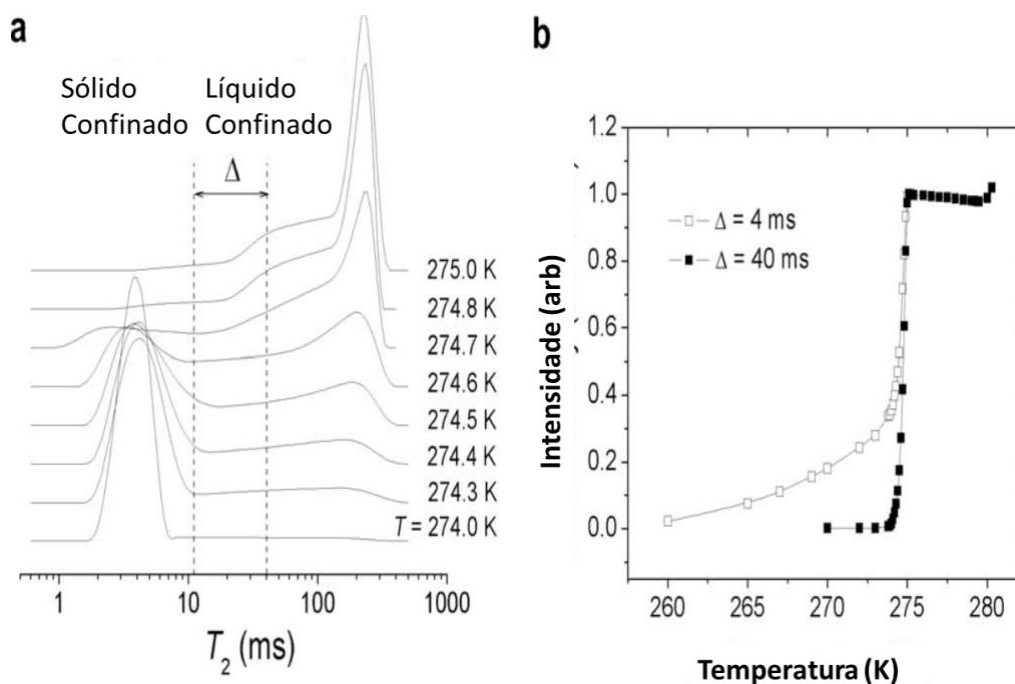
Em que k é uma constante dependente do sistema, r é o raio do poro e ΔT_m é a diferença nas temperaturas de fusão ou solidificação entre o líquido confinado e o não confinado.

Portanto, uma vez que a técnica de RMN de baixo campo permite distinguir diferenças de sinal significativas em amostras líquidas e sólidas, é possível detectar as variações dos sinais em função do diâmetro do poro. Uma das técnicas de RMN que se adequa a essa determinação é a medida do tempo de relaxação transversal spin-spin dos hidrogênios (T_2), no qual deve-se usar uma molécula sonda contendo hidrogênios, com temperatura de fusão conhecida (PETROV e FURÓ, 2009).

Pode-se exemplificar utilizando-se os trabalho de Borgia et al (1998) e de Petrov e Furó (2009). Na Figura 13(a) observa-se a distribuição de tempos de relaxação T_2 dos hidrogênios do cicloexano em função da temperatura, quando confinado em um vidro com poros de tamanho controlado de 23,7nm. Na Figura

13(b) está mostrado o gráfico de variação da intensidade dos sinais dos hidrogênios do cicloexano em função da temperatura, para $T_2 = 4$ ms (sólido) e em $T_2 = 40$ ms (líquido).

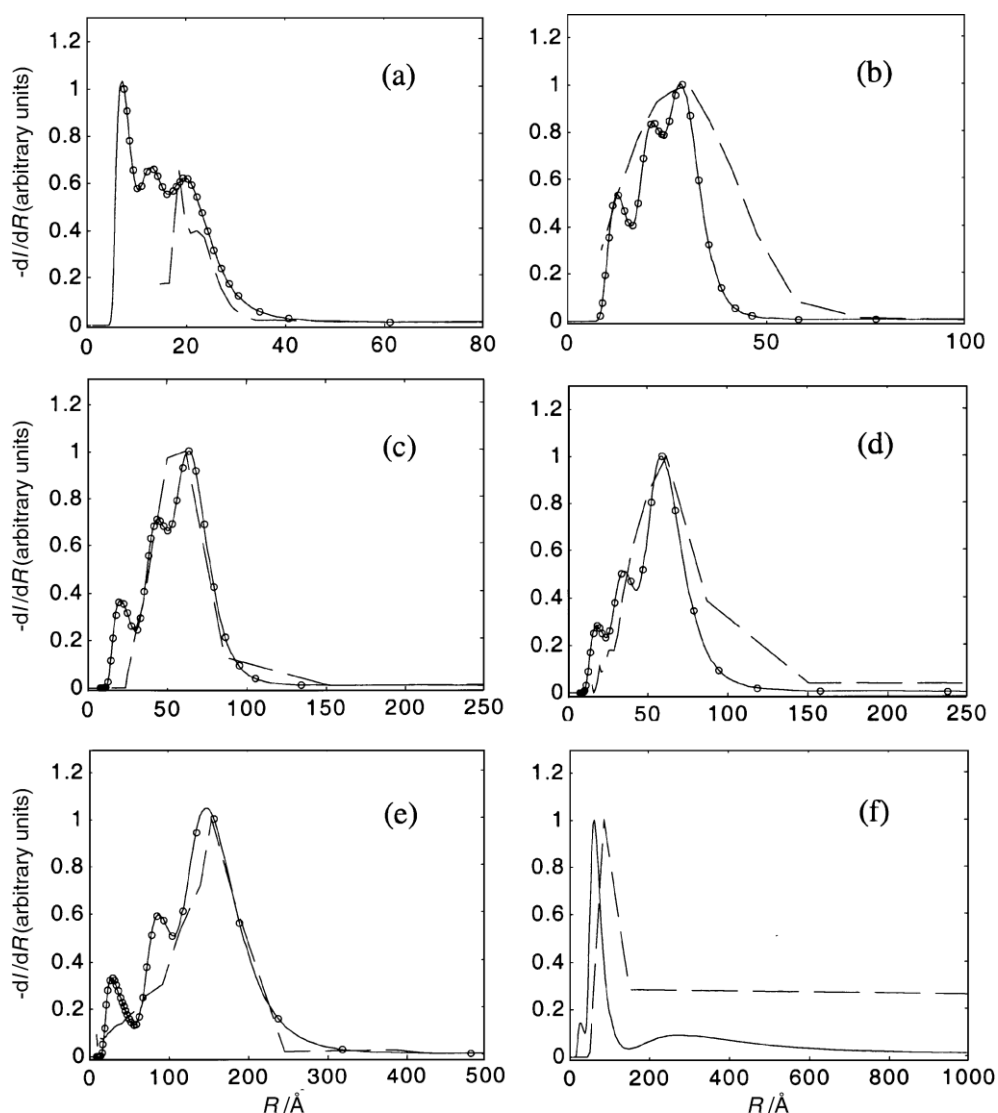
Figura 13 - Determinação do tamanho de poros por RMN de baixo campo, utilizando-se cicloexano como molécula sonda



Fonte: Imagem adaptado de PETROV e FURÓ, 2009.

Usando-se a equação de Gibbs-Thompson, ou aplicando-se a derivada da intensidade do sinal em função da variação de temperatura convertem-se as curvas da Figura 13(b) em uma curva de distribuição de poros. Aksnes et al. (2001) usaram esta técnica para verificar a distribuição de poros de sílicas mesoporosas usando-se a acetonitrila como molécula sonda (Figura 14) e, observando-se a intensidade do sinal dos hidrogênios do grupo metila. Evidentemente que para uma determinação mais acurada deve-se realizar o processo de deconvolução, separando-se de forma mais apropriada a contribuição de cada tamanho de poro.

Figura 14 - Exemplos de distribuição dos poros de diferentes sílicas comerciais, medida por RMN de baixo campo, com acetonitrila como molécula sonda

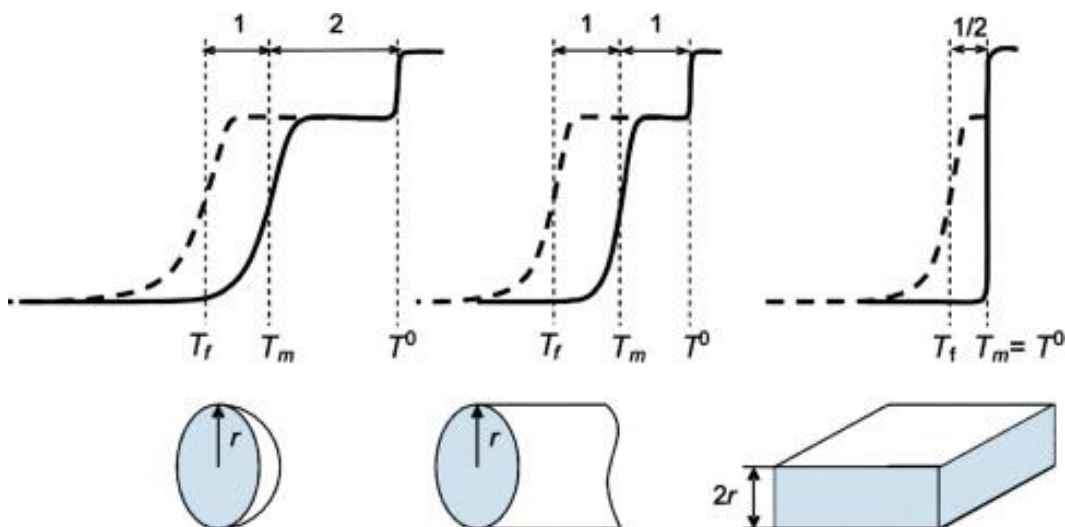


Fonte: AKSNES et al. 2001.

De forma semelhante à área específica por adsorção de N_2 , as curvas de congelamento/fusão observadas ao longo da determinação de T_2 podem apresentar também uma histerese. Para isso é necessário realizar o experimento aumentando-se a temperatura e, conseqüentemente, fundindo-se a amostra. Em seguida repete-se o experimento, com o resfriamento da amostra, o que solidificará a molécula sonda no interior dos poros.

O perfil da curva de histerese está intimamente ligado a geometria dos poros. Petrov e Furó (2009) descreveram de forma simples o perfil das curvas em função da geometria dos poros (Figura 15).

Figura 15 - Diferentes tipos de poros e suas respectivas curvas de histerese



Fonte: PETROV e FURÓ, 2009.

Materiais com poros esféricos produzem curvas onde a diferença (ΔT) de temperatura entre as curvas de fusão e congelamento é aproximadamente a metade da diferença da temperatura de fusão e a temperatura T_0 , ou seja, a temperatura de fusão do líquido puro.

Para poros como tubos ou “buracos de minhoca” tem-se que a diferença entre a temperatura da curva de fusão e a temperatura da curva de congelamento é igual a diferença entre a temperatura de fusão e a temperatura de fusão da substância pura. Um dos materiais mesoporosos mais populares a apresentar a estrutura semelhante a um buraco de minhoca é a KIT-6.

Poros nos formatos retangulares ou formados por lamelas apresentam a curva de fusão muito próxima da temperatura de congelamento do líquido puro, enquanto a curva de congelamento é levemente deslocada. Este comportamento independe dos sinais da molécula sonda no estado líquido ou sólido. Esta técnica permite a determinação da distribuição de poros mesmo em amostras sensíveis a temperatura, como em estruturas do tipo “MOF” (Metal Organic Framework) ou mesoestruturas poliméricas (KÜSGENS et al. (2009)). Diversas propriedades podem ser obtidas usando-se a RMN. Por exemplo, Hansen et al. (1998) e Stallmach et al., (2001) determinaram o coeficiente de difusão e o comportamento dinâmico de moléculas de hexano confinado em poros da MCM-41 em função do tamanho do poro, da geometria e da hidrofobicidade da superfície através da técnica de pulso com gradiente de campo. Esta determinação é muito importante para setores que

trabalham com moléculas adsorvidas em poros como o setor petroquímico, tanto no estudo de rochas porosas impregnadas de hidrocarbonetos, quanto na melhoria de uso de catalisadores baseados em zeólitas ou outros materiais micro/mesoporosos. Outro campo importante de aplicação é na produção de nanocompósitos poliméricos, onde é necessário a migração dos monômeros ou polímeros pelas nanopartículas, que por vezes são porosas.

Outro trabalho bastante interessante é a determinação da força dos sítios ativos de materiais mesoporosos realizado experimentalmente por vários pesquisadores (SONG et al., 2010; WEBER et al., 2009) e interpretado teoricamente por Agostino e colaboradores (D'AGOSTINO et al., 2014). Esta técnica está baseada na relação entre os tempos de relaxação T_1/T_2 de uma molécula sonda na superfície em que, uma redução desta relação indica um sítio mais forte, enquanto uma menor relação indica um sítio mais fraco. Portanto, o conhecimento das diversas técnicas de RMN pode fornecer informações cruciais de sistemas mesoporosos, o que permite uma melhor compreensão dos fenômenos envolvidos nestes espaços nanométricos.

3.6 Estudo de espaços confinados através de reações modelo

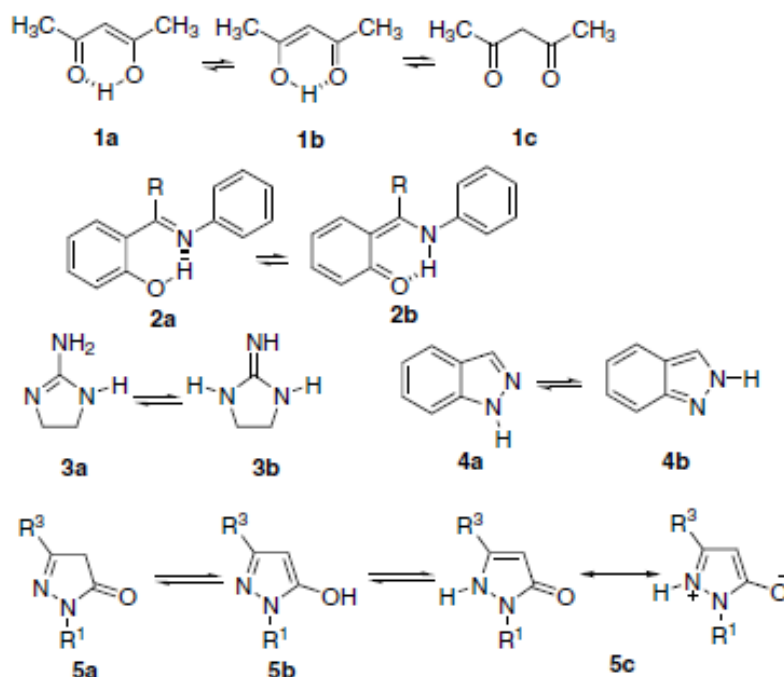
3.6.1 Tautomerização de compostos carbonilados

Pode-se definir uma tautomeria como um processo de equilíbrio dinâmico de duas espécies químicas causadas pela transferência de próton entre dois átomos de uma mesma molécula (prototropia). O mais simples exemplo deste processo é o equilíbrio ceto-enólico.

Claramunt et al. (2006) sugerem que os exemplos de prototropia podem ser divididos em quatro grupos (Figura 16): (1) compostos alifáticos, como o equilíbrio ceto/enólico da acetilacetona (1); (2) compostos aromáticos, como o tautomerismo hidroxil/oxo de certas bases de Schiff ; (3) compostos heterocíclicos saturados, por exemplo. 2-aminoimidazolininas (3); (4) compostos heterocíclicos aromáticos. No caso 4, um heterociclo é considerado aromático se tiver pelo menos um tautômero (mesmo um muito instável) formalmente aromático. Dois casos devem ser

considerados aqui: (4a) tautomerismo anular envolvendo apenas heteroátomos do anel, por exemplo, de indazol (4) e (4b) e o tautomerismo funcional, como o de pirazolinas (5).

Figura 16 - Exemplos de Tautomerias



Fonte: Claramund et al., 2006.

Apesar do aumento do interesse no tema de confinamento molecular não foi encontrado trabalhos voltados ao estudo da tautomeria de moléculas em estado confinado. A tautomeria é um dos temas importantes do arsenal dos químicos para explicar uma série de reações. Há uma história na qual Linus Pauling teria perdido a corrida para estabelecer a estrutura do DNA porque usou um tautômero errado da timina (forma hidroxilada) que por consequência causou uma estrutura com um ângulo muito maior que a forma correta (ALKORTA et al., 2007).

Uma das principais ferramentas para o estudo de moléculas em espaços confinados é a ressonância magnética nuclear (RMN) (Claramund et al, 2006), que permite não só a determinação do equilíbrio tautomérico, como também estudos de morfologia e estrutura química das matrizes de confinamento e mobilidade molecular do interior do espaço confinado.

3.6.2 Polímeros e a reação de polimerização radicalar

De um modo geral polímeros são macromoléculas que apresentam ao menos uma unidade molecular que se repete. Esta unidade básica é conhecida como mero ou monômero. Os polímeros mais simples são constituídos de apenas um tipo de monômero também conhecidos como homopolímeros, como por exemplo o polietileno ou o poli ácido lático. Polímeros formados por mais de uma unidade básica são conhecidos por heteropolímeros ou por copolímeros.

Apesar da natureza complexa de suas propriedades é possível classificar os polímeros em classes gerais, de acordo com propriedades características de cada grupo. Uma das classificações mais comumente encontradas é em relação a capacidade do polímero fundir em uma dada temperatura.

Polímeros que se degradam ou simplesmente não sofrem fusão são chamados de termorrígidos (ou termofixos). Entre os principais polímeros termorrígidos estão: as resinas fenólicas, melamínicas e epóxi, os poliuretanos e poliisocianuratos, muito usados como espuma isolante. E os polímeros que sofrem o processo de fusão são chamados de termoplásticos. Uma das grandes vantagens dos polímeros termoplásticos é a sua facilidade em serem moldados várias vezes, o que facilita o processo de reciclagem em certos casos. Na Tabela 2 estão listados os principais tipos de polímeros termoplásticos.

Tabela 2 - Principais polímeros termoplásticos usados atualmente

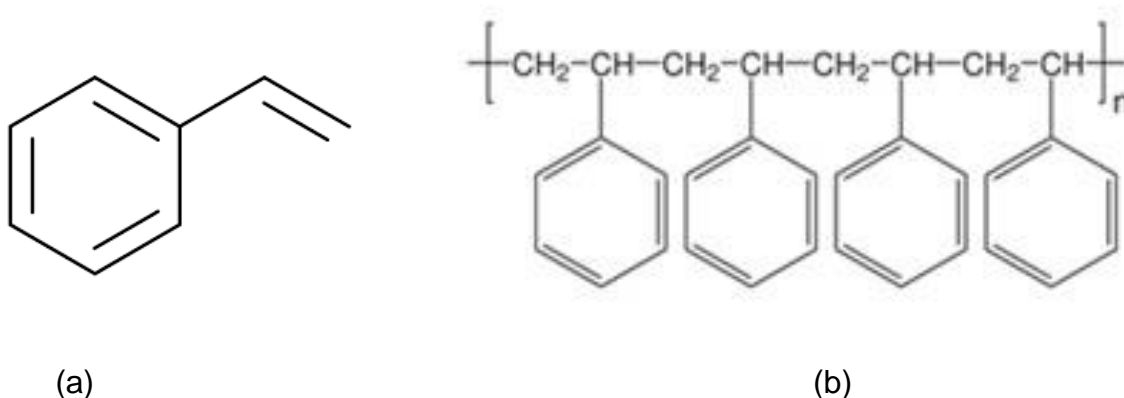
Polímero	Sigla	Aplicações
Polietileno tereftalato	PET	Embalagens, roupas, carpetes
Policloreto de vinila	PVC	Tubos, cabos elétricos, filmes de revestimento
Polietileno	PE	Embalagens, artigos domésticos
Polipropileno	PP	Embalagens, artigos domésticos, indústria automobilística
Acrlonitrila Butadieno estireno	ABS	eletrodomésticos, indústria automobilística
Polimetil metacrilato	PMMA –	Farois, material escolar
Policarbonato	PC	Vidros blindados, Faroís de automóveis, aviões

Fonte: Elaborado pelo autor.

3.6.3 Reações de Polimerização

O poliestireno é um termoplástico rígido, duro e transparente que apresenta boa moldabilidade, resistência química, estabilidade dimensional e isolamento elétrico. Além disso é fácil de pigmentar, absorve pouca umidade e tem um custo muito baixo. Boa parte das propriedades do poliestireno é consequência de sua estrutura molecular, constituída de muitos anéis aromáticos. A estrutura básica do estireno e do poliestireno estão mostradas na Figura 17.

Figura 17– Estrutura química do monômero estireno (a) e do poliestireno (b)



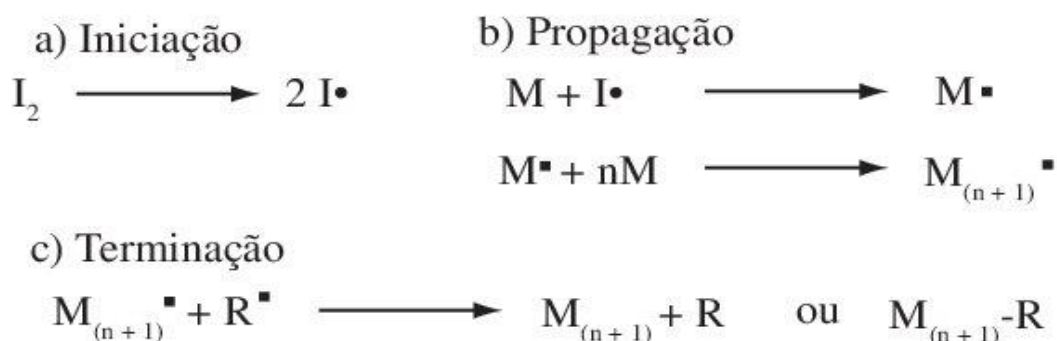
Fonte: Elaborado pelo autor.

As propriedades do polímero pode ser alterada pela adição de outros monômeros como divinilbenzeno, ou modificações nos anéis aromáticos. Uma das características mais conhecidas do poliestireno é a sua temperatura de transição vítrea que ocorre em torno de 100°C. A transição vítrea é um momento em que as cadeias poliméricas começam a ganhar mobilidade devido ao aumento de temperatura, e onde ocorrem alterações em sua organização interna por vezes associadas a alterações do espaço livre médio entre as cadeias. Considera-se que abaixo da temperatura de Transição Vítrea (Tg), tanto as porções cristalinas como amorfas apresentam baixa mobilidade e o polímero é rígido e quebradiço enquanto acima dela a parte amorfa tem maior mobilidade e o polímero se apresenta pouco rígido.

Síntese do poliestireno via radical livre

Uma das formas mais simples de realizar a polimerização do estireno é através da polimerização em massa do monômero, na presença de um iniciador radicalar. Este processo é conhecido como polimerização via radical livre seguindo um processo que inclui as etapas de iniciação, propagação e terminação (Figura 18).

Figura 18 - Mecanismo geral de polimerização radicalar.



Fonte: Mano & Mendes, 1999.

A primeira, diz respeito à geração de uma espécie contendo um radical livre (elétron desemparelhado), esta espécie pode ser gerada via térmica, fotoquímica ou outra forma de absorção de energia.

Após a etapa de iniciação, o radical livre é transferido para a extremidade da cadeia polimérica. Esta extremidade atua na propagação da polimerização, dando assim início à etapa de crescimento da cadeia (chamada de propagação). Por fim, tem-se a etapa de terminação, etapa esta que corresponde ao término do crescimento do polímero mediante ao fim dos monômeros livres ou pela adição de um agente de terminação.

Então conforme visto nesta revisão bibliográfica existem diversas metodologias para a produção de materiais mesoporosos de sílica (CARRASQUILLA et al., 2017; DEPLA; KIRSCHHOCK; MARTENS, 2010; LU et al., 1997; TREWYN et al., 2007; YAN et al., 2004) que utiliza moldes (*template*) do tipo surfactantes como cetril trimetil amônio ou Pluronic 123 (co-polímero poli(etilenoglicol)-poli(propilenoglicol)) com diversas massas moleculares.

O KIT-6 foi escolhido por ser um silicato mesoporoso altamente ordenado com aberturas cúbicas e simetria $Ia3d$. No interior deste material formam-se 2 redes de canais quirais e interpenetrados em 3 direções (giróide), o que fornece um produto uniforme com elevada área superficial e grande número de poros. Como este material apresenta simetria em 3 dimensões ele reduz o efeito anisotrópico nas medições por ressonância magnética nuclear de hidrogênio. Uma outra vantagem do KIT-6 é que o diâmetros de seus poros são muito dependentes da temperatura, portanto alterando a temperatura do tratamento hidrotérmico é possível modificar o diâmetro de poros.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão descritas as metodologias empregadas na caracterização das matérias-primas e dos materiais mesoporosos, sua preparação, bem como a descrição dos materiais e dos equipamentos utilizados nas caracterizações dos materiais.

4.1 Materiais

Na Tabela 3 estão indicados os reagentes e solventes utilizados nesta Tese.

Tabela 3 – Reagentes e solventes empregados neste trabalho.

Reagentes	Estrutura	Fornecedor (pureza)
Acetilacetona	$\text{CH}_3\text{-(C=O)-CH}_2\text{-(C=O)-CH}_3$	Sigma (99,9%)
Acetona	$\text{CH}_3\text{-(C=O)=CH}_3$	Isofar (P.A.)
Ácido clorídrico concentrado	HCl	Merck (35%)
Ácido 4,4-dimetil-4-silanopentano sulfônico	DSS	Sigma (98%)
Água deuterada	D_2O	Sigma (99,8%)
1-Butanol	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$	Isofar (99,4%)
Diclorometano	CH_2Cl_2	Vetec (99%)
Estireno	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH=CH}_2$	Sigma-Aldrich (99%,estabilizado)
Ortossilicato de tetraetila	Si(OEt)_4	Merck
2,4-pentanodiona	$\text{CH}_3\text{-(C=O)-CH}_2\text{-(C=O)-CH}_3$	Merck (99%)
Pluronic P123	$\text{HO(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_{20}\text{(CH}_2\text{CH(CH}_3\text{)O)}_{70}\text{(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_{20}\text{H}$	Merck

Fonte: Elaborado pelo autor.

4.2 Síntese do material mesoporoso

A síntese dos materiais mesoestruturados foi realizada com base na metodologia indicada por (KIM et al., 2005; KLEITZ; HEI CHOI; RYOO, 2003) para a síntese de uma sílica mesoporosa denominada KIT-6. Esta metodologia usa Pluronic 123 e butanol como direcionadores de estrutura, com a mistura inicial nas seguintes proporções molares: 0.017 P123/ X TEOS / Y Butanol / Z HCl/ Água: $1,00 < X < 2,40$; $1,31 < Y < 2,22$; $1,83 < Z < 2,75$.

Dissolveram-se 4 g de pluronic P123 (Merck) em 144 g de água destilada e 7,9 g de solução de HCl (35% em peso) sob agitação vigorosa a 35°C. Após dissolução completa, adicionou-se 4 g de n-butanol (99,4% em peso marca Isofar) e a solução foi agitada durante uma hora. Após este período foram imediatamente

adicionados 8,6 g de ortossilicato de tetraetila (TEOS). A mistura foi agitada durante 24 horas e foi transferida para uma garrafa de polipropileno, que foi selada e mantida sob condições isotérmicas (35°C, 50°C, 80°C, 100°C, 110°C, 120°C) durante 24 horas sob condições estáticas (tratamento hidrotérmico). Para a obtenção dos materiais com diferentes tamanhos de poros, os sólidos obtidos foram mantidos sob tratamento hidrotérmico em diferentes temperaturas.

Os produtos sólidos finais foram filtrados e, brevemente, lavados com uma solução de etanol / HCl. Em seguida as amostras foram secas à temperatura ambiente e calcinadas a 550 °C durante oito horas ao ar.

4.3 Métodos Analíticos.

4.3.1 Difração de Raios X;

As análises por difração de raios X dos materiais mesoporos e dos polímeros foram conduzidas em difratômetro de raios X Ultima IV da marca Rigaku. As amostras de materiais mesoporosos foram colocadas no porta amostra sob a forma de pó e o ensaio foi realizado varrendo-se em faixas de $0,4^\circ < 2\theta < 1,6^\circ$ (modo SAXS) e em faixas de $2^\circ < 2\theta < 30^\circ$ (modo DRX) com velocidade de 0,05°/seg. Essa faixa de medição se torna necessária devido a natureza da estrutura do material mesoporo. As análises foram realizadas com a emissão de radiação de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), na temperatura ambiente (25°C) em 40KV e 40 mA (SAXS) e em 40KV e 20 mA (DRX).

4.3.2 Microscopia eletrônica de transmissão

As análises por microscopia eletrônica de transmissão (TEM) foram realizadas em um microscópio Titan 80/300, FEI, com 80 kV de tensão de aceleração. As micrografias foram adquiridas no modo de microscopia eletrônica de transmissão de varredura (STEM) usando um detector de alto ângulo anular de campo escuro (HAADF) e trabalhando com 130 mm de comprimento de câmera. No modo STEM-HAADF, a imagem pode ser facilmente interpretada, uma vez que os

artefatos de interferência estão ausentes. Ainda usando-se o modo STEM, um espectro de raios X dispersivo de energia (EDS) pode ser adquirido.

4.3.3 Avaliação textural

As amostras de materiais mesoporosos foram caracterizadas em relação à sua área superficial específica, volume total e diâmetro médio dos poros, por adsorção de nitrogênio (N_2), à temperatura de -196°C , utilizando o equipamento Micromeritics (ASAP 2020), no intervalo de pressão de 10^{-6} a 1 atm.

A amostra sofreu pré-tratamento de degaseificação, à vácuo, a uma temperatura de 300°C por um período de 2-5 horas para eliminar moléculas inseridas nos poros.

Os dados obtidos foram utilizados para a construção da isoterma de adsorção após ajuste em função da equação de BET (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938). A distribuição de poros foi estimado pelo método BJH (BARRETT; JOYNER; HALENDA, 1951). O volume total de poros foi calculado pela soma dos volumes de micro e mesoporos.

4.3.4 Espectrometria na região do infravermelho

A espectroscopia na região do infravermelho foi utilizada para analisar se houve modificação na conformação da acetilacetona confinada na estrutura da KIT-6. A determinação dos espectros foi realizada usando um espectroscópio da marca Bruker no modo de análise de reflectância difusa atenuada, com 32 scans e 1cm^{-1} de resolução.

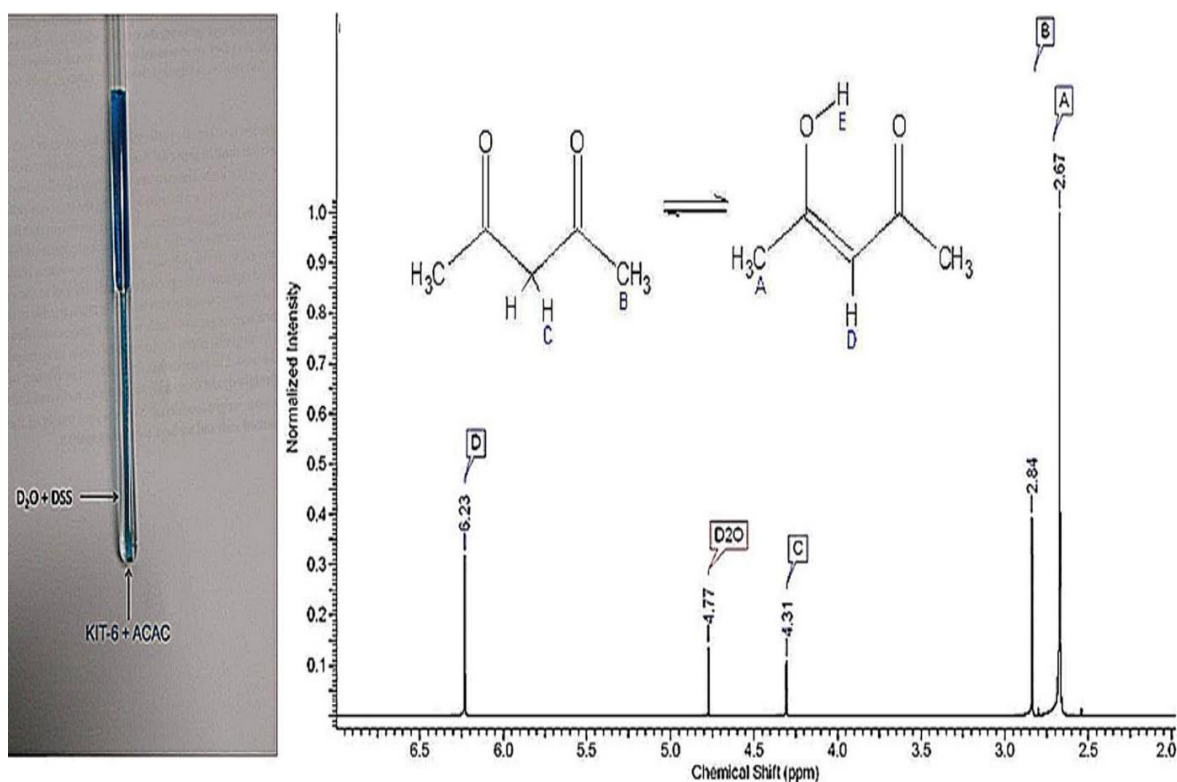
4.3.5 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear

Espectroscopia de RMN de ^1H de líquido

Os espectros de RMN de ^1H de alta resolução em solução foram realizados em um espectrômetro Bruker Avance III (11,75T) operando na frequência de 500 MHz para hidrogênio com os seguintes parâmetros de aquisição: 32K; duração do

pulso de 90° - $9,3 \mu\text{s}$ (a duração do pulso de 90° foi calibrada para cada amostra), largura espectral - 18 ppm; tempo de reciclo - 20 s. Foram acumuladas dezesseis varreduras por experimento, sendo 4 quatro varreduras prévias (“dummy scans”) para cada decaimento de indução livre. Os espectros foram adquiridos sem rotação do tubo de RMN. Como este experimento envolve uma condição muito específica, foi feito um arranjo de tubos especial sendo um tubo interno coaxial (WGS-5BL Coaxial insert Wilmad-labglass) e um tubo externo de 5mm de paredes finas (528-PP-7 – 5mm Thin wall precision NMR tube 500MHz (Wilmad-labglass), conforme mostrado na Figura 19.

Figura 19 - Esquema de tubos concêntricos usados nas análises. E o espectro de RMN de ^1H da acetilacetona obtido no sistema.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A amostra KIT-6 foi inserida no tubo interno em quantidade suficiente para preencher completamente a região de excitação da radiofrequência, e a acetilacetona (molécula sonda) foi adicionada para ocupar $\frac{3}{4}$ do tubo interno. O espaço entre o tubo externo e o tubo interno foi preenchido com água deuterada e

ácido 4,4-dimetil-4-silanopentano sulfônico (DSS) como padrão interno ($\delta=0,000$ ppm). Este arranjo permite analisar o deslocamento químico de hidrogênio da acetilacetona e fazer a integração do sinal sem o efeito do solvente enquanto o sinal de água deuterada para o “lock” do equipamento continua existindo. O tempo de reciclo e o ganho do receptor foram otimizados em experimentos prévios.

A opção de usar a amostra no tubo interno foi definido após experimentos prévios mostrarem que este arranjo apresentou as melhores condições para o ajuste, principalmente no quesito ganho do aparelho e também por apresentar sinais mais finos e simétricos, além do sinal da água deuterada ficar mais evidente.

A determinação da constante de equilíbrio tautomérico da acetilacetona foi realizada através da relação entre a área do sinal do hidrogênio vinílico (H-C=C) do enol ($\delta=5-6$ ppm), e a metade da área do sinal dos hidrogênios metilênicos (CH₂-C=O) ($\delta=3-4$ ppm).

Foram determinadas as constantes tautoméricas da acetilacetona confinada em materiais mesoporos do tipo Kit-6 com diferentes diâmetros de poros. Estas medições foram realizadas no mesmo sistema de tubos concêntricos sem o uso de solvente e em diferentes temperaturas, na faixa de 25°C até 60°C. Os sinais foram integrados pelo menos 3 vezes coletando-se a média destes valores. Para cada temperatura foram realizados 5 espectros diferentes.

RMN de baixo Campo -Relaxometria por RMN

O tempo de relaxação transversal (T_2) é amplamente utilizado nos estudos de materiais porosos, como rochas carbonáticas, cimentos, materiais lignocelulósicos e sílicas. O obtenção do tempo de relaxação transversal é obtido pela técnica de conjunto de pulsos de CPMG (Carr-Purcell-Meiboom-Gill), que permite a determinação de T_2 .

As medidas de constantes de relaxação transversais (T_2) foram efetuadas em um espectrômetro MARAN Ultra 0,54 (23,4 MHz para o ¹H) da Oxford Instruments, equipado com sonda de 18mm. A distribuição de tempo de relaxação transversal foi obtida empregando-se o software WinDXP® 1.8.1.0. Condições de aquisição: temperatura do experimento: 30±2 °C; sequência de pulsos CPMG- Carr-Purcell-

Meiboom-Gill [$p90x - t/2 - (p180y - t)_n$]; duração do pulso-7,5 μ s; tempo entre os ecos ($2t$)-600 μ s; número de ecos (n) até 8192; pontos por eco=1; número de acumulações até 32; tempo de reciclo- 15s; ganho do receptor-5% (36dB).

As amostras foram preparadas de modo a se obter sílicas saturadas com a molécula sonda, com todos os poros preenchidos pela acetilacetona e sem material residual sob a forma de sobrenadante. Para isso, pesou-se, em um tubo de vidro, 0,33g de amostra e adicionou-se, com auxílio de uma pipeta, 0,9g de acetilacetona (0,975 g/mL).

As amostras foram então deixadas em repouso por 24 horas em um ambiente a 25°C e 70% de umidade relativa. Em seguida, o sobrenadante foi cuidadosamente removido com uma pipeta Pasteur e as amostras mantidas em repouso por mais 24 horas para garantir a evaporação de todo solvente em excesso. Após inserir o tubo de RMN contendo a amostra no espectrômetro, ele foi deixado em repouso no equipamento por 20 minutos, para garantir a estabilização térmica a 30°C.

RMN de sólido de ^{29}Si

Os espectros de RMN de sólidos (RMN-MAS) de ^{29}Si das amostras de Kit-6 foram obtidas em espectrômetro de fabricação Bruker Avance III 400 WB (9,4T), operando na frequência para ^{29}Si . As amostras foram empacotadas em rotores de zircônia de 4 mm, com tampas de Kel-F, com rotação em torno do ângulo mágico em 5 KHz. As condições de aquisição foram sequência de pulso HPDEC, comprimento do pulso de 90°- μ s; tempo de reciclo -60s; número de acumulações -256. Uma amostra de caulinita ($\delta = -91,5$ ppm) foi usada como referência secundária para os deslocamentos químicos.

4.3.6 Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica foi realizada nos polímeros confinados para definir os valores em massa de polímero e de material mesoporoso constituinte em cada amostra. As análises foram realizadas em um equipamento Q500 da Marca TA instruments, com amostras com massa entre 6 e 8mg, atmosfera inerte, taxa de aquecimento de 10°C/min entre 30 e 600°C.

4.3.7 Calorimetria diferencial de Varredura

As análises de DSC foram realizadas em equipamento TA série Q - modelo Q 1000. As massas das amostras analisadas foram entre 6,5-8 mg, sendo aquecidas de 30°C a 140°C com taxa de aquecimento de 10°C/min em atmosfera de N₂. O material passou por dois aquecimentos, o primeiro para apagar a história térmica do polímero sintetizado e depois a amostra foi resfriada a 30°C numa taxa de 10°C/min, com fluxo de nitrogênio, e então aquecida novamente a 10°C/min.

A substância padrão para calibração do DSC foi o Índio e as temperaturas de transição vítrea (T_g) foram determinadas a partir da segunda curva de aquecimento.

4.3.8 Cromatografia por exclusão de tamanho

Na cromatografia por exclusão de tamanho foi utilizado um equipamento de fabricação Waters. A fase móvel utilizada foi o tetrahidrofurano, filtrado em malha de 0,45 µm, com fluxo de análise 1,0 mL/min. Foi confeccionada uma curva de calibração de massas moleculares com poliestirenos de massas moleculares entre 90000 e 500 daltons. Essa técnica foi aplicada na caracterização do poliestireno.

4.4 Reação de polimerização do estireno em nanoconfinamento

4.4.1 Inserção de estireno e catalisador nos materiais mesoestruturado

A técnica consiste em solubilizar 1,00 g ± 0,01 de azobisisobutironitrila (AIBN) em 100,00mL de diclorometano a temperatura de 4°C. Retirou-se 10,00 mL desta solução em suave agitação e misturou-se 1,00 g ± 0,01 g de material mesoporoso (Kit-6) durante 20 minutos em banho de gelo, visando manter a temperatura da solução em torno de 10°C. A amostra obtida foi mantida na temperatura de 20°C por 48 horas para evaporação do solvente. Este procedimento foi necessário para garantir a inserção do catalisador nos poros da Kit-6 com distribuição uniforme.

O estireno (Sigma Aldrich 99% estabilizado) foi filtrado usando-se peneira molecular alcalina para remoção do estabilizador. Utilizou-se cerca de 1g de estireno para misturar em 0,1 g de material mesoporoso, mantendo-se a temperatura de 4°C

por 1 hora para garantir a inserção do estireno nos poros da Kit-6. A temperatura foi mantida em 4°C para evitar a iniciação da reação de polimerização. Após 1 hora adicionou-se maior quantidade de estireno, até formação de uma fina película na superfície do material mesoporoso.

4.4.2 Reação de polimerização do estireno.

A mistura Kit-6/AIBN/estireno foi mantida em um recipiente de vidro fechado e em estufa a temperatura de 50°C por 96h. Este foi o período necessário para que mesmo a fina camada de estireno externa fosse polimerizada. Esta camada não inserida nos mesoporos da Kit-6 foi removida e descartada por extração com acetona e posterior evaporação à temperatura ambiente.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização do Material Mesoporoso Nanoestruturado

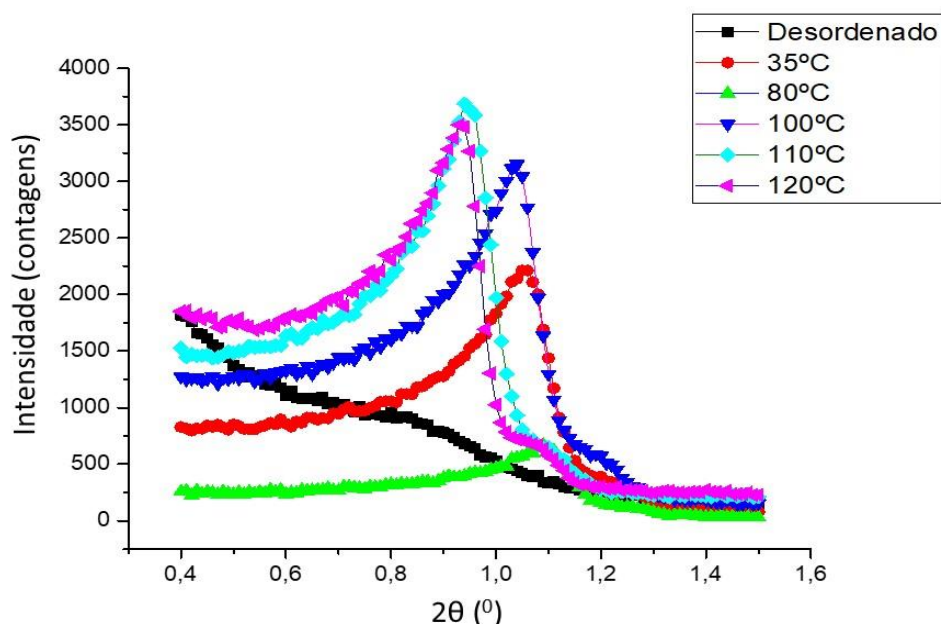
As amostras de KIT-6 com os melhores resultados e principalmente com as menores dispersões de diâmetros de poros foram usadas na caracterização e ensaios de nanoconfinamento.

5.1.1 Difração de Raios X em baixo ângulo

A difração de raios X em ângulo baixo permitiu analisar se a estrutura cristalina do material é compatível com a esperada para um giroide de cavidade tetraédrica e estabelecer a identidade dos materiais mesoporosos como sendo KIT-6.

Na Figura 20 estão apresentadas as curvas de difração de raios X em baixo ângulo para os materiais mesoporosos produzidos em diferentes temperaturas. Foi incluído também uma amostra com excesso de butanol na formulação, o que provocou a formação de estrutura aleatória de poros desordenados (KIM et al., 2005).

Figura 20 – Difratograma de raios X em baixo ângulo das amostras de materiais mesoporosos produzidos a diferentes temperaturas



Fonte: Elaborado pelo autor.

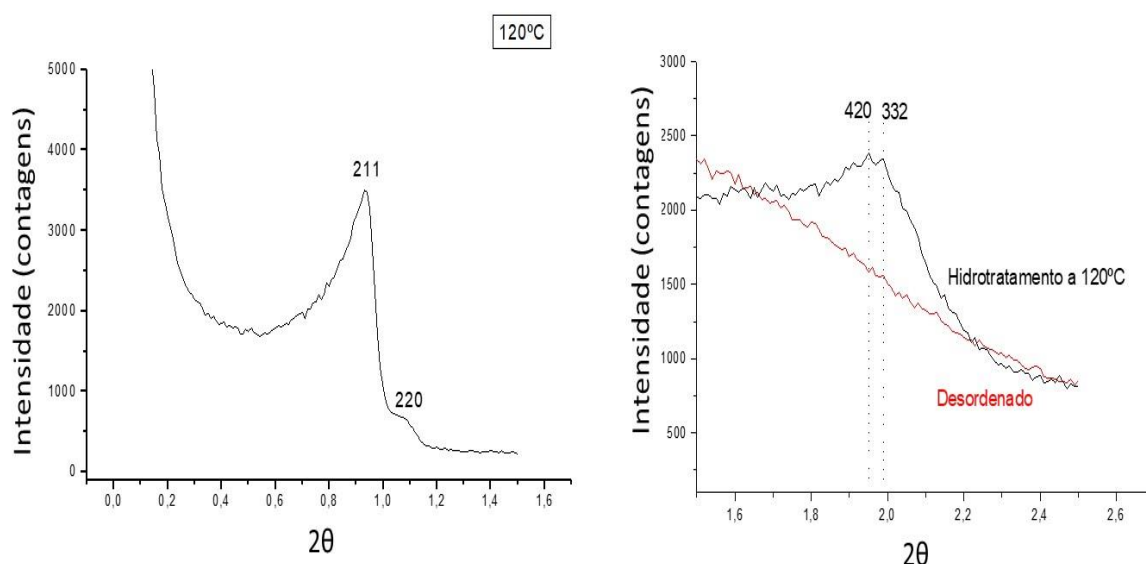
As amostras produzidas em diferentes temperaturas apresentaram um pico de difração distinguível e cujo valor de 2θ diminuiu a medida em que a temperatura do tratamento hidrotérmico aumentou. Quanto menor o valor de 2θ maior é a distância entre os planos cristalográficos, o que é compatível com o aumento do diâmetro do poro da estrutura mesoporosa. A única exceção foi a amostra produzida a 80°C que apresentou um pico de menor intensidade e com 2θ menor que a temperatura de 35°C . Evidentemente que o difratograma da amostra desordenada não apresentou picos de difração predominantes e distinguíveis.

Então com exceção da amostra produzida com proporção de butanol para desfavorecer a produção de poros ordenados (amostra desordenada), todas as amostras apresentaram um sinal bastante definido em torno de 2θ igual a 1. É possível observar que todas as demais amostras apresentaram um sinal com valor de 2θ mais baixo a medida que se aumentou a temperatura do tratamento hidrotérmico. Isso não foi observado na amostra produzida a 80°C .

Foram identificados ao total 4 planos cristalográficos nos difratogramas de Raios X das amostras sintetizadas. Estes planos (Figura 21) são compatíveis com os

relatados na literatura para estruturas de geometria $1a3d$ (KLEITZ; HEI CHOI; RYOO, 2003; WANG et al., 2014) mostrando que as estruturas formadas são compatíveis com a geometria giróide de entrada cúbica esperada. Observa-se que nenhuma das difrações aparecem no material não organizado. As amostras das demais temperaturas apresentam os mesmos planos de difração, porém com menor intensidade.

Figura 21 - Planos de Difração do material mesoporoso ordenado produzido a 120°C e comparado com o material desorganizado



Fonte: Elaborado pelo autor.

5.1.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão

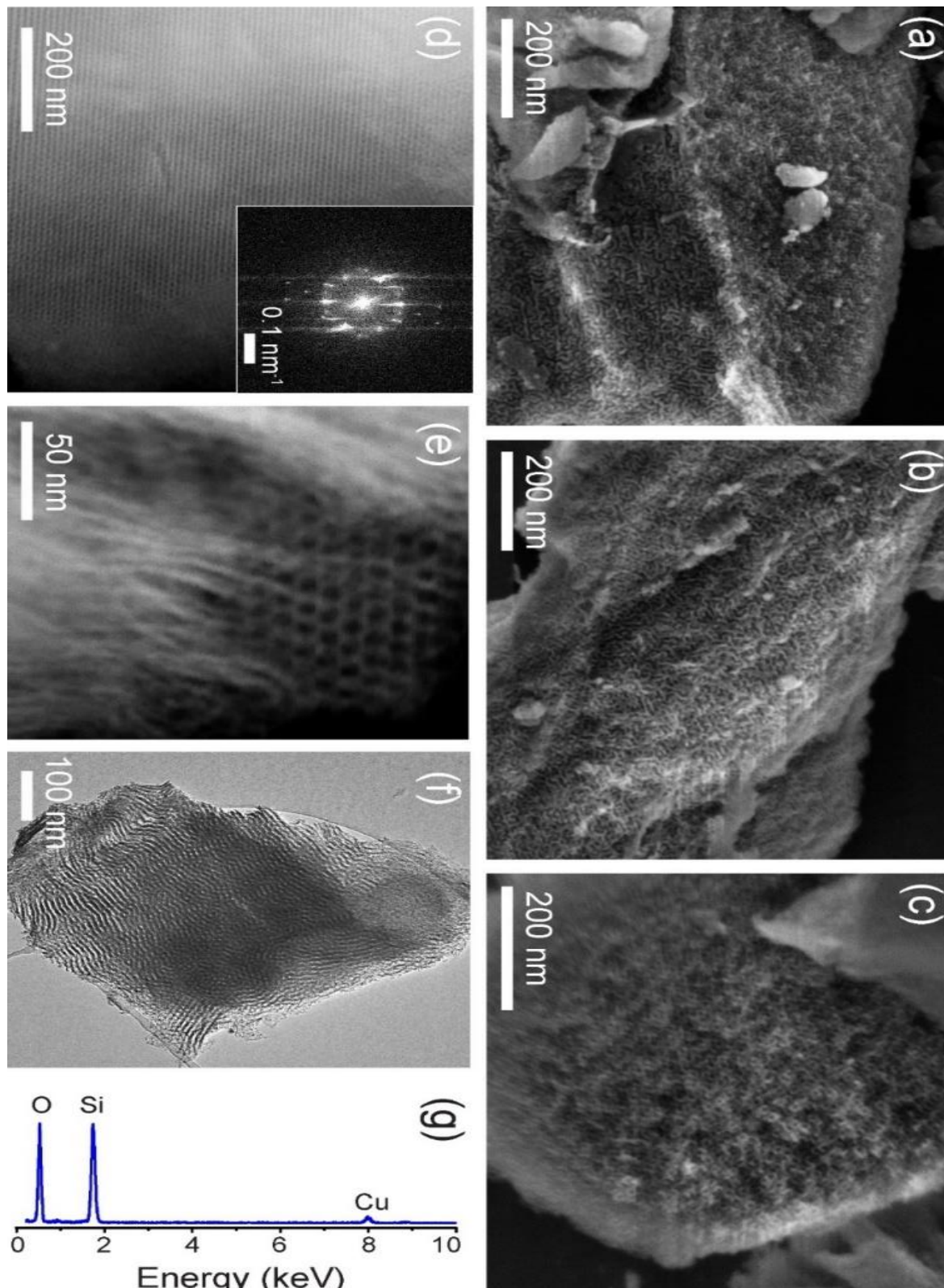
A Figura 22 apresenta as micrografias de 3 diferentes amostras de KIT-6. As imagens a,b,c são as micrografias de microscopia eletrônica de varredura de alta resolução das amostras preparadas a 35°C, 100 °C e 120 °C. Observa-se a estrutura porosa regular nas amostras a,b,c ficando mais evidente na micrografia c. Nota-se ainda uma estrutura que lembra a uma série de filamentos entrelaçados. Foram utilizadas apenas estas três amostras por elas serem representativas de diâmetros de poros diferentes, as demais apresentaram valores de diâmetro de poros próximos ou intermediários a uma destas três.

Os filamentos entrelaçados são frutos do corte transversal da rede dos poros no formato giróide. A Figura 22(d) e (e) são micrografias da amostra de KIT-6 a 120°C adquiridas no modo de microscopia eletrônica de transmissão de varredura (STEM) usando um detector de alto ângulo anular de campo escuro (HAADF) e trabalhando com 130 mm de comprimento de câmera. No modo STEM-HAADF, a imagem pode ser facilmente interpretada, uma vez que os artefatos de interferência estão ausentes, e as franjas vistas na Figura 22 (d) e (e) são reconhecidas diretamente como a estrutura mesoporosa. A Figura inserida na (d) é uma difração de raios X com transformada rápida de Fourier (FFT) que indica estruturas com periodicidades em torno de 9,1 nm. Ou seja, essa periodicidade é compatível com o diâmetro de poros de 9,5 nm pela determinação de Barrett-Joyner-Halenda (BJH).

A imagem por TEM convencional com feixe paralelo (f), mostra a região onde um espectro EDS (g) foram adquiridos. A pequena quantidade de cobre está provavelmente relacionada à grade de da TEM, que é feita de cobre e foi usada para apoiar a amostra no microscópio. A razão O / Si foi medida em torno de 2,3, embora o teor de oxigênio possa ser superestimado pela contribuição do substrato.

Portanto as análises de microscopia confirmam que o material se trata da KIT-6 e que o diâmetro dos poros medidos por BJH são compatíveis aos valores obtidos na microscopia.

Figura 22 - (a-c) Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura preparadas a 35 °C, 100 °C e 120 °C, respectivamente. (d) e (e) são imagens modo de microscopia eletrônica de transmissão de varredura (STEM) usando um detector de alto ângulo anular de campo escuro (HAADF) da amostra preparadas a 120 °C. A inserção em (d) é a FFT da imagem mostrando o tamanho da estrutura em torno de 9,1 nm. (f) imagem obtida por TEM convencional da amostra obtida a 120°C, mostrando a região onde um espectro EDS (g) foram adquiridos



Fonte: Elaborada pelo autor.

5.1.3 Análise Textural

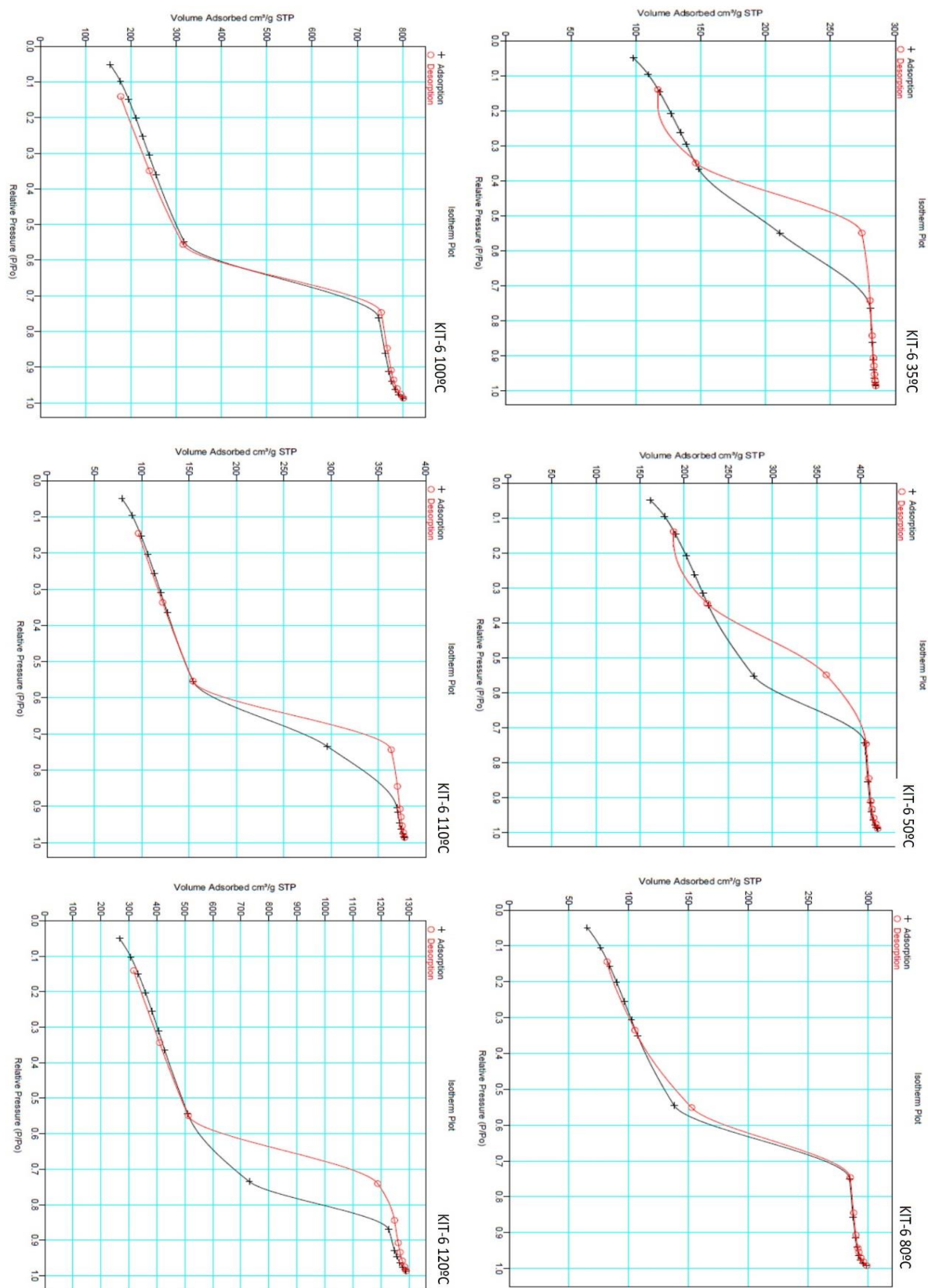
Inicialmente os materiais mesoporosos sintetizados foram caracterizados quanto as suas propriedades texturais e morfológicas.

Na Figura 23 encontram-se os gráficos das isotermas de adsorção-desorção de nitrogênio de KIT-6 produzidas em diferentes temperaturas. Observa-se que as curvas apresentam uma clara histerese bem definida para as amostras produzidas com tratamento hidrotérmico em 35°, 50°C, 110°C e 120°C. Por outro lado as amostras de materiais produzidas a temperatura de 80 e 100°C apresentaram as curvas de adsorção e dessorção bastante próximas, ou seja, com uma histerese pouco distinguível. Apesar das pequenas diferenças entre as curvas, todas apresentam características de isotermas tipo IV. Estes tipos de curvas de histerese já foram reportados como característicos de materiais como o KIT-6 (KLEITZ et al., 2010; PIREZ et al., 2012; SONI et al., 2009; TSONCHEVA et al., 2009; VISUVAMITHIRAN et al., 2013).

Uma das características mais importantes nestas curvas são os valores de P/P_0 referentes a condensação capilar. A condensação capilar é o ponto onde ocorre a formação de líquidos nos poros, e pode ser estabelecido como o ponto de pressão relativa de interseção das curvas de adsorção e desorção de nitrogênio.

Ao se analisar os pontos de condensação capilar nas curvas da Figura 23, observa-se que se deslocam para pressões mais altas com o aumento das temperaturas de hidrotreamento . Por exemplo, na amostra de KIT-6 produzido a temperatura de 35°C o ponto de condensação capilar ocorreu em $P/P_0 = 0,33$ enquanto este valor aumenta sistematicamente até atingir $P/P_0 = 0,54$ para o material mesoporoso produzido a 120°C. Os valores de condensação capilar estão de acordo com trabalhos prévios para materiais do tipo KIT-6, na faixa de diâmetro de poros analisada (DAI et al., 2010).

Figura 23 - Curvas de adsorção e dessorção de nitrogênio para os materiais mesoporosos produzidos por tratamento hidrotérmico em diferentes temperaturas.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Este comportamento indica um aumento do diâmetro dos poros na medida que se eleva a temperatura do hidrotreamento e, portanto, espera-se uma alteração da célula unitária da estrutura de sílica. Este tipo de comportamento já foi observado para outras estruturas de sílica como a MCM-41 e para a própria KIT-6 (JARONIEC; KRUK; OLIVIER, 1999; KRUK; JARONIEC; SAYARI, 1997; KRUK et al., 2005).

De um modo geral as curvas apresentaram uma histerese do tipo H1, exceto as curvas das amostras KIT6 produzida a 110°C e a 120°C que apresentaram um comportamento que se assemelham mais com as curvas tipo H2, o que indica provavelmente a formação de algumas áreas sem porosidade ou com macroporos. Apesar de parecer estranho uma alteração do perfil dessas curvas, já foi reportado na literatura este comportamento, onde a medida que o diâmetro do poro da KIT-6 aumenta observa-se uma alteração do tipo de histerese (KLEITZ et al., 2010).

As curvas com histerese menos pronunciada das KIT-100 e KIT-80 indicam uma distribuição de poros mais estreita. Entretanto de um modo geral as distancias das curvas de desorção-adsorção indicam uma distribuição relativamente estreita de poros.

Conforme foi visto as curvas de adsorção-dessorção indicam que os diâmetros dos poros devem estar aumentando à medida que a temperatura aumenta. Como as curva de adsorção e dessorção foram do tipo IV e apresentaram valores longe dos extremos das curvas, foi possível usar as tradicionais equações de BET e BJH para a determinação respectivamente da área superficial e da distribuição de poros. Na Tabela 4 estão apresentados os resultados da avaliação textural para cada material mesoporoso produzido.

Tabela 4 - Resultados da área superficial, e diâmetro médio de poros das estruturas mesoporosas.

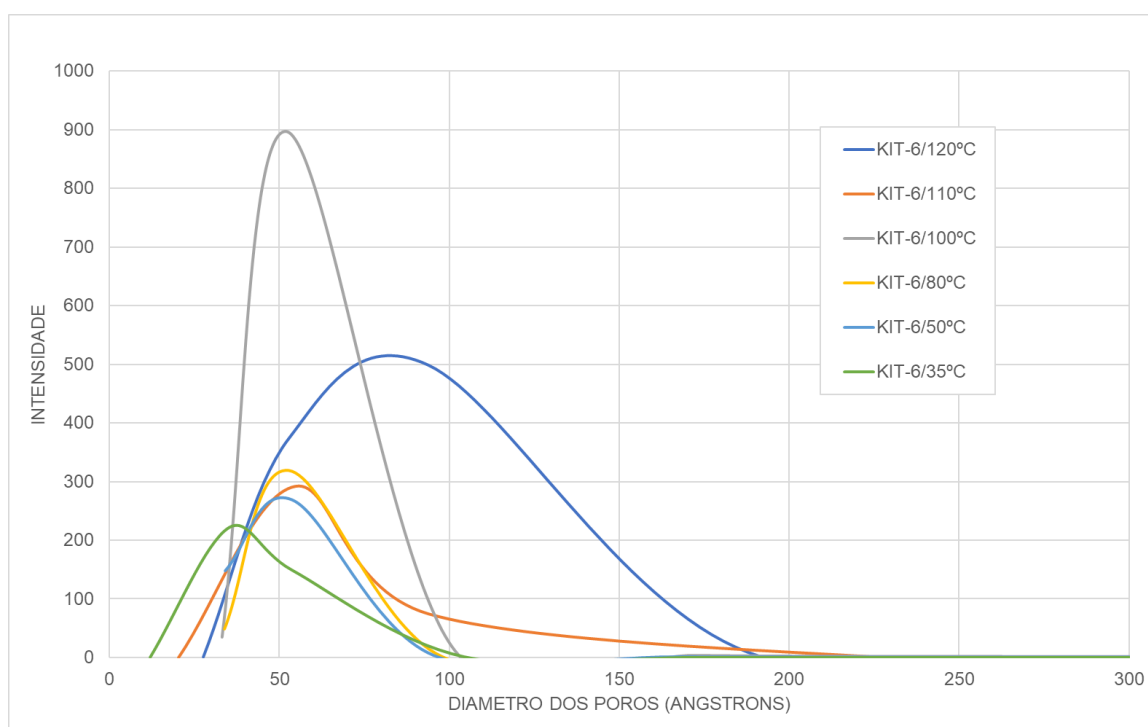
Amostra	Temperatura Tratamento hidrotérmico (°C)	Área específica (m ² /g) (BET)	Diâmetro médio de poro Principal (BJH) (nm)
KIT-6/35	35	386,3	3,56
KIT-6/50	50	664,4	4,54
KIT-6/80	80	316,4	4,69
KIT-6/100	100	746,2	4,97
KIT-6/110	110	361,0	5,48
KIT-6/120	120	1217	9,67

Fonte: Elaborada pelo autor.

Os valores de KIT-6 apresentaram o diâmetro médio de poros crescentes com o aumento da temperatura. Como as proporções entre os reagentes foram as mesmas, pode-se sugerir que este efeito é exclusivamente causado pela temperatura do tratamento hidrotérmico.

As curvas de distribuição de poros (Figura 24) mostrou que os poros estão distribuídos em uma faixa estreita podendo ser definido perfeitamente um ponto máximo. Os diâmetros dos poros principais (pontos máximos) obtidos pelo método BJH foram utilizados para a correlação entre as propriedades medidas dos sistemas confinados e os respectivos diâmetros de poros.

Figura 24 - Curvas de distribuição de poros obtidos para amostras KIT-6



Fonte: Elaborada pelo autor.

5.1.4 Caracterização por RMN-MAS de ^{29}Si .

As amostras preparadas foram caracterizadas por RMN-MAS de ^{29}Si , em condições quantitativas, de forma a ser possível avaliar quantitativamente o teor de

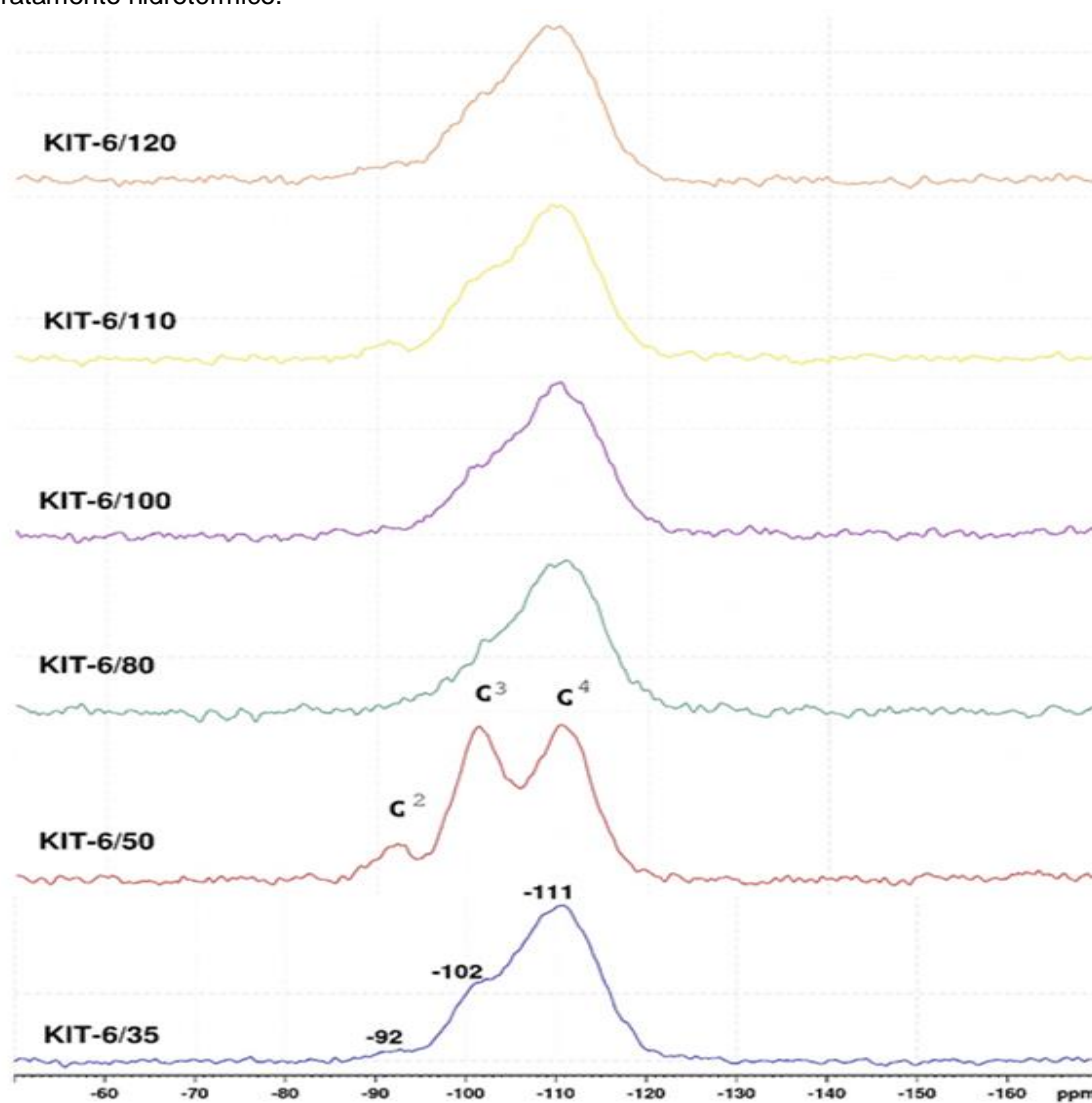
grupos Si-OH (ALOTHMAN, 2012). Os espectros obtidos estão mostrados na Figura 25 e os resultados numéricos estão listados na Tabela 5.

Tabela 5 – Resultados das análises de RMN-MAS de ^{29}Si

Amostras	Q ²		Q ³		Q ⁴	
	δ_1 ppm	%	δ_1 ppm	%	δ_1 ppm	%
KIT-6/35	-93	2,1	-102	22,5	-111	75,4
KIT-6/50	-92	6,7	-101	12,7	-112	50,6
KIT-6/80	-93	1,6	-102	24,7	-111	73,7
KIT-6/100	-91	1,7	-103	27,0	-110	71,3
KIT-6/110	-92	2,9	-101	30,5	-110	66,6
KIT6/120	-92	5,2	-101	29,7	-110	65,1
Desordenado	-92	4,0	-104	28,5	-110	67,5

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 25 - RMN de estado sólido do material mesoporoso KIT-6 com diferentes temperaturas de tratamento hidrotérmico.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A RMN de ^{29}Si dos KIT-6 em diferentes temperaturas mostrou 3 sinais de ^{29}Si respectivamente, dos Si-R4 (tetrasubstituído) o mais proeminente em todas as estruturas. Os demais sinais do silício com um grupo silanol e com dois grupos silanois são observados parcialmente sobrepostos pelo sinal principal. As únicas exceções são as amostras produzidas a 50°C que o sinal do silício trissubstituído aparece muito bem definido.

A ressonância magnética de estado sólido identificou três grupos de silicatos nas amostras de KIT-6. As amostras de KIT-6 produzidas nas temperaturas de 35°C ; 80°C ; 100°C tiveram os grupos silano totalmente substituídos ficando na faixa de entre 70 a 75%. As amostras produzidas em temperaturas mais altas e na amostra desordenada os valores de Q4 ficaram entre 65-68%. Isto mostra que a maioria dos grupos silanois estão internos à rede cristalina. Os grupos Si-OH (Q3) atingem entre 22 de 30% tendendo a aumentar com a temperatura de hidrotreamento e conseqüentemente com o diâmetro de poros. Os grupos Si-(OH)₂ (Q2) atingiram no máximo cerca de 5% dos grupos.

Então é possível definir que a medida que os poros aumentam em função da temperatura o número de grupos silanois tende a aumentar levemente.

5.2 Estudo do nanoconfinamento da molécula-sonda da Acetilacetona nos materiais mesoporosos KIT-6.

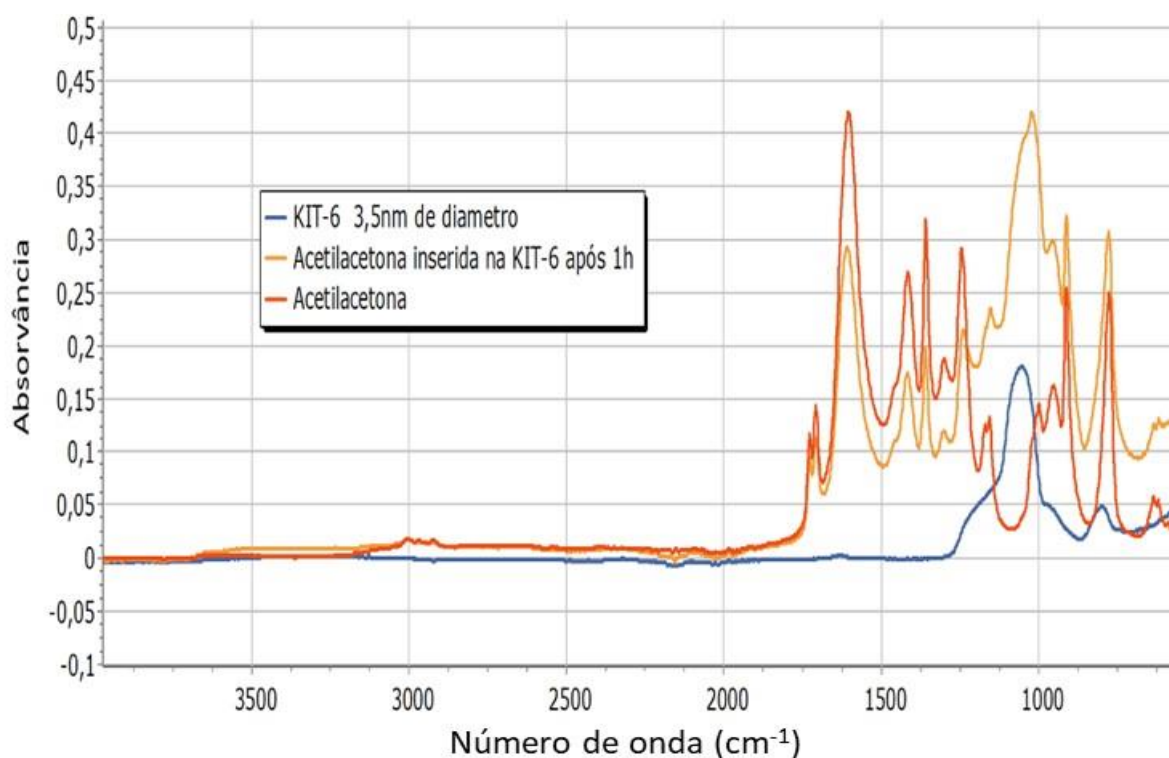
A Acetilacetona foi utilizada como molécula sonda para determinar as propriedades principais das moléculas confinadas. Foi escolhida por possuir hidrogênios não acoplados a outros, baixa viscosidade e pequeno volume molecular. Além de ter suas propriedades bastante conhecidas na literatura.

5.2.1 Caracterização por espectroscopia no Infravermelho

A análise por infravermelho com transformada de Fourier teve como objetivo identificar se houve a entrada da Acetilacetona nos poros da KIT-6, além de alguma

mudança significativa no perfil do espectro de absorção no infravermelho quando a molécula foi inserida. Na Figura 26 encontram-se os espectros no infravermelho das amostras de KIT-6 com diâmetro de poro de 3,5 nm, e da Acetilacetona pura e Acetilacetona inserida no material mesoporoso após 1 hora.

Figura 26 - Espectros de infravermelho do silicato mesoporoso, da acetilacetona e da acetilacetona confinada no mesoporo KIT-6.



Fonte: Elaborado pelo autor.

O espectro no infravermelho da KIT-6 apresentou duas bandas principais em 1102 cm^{-1} (forte) e uma pequena absorção em torno de 800 cm^{-1} (fraca). Estas bandas são atribuídas, respectivamente, aos estiramentos assimétrico e simétrico dos grupos Si-O-Si tetraédricos, presentes da estrutura da sílica KIT-6 (ALAHMADI; MOHAMAD; MAAH, 2012; SUN et al., 2014).

As absorções típicas do estiramento O-H causadas por grupos silanóis livres e pela adsorção física de água (WANG et al., 2005) (cerca de 3500 cm^{-1} e 1641 cm^{-1}) tem leituras muito baixas indicando que o processo de calcinação e a remoção de umidade da amostra foi eficiente. Estes resultados são comparáveis aos

relatados na literatura (SONI et al., 2009; SUN et al., 2014; WANG et al., 2005). Os espectros dos KIT-6 com outros diâmetros de poros não apresentaram diferenças significativas em relação ao KIT-6 com 3,5 nm de diâmetro.

A acetilacetona apresentou as absorções típicas deste composto, listadas na Tabela 6.

Tabela 6 - Principais absorções da Acetilacetona

Absorção (cm ⁻¹)	Vibração	Intensidade Relativa
1595	ν -C=O	Alta
1419	C=C-O ν , CH ν , OH ν	Media
	ν C-CH ₃	
1357	δ CH ₃	Média
998	δ CH ₃	Baixa
955	δ O-H	Baixa
916	ν C-CH ₃	Média
784	δ C=C	Média

Fonte: vibrações definidas a partir de (TAYYARI; MILANI-NEJAD, 2000)

O espectro de infravermelho da KIT-6 após confinamento da Acetilacetona foi basicamente uma combinação entre os espectros da KIT-6 e da Acetilacetona. Isso mostra que não foi detectada nenhuma grande alteração na estrutura química da Acetilacetona no interior dos poros dentro da KIT-6. Além disso observa-se que após 1h a Acetilacetona ainda se encontra confinada na KIT-6, não sendo perdida por evaporação e nem se evidencia a absorção de água do ambiente.

5.2.2 Ressonância Magnética Nuclear de ¹H (Alta resolução)

A acetilacetona é uma dicetona simétrica que se encontra em equilíbrio com seu tautômero enólico. Por isso, ao invés do espectro de ressonância magnética nuclear de hidrogênio da Acetilacetona apresentar dois sinais na faixa de 0 a 8 ppm relativos aos hidrogênios dos grupos metila e do grupo metileno entre as carbonilas pode-se observar quatro sinais distintos (Figura 27).

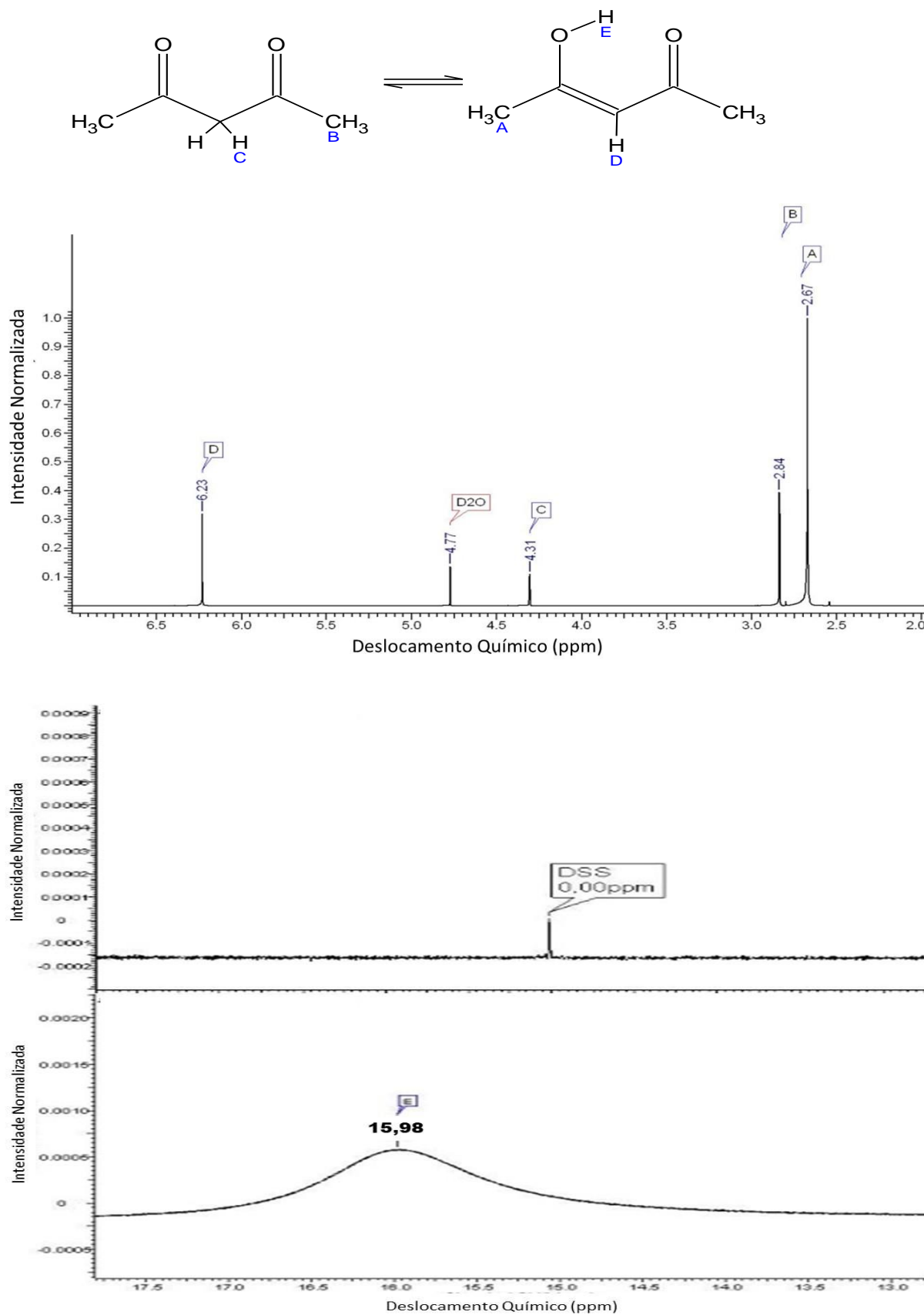
Os deslocamentos químicos e os relativos hidrogênios que os geraram estão assinalados conforme as letras. Os espectros em separados são os sinais da referência DSS e do hidrogênio da hidroxila enólica (E) em 15,98 ppm. Os resultados são compatíveis com os encontrados na literatura (FOLKENDT et al.,

1985; SPENCER, J. N., HOLMBOE, E. S., KIRSHENBAUM, M. R., FIRTH, D. W., & PINTO, 1982). Os quatro sinais encontrados no espectro de RMN da Acetilacetona (Figura 27) são os sinais relativos aos hidrogênios de grupos metila do enol com deslocamento químico (δ) em 2,67 ppm (sinal A); grupos metila da cetona com δ em 2,84 ppm (B); grupo metileno com δ em 4,31 ppm (C); e hidrogênio do carbono do grupo enol que aparece com deslocamento químico em 6,23 ppm (D).

O valor do deslocamento químico do hidrogênio da hidroxila enólica se encontra na Figura 27 com deslocamento químico em 15,98 ppm, devido a intensidade do sinal ser muito menor a Figura foi inserida em um recorte separado. Todos os valores de deslocamento químico são referentes a temperatura de 25°C (298K) e a escala foi calibrada pelo sinal da DSS. Para facilitar a interpretação do espectro foi colocado a estrutura química da molécula e sua respectiva referência com os hidrogênios e seus deslocamentos químicos. Estes valores são pouco superiores aos valores encontrados na literatura (FOLKENDT et al., 1985; SPENCER, J. N., HOLMBOE, E. S., KIRSHENBAUM, M. R., FIRTH, D. W., & PINTO, 1982), provavelmente, devido as diferenças de susceptibilidade magnética causada pela heterogeneidade do sistema. Como será usado o mesmo esquema de tubos concêntricos para a análise é possível comparar ambos os resultados.

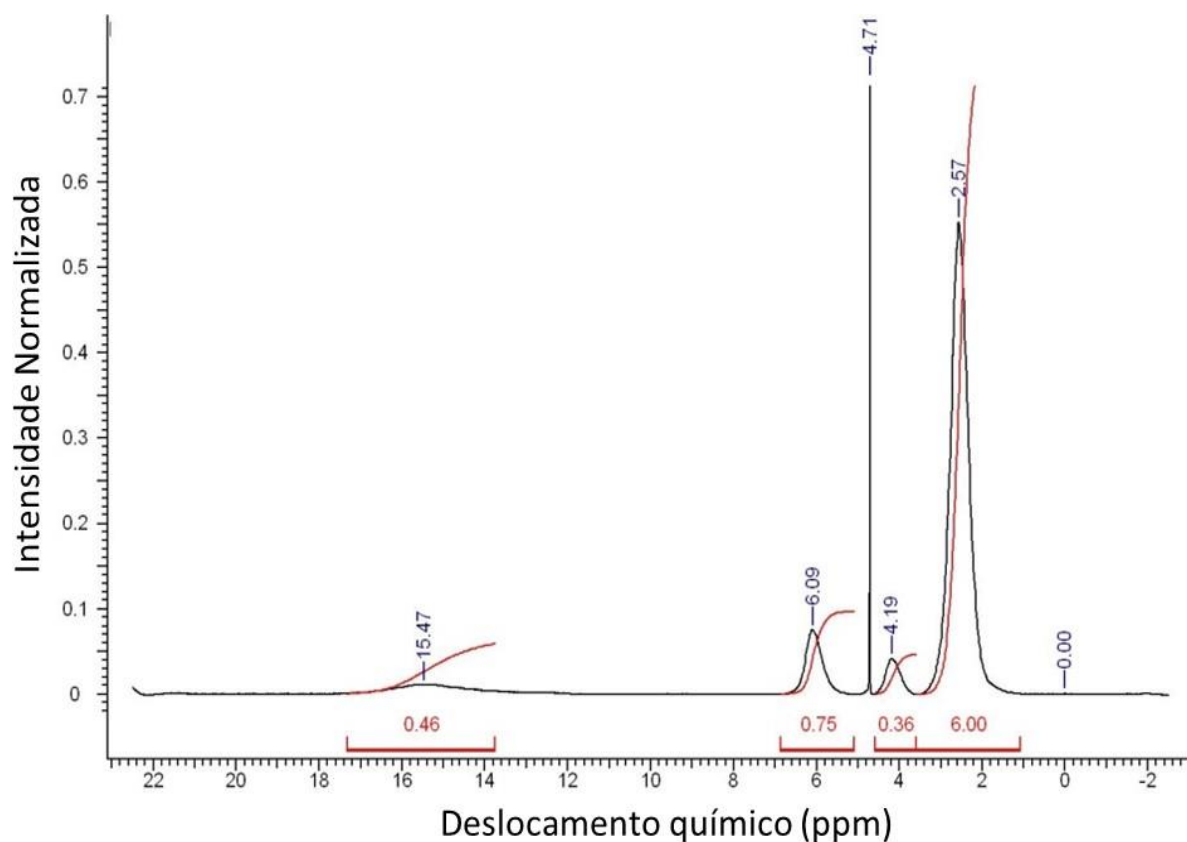
Na Figura 28 está mostrado o espectro de RMN de ^1H após confinamento na amostra KIT-6/100.

Figura 27 - Espectros de ressonância da Acetilacetona Livre a 25°C; (a) região de 2,0 a 7ppm; (b) região de 0 ppm; (c) região de 14 a 16 ppm (d) estruturas ceto-enólicas tautoméricas.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 28 - Espectro de RMN de ^1H da Acetilacetona após confinamento na sílica KIT-6/100. O espectro foi obtido a 30°C .



Fonte: Elaborado pelo autor.

No espectro da Figura 28 é mostrado o sinal do hidrogênio da hidroxila, um sinal de base bastante larga. Os sinais em 6,09 ppm e 4,19 ppm são relativos aos hidrogênios da forma enólica (-CH-) e cetônica (-CH₂) respectivamente. Os sinais dos hidrogênios das metilas da forma cetônica e enólica formam um único sinal.

Estas características gerais dos espectros do núcleo de hidrogênio da acetilacetona inserida nas estruturas porosas são muito semelhantes as estruturas porosas analisadas em todas as temperaturas, independente dos tamanhos dos poros.

Observa-se que uma primeira alteração evidente é o alargamento dos sinais, enquanto a largura da base dos sinais da Acetilacetona pura fica em torno 0,05 ppm chegando ao máximo de 0,5 ppm, as larguras das bases dos sinais na Acetilacetona confinada nos poros da sílica KIT-6 variaram de 0,5 até cerca de 2 ppm. O único

pico que não sofreu alteração de largura é o sinal de HDO que não se encontra fisicamente em contato com as estruturas de sílica. Este resultado mostra que o alargamento dos picos está associado com as moléculas da Acetilacetona estarem confinadas nos poros da sílica. Um outro ponto importante a ser analisado no espectro de sílica é que os sinais dos grupos metilas pertencentes à forma enólica e a forma cetônica que se apresentavam bastante distintos no espectro da 2,4 pentadiona não confinada agora aparecem na forma de um único sinal.

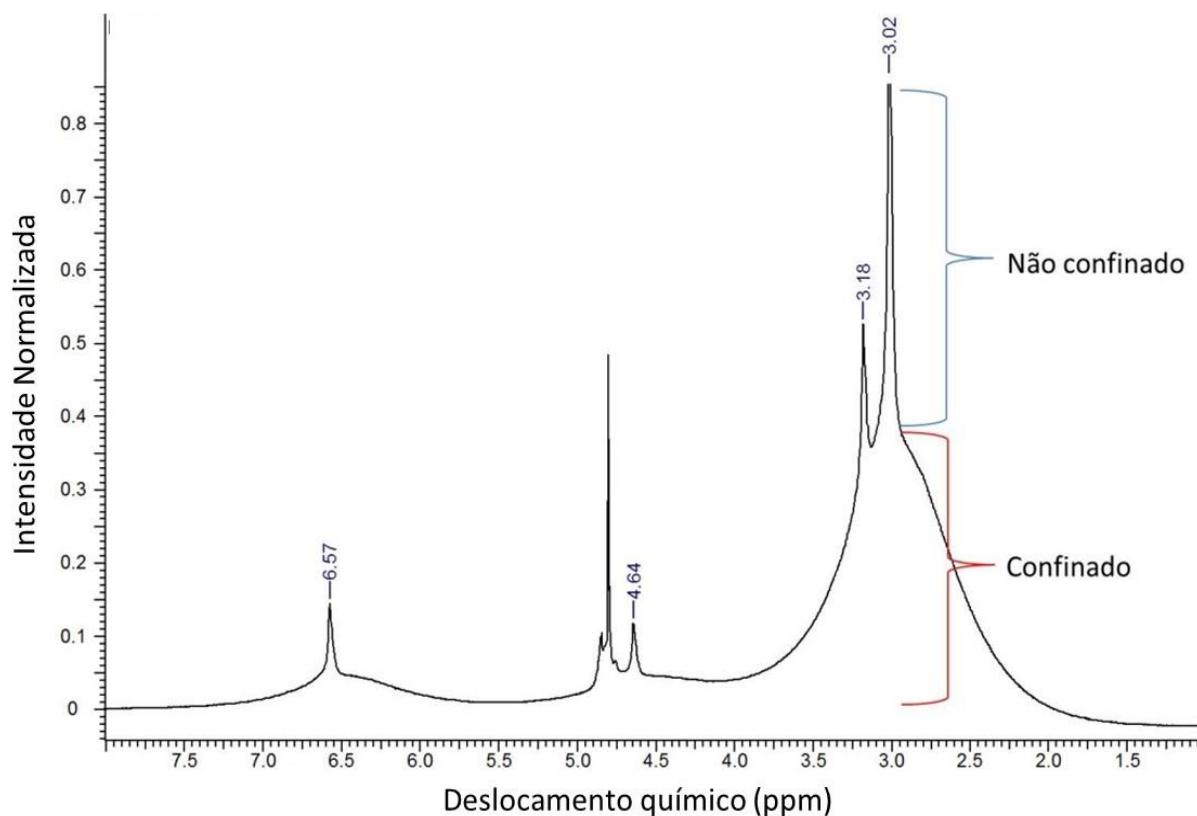
Para corroborar essa associação entre o alargamento dos sinais e a presença da sílica pode-se observar o espectro de RMN de hidrogênio de um sistema onde apenas metade da secção de leitura do tubo de RMN contém o silicato (uma KIT-6 produzida a 35°C), enquanto a outra apresenta pentadiona pura (Figura 29).

A base dos sinais da Acetilacetona aparece larga na Figura 29 de forma semelhante aos demais espectros obtidos com a diacetona inserida no material mesoporoso KIT-6. Entretanto, próximo à metade da intensidade máxima há uma mudança de comportamento aparecendo um sinal muito mais estreito em relação a base anterior o que pode ser atribuído como sendo da pentadiona pura localizada na secção do tubo sem material poroso.

Este resultado, apesar de parecer um tanto trivial tem um caráter importante; pois a presença de Acetilacetona livre, sem influência direta do silicato implicaria em um sinal estreito que deveria aparecer em todos os espectros de RMN das amostras com sílica confinada, caso houvesse uma considerável fração de moléculas livres, ou que não tivessem influenciadas pela sílica nestes experimentos.

Assim sabe-se que a maioria das moléculas da pentadiona está sob influência das estruturas mesoporosas, portanto alterações nos sinais de RMN obtidas a partir da variação dos diâmetros dos silicatos estão diretamente ligadas as estruturas nas moléculas de pentadiona.

Figura 29 - Espectros de RMN de ^1H Acetilacetona confinada em KIT-6/35 obtido a 50°C .



Fonte: Elaborado pelo autor.

Mudanças no Deslocamento químico dos sinais de RMN

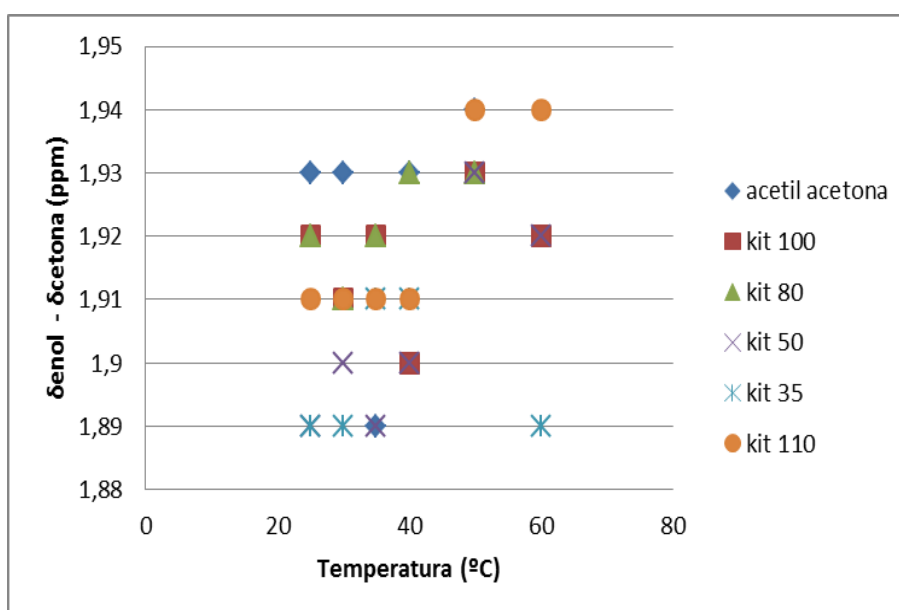
Um dos primeiros aspectos a serem analisados é quanto ao deslocamento químico de cada sinal dos hidrogênios frente a inserção da Acetilacetona em diversas cavidades e em diferentes temperaturas. Uma das possibilidades para alteração dos deslocamentos químicos é uma rápida troca de ligação do hidrogênio entre dois átomos. Este fenômeno pode ocorrer em equilíbrios tautoméricos cujo os átomos estejam muito próximos e se esse processo de troca for muito rápido ao invés de observarmos 2 sinais, acabamos vendo apenas 1 sinal resultante de valor médio entre os dois originais. Se as velocidades de troca forem muito elevadas em relação à escala de tempo do RMN irá haver uma tendência a ter um único sinal estreito; se a velocidade de troca for próxima a escala de leitura do RMN tem-se dois picos próximos ou mesmo parcialmente sobrepostos, o que tende a aumentar a largura da base do sinal; se a troca for lenta em relação a escala de tempo da RMN

então os grupos existem por tempo suficiente para que sejam detectados como grupos separados e, portanto, aparecem dois sinais distintos e finos.

O acréscimo da temperatura aumenta as velocidades de troca fazendo com que os sinais se aproximem. Portanto, se a medida em que a temperatura aumenta a distância entre os sinais enol e cetônico diminuem tem-se uma evidência da alteração da velocidade.

Na Figura 30 é mostrado as distâncias entre os sinais enóis e cetônicos da Acetilacetona de todos os sistemas confinados e da diacetona pura.

Figura 30 - Diferença entre os deslocamentos químicos dos sinais enol e cetônico da 2,4 pentadiona livre e confinado em diversos sistemas para temperaturas de 25 a 60°C.



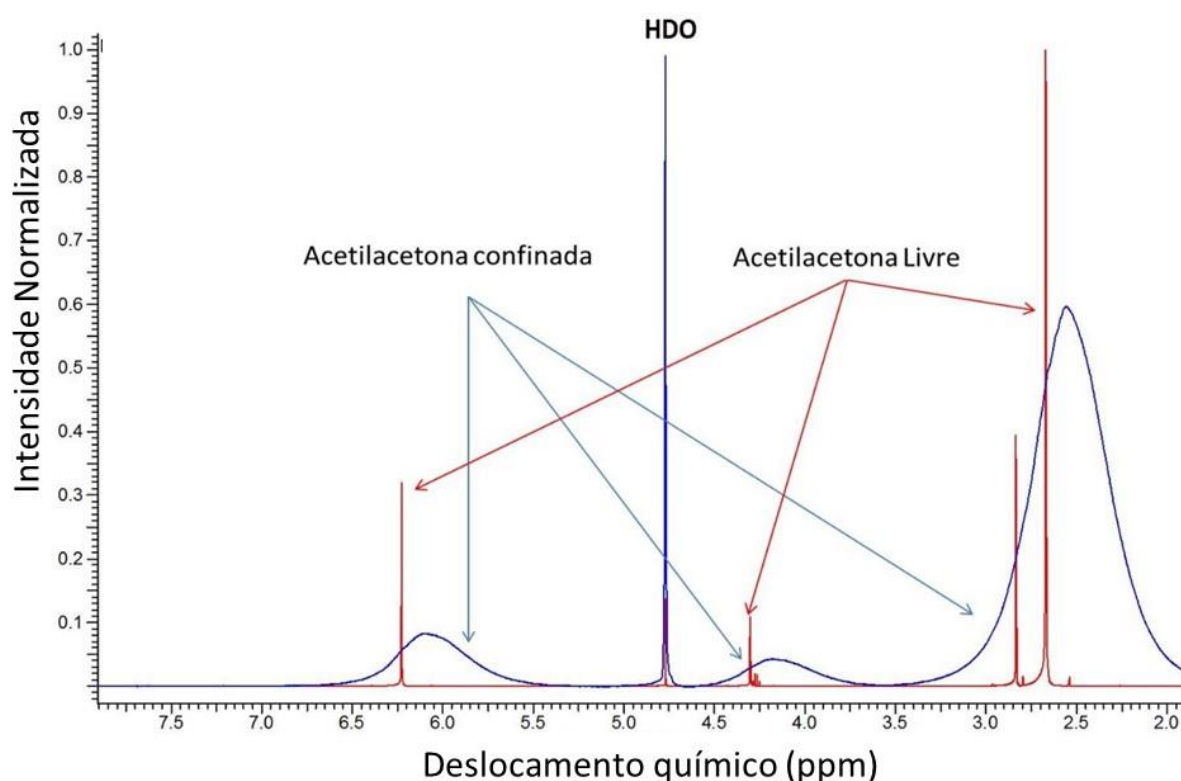
Fonte: Elaborado pelo autor.

Não foi observada diferença estatisticamente significativa entre os valores dos deslocamentos químicos do enol e cetônico da 2,4 pentadiona livre e confinada. O valor médio da diferença entre os sinais do hidrogênio vinílico do enol e o sinal do metileno cetônico é de 1,91 ppm, enquanto o desvio padrão ficou em 0,0160 ppm, portanto a faixa de 1,88 e 1,94 ($média \pm 2\sigma$) engloba 99% dos valores encontrados. Esse resultado mostra que não há diferença significativa na velocidade de troca, ou mesmo que haja alteração ela ainda é muito menor do que a escala de tempo da

técnica. Apesar de não ocorrer alteração nas distâncias entre os sinais das formas enol e cetônica, um outro fenômeno pode ser observado no confinamento.

Na Figura 31 está mostrado o espectro de RMN de ^1H condensado da Acetilacetona livre e em um sistema de confinamento. Os espectros de RMN de ^1H confinada em amostras de KIT-6 foram semelhantes.

Figura 31 - Diferença entre os deslocamentos químicos dos sinais das formas enólica e cetônica da acetilacetona livre e confinada para temperatura de 25°C



Fonte: Elaborado pelo autor.

Todos os sinais de hidrogênios na Figura 31 sofreram modificações de mesma magnitude independente da temperatura. Esta diferença é provavelmente resultado de uma diferente susceptibilidade magnética causada pela presença do KIT-6. Em uma mesma temperatura o confinamento das moléculas na estrutura do KIT-6 (independente do diâmetro médio do poro) provoca um pequeno deslocamento em todos os sinais de hidrogênios. Nas moléculas orgânicas o deslocamento para menores frequências significa uma maior densidade de elétrons.

Este fenômeno de proteção vem sendo relatado na literatura para moléculas inseridas em cavidades ou espaços restritos, tais como benzeno ou água em materiais microporosos de carbono (XU et al., 2014). Este desvio pode ser tanto no sentido do aumento do campo de proteção (“upshield”) quanto no sentido da redução do campo de proteção (“downshield”), no caso das moléculas inseridas em microporos de carbono o desvio tende ao aumento do campo de proteção.(FORSE et al., 2014)

O estudo do desvio do deslocamento químico está ligado à natureza da estrutura do suporte. Um exemplo é o confinamento de moléculas na estrutura de curcubitúril (DIXIT; PINJARI; GEJJI, 2010) que apresenta um deslocamento para frequências maiores de cerca de 1,5 ppm. Ou ainda as variações dos deslocamentos químicos tanto para frequências menores quanto para frequências maiores de moléculas inseridas em Metal-Organic Frameworks (MOFs) (MUGRIDGE; BERGMAN; RAYMOND, 2011). Há relatos de que uma matriz porosa pode causar uma distorção do campo magnético local nos poros de acordo com o tamanho do poro e sua geometria, o que afetaria o tempo T_2 (MITCHELL et al., 2010), ou seja, afetaria a largura dos sinais porém é pouco provável que afetassem o deslocamento químico. Então é necessário avaliar se a superfície da sílica causa o deslocamento dos sinais ou o fato das moléculas estarem confinadas. Para efeito de comparação foi analisado o deslocamento químico da pentadiona livre em função do aumento da temperatura (Figura 32).

Analisando-se os resultados obtidos percebe-se que todos os sinais sofrem deslocamentos em função da temperatura, incluindo-se a HDO, que sofreu um leve deslocamento para frequências menores, de 4,79 para 4,41 ppm. Os sinais dos hidrogênios metílicos, tanto da cetona quanto da forma enol, sofreram um deslocamento para frequências um pouco mais altas (2,83 para 2,88 ppm e de 2,66 para 2,72 ppm) enquanto os sinais dos hidrogênios metilênicos da cetona sofreram uma mudança no deslocamento químico muito sutil, de 4,31 para 4,33 ppm, mostrando que este grupo sofre menos impacto em função da temperatura. O deslocamento do sinal do hidrogênio enólico ligado ao carbono entre as carbonilas também sofreu um efeito um pouco sutil da temperatura, variando de 6,23 ppm para 6,27 ppm.

Para obtenção dos valores de deslocamentos químicos sem nenhuma interferência foi utilizado como referência o DSS devido ao seu pouco deslocamento em função da temperatura na faixa de 20 a 65°C (CROSS; SCHLEICH, 1977).

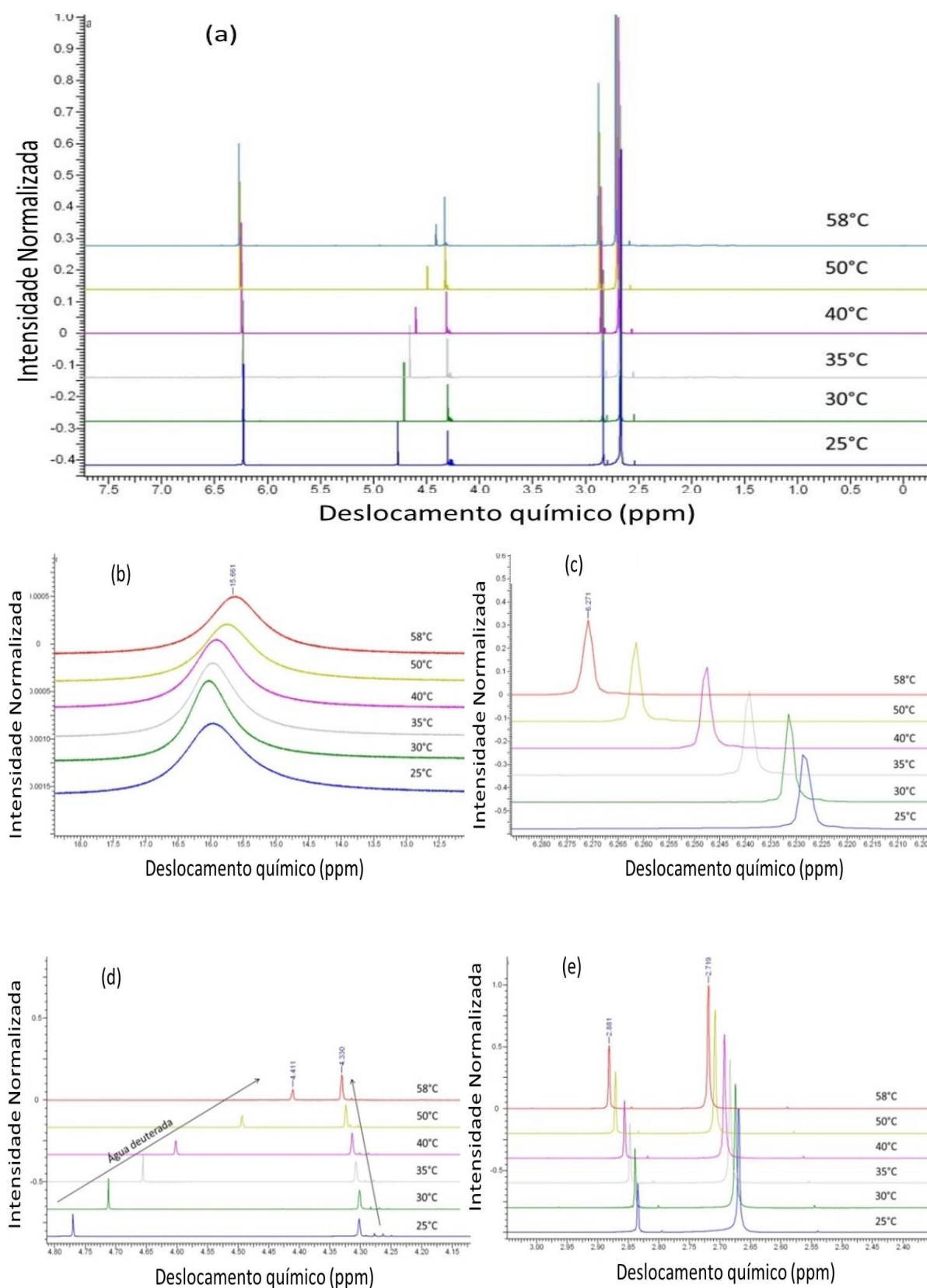
O sinal do DSS foi usado como referência (0,00ppm). Os demais gráficos da Figura 32 são ampliações do gráfico principal (a). Os sinais relativos aos hidrogênios da hidroxila (~16,0 ppm) sofrem um deslocamento para frequências mais baixas. Enquanto os sinais do hidrogênio vinílico (~ 4,30 ppm), dos hidrogênios do grupo metileno (~ 6,23 ppm) e das metilas (entre 2,60 e 2,90 ppm) sofrem um deslocamento para frequências maiores com a elevação da temperatura. A ordem de grandeza destes deslocamento é de 0,05 ppm.

O deslocamento do hidrogênio da hidroxila enólica é muito pequeno e tende a menores frequências (mais blindado), isso pode indicar uma maior tendência de quebra da ligação enólica e, portanto uma maior densidade eletrônica nesta ligação.

O comportamento dos sinais dos hidrogênios da pentadiona confinada na estrutura mesoporosa é mostrada e observada na Figura 33.

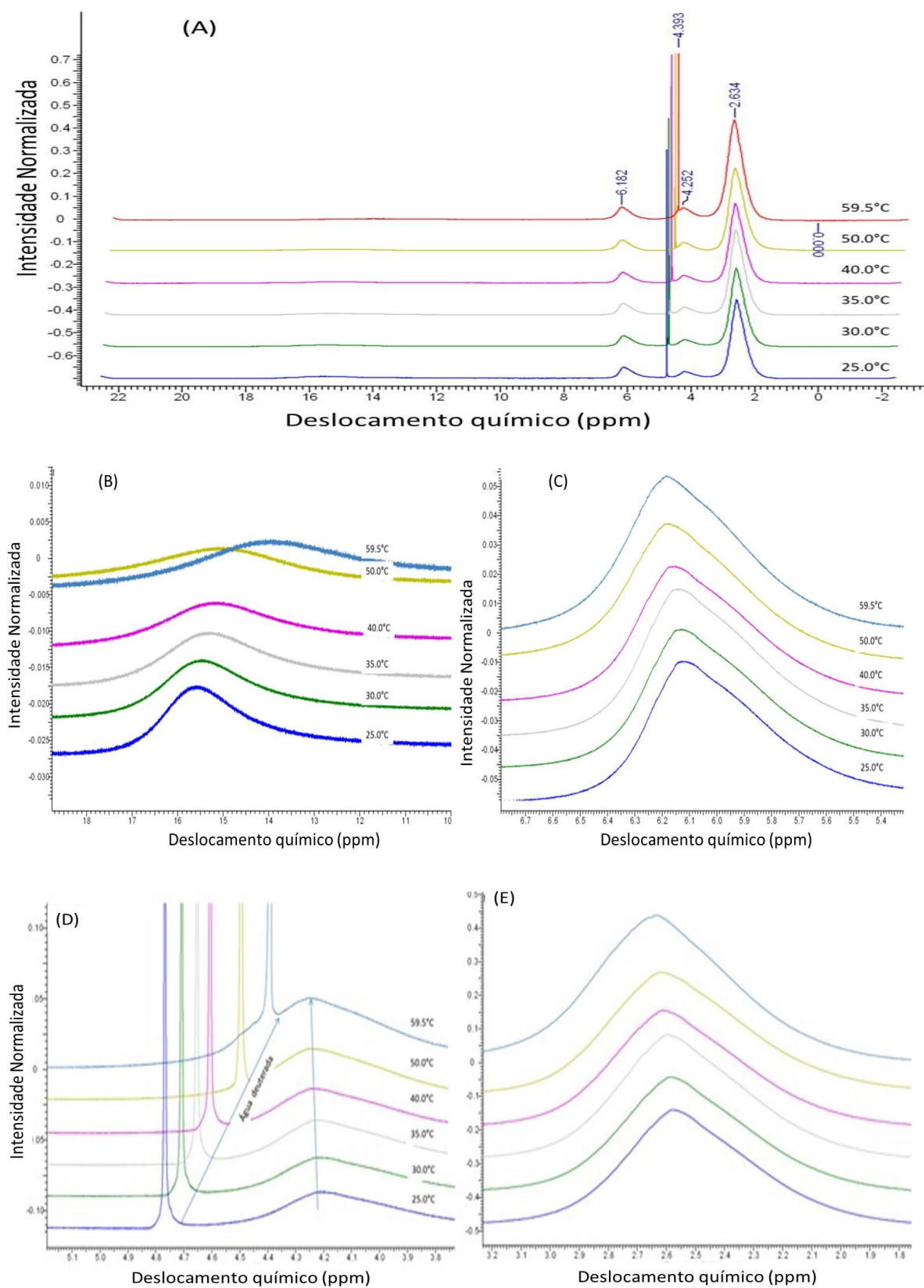
O impacto do diâmetro do poros foi analisado pela variação nos deslocamentos químicos do sinal de hidrogênio. Na Figura 34 tem-se os diferentes espectros de RMN ^1H deslocamentos químicos dos sinais da Acetilacetona confinada em diferentes tamanhos de poros.

Figura 32 - Espectros de RMN de ^1H obtidos para a Acetilacetona livre nas temperaturas de 25 a 58°C (a) espectro total (b) Ampliação da região de 17 a 15 ppm (c) Ampliação da região de 6 a 5 ppm (d) Ampliação da região de 4,8 e 4,2 ppm (e) Ampliação da região de 3 a 2 ppm.



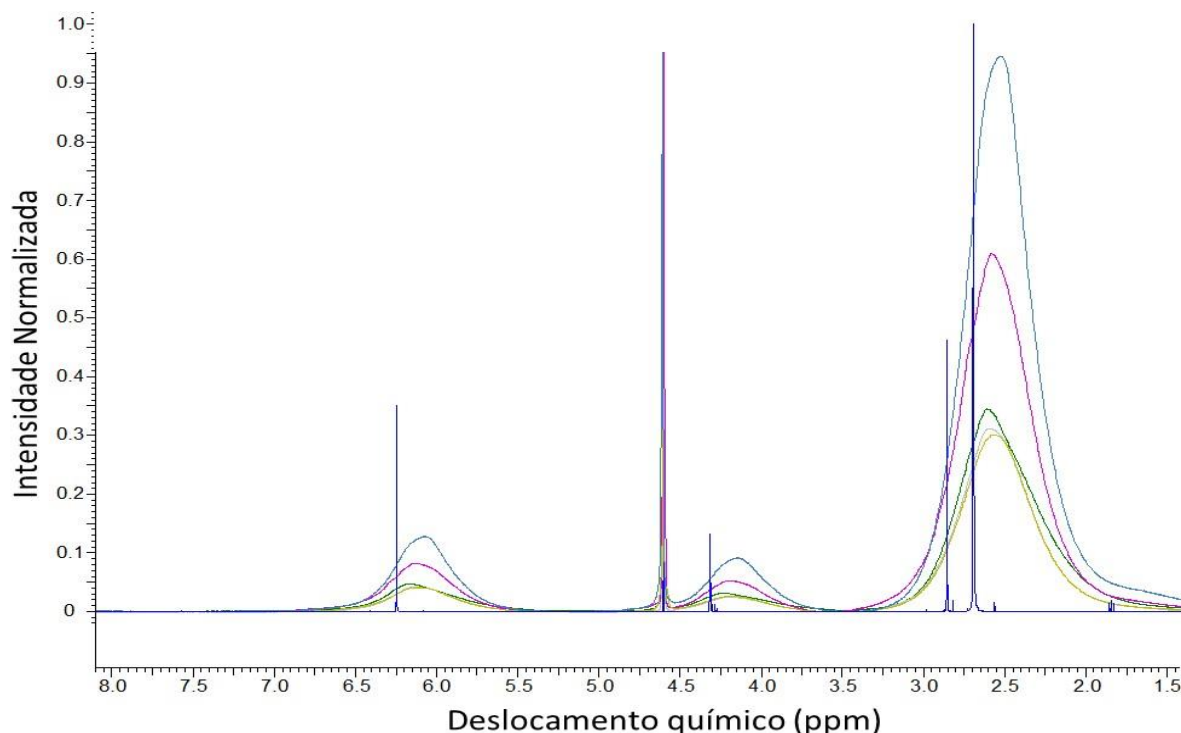
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 33 - Espectros de RMN de ^1H obtidos para a Acetilacetona confinada nas temperaturas de 25 a 58°C (a) espectro total (b) Ampliação da região de 17 a 15ppm (c) Ampliação da região de 6 a 5 ppm (d) Ampliação da região de 4,8 e 4,2 ppm (e) Ampliação da região de 3 a 2 ppm.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 34 – Deslocamento químico dos hidrogênios da Acetilacetona confinada e material mesoporoso em função do diâmetro do poro. Temperatura empregada 40°C.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Observa-se um deslocamento químico para menores frequências para todos os sinais detectados, este resultado tem um aspecto muito representativo para o material mostrado, os sinais do hidrogênio são deslocados para frequências menores quando confinados. Além disso, esse deslocamento se acentua a medida que se aumenta o tamanho do poro.

A RMN vem sendo muito utilizada para a determinação de acidez em zeólitas, que apresentam diâmetros de poros normalmente menores que 1 nm. A inserção de piridina em cavidade de zeólitas vem sendo empregada para a determinação de acidez. ZHENG et al., (2007) mostraram o deslocamento químico para frequências maiores do hidrogênio do íon piridínio de acordo com a acidez da zeólita. YI et al., (2017) mostraram, igualmente usando pirrol, um forte deslocamento para maiores frequências devido a interação dos hidrogênios do pirrol com os sítios nas paredes da zeólita.

Portanto, é possível inferir que o deslocamento químico observado para frequências menores está relacionado a interação da molécula com as paredes, seja

devido a curvatura do poro seja causado pela eventual presença de sítios ácidos. Portanto, para os hidrogênios metilênicos e metílicos obtidos neste trabalho observa-se um comportamento do deslocamento químico inverso do observado para as zeólitas que apresentam grandes interferências da parede do poro.

Esta pequena, porém quantificável, tendência ao deslocamento para campos mais altos pode ser melhor visualizada na Figura 35 que apresenta os deslocamentos químicos dos sinais do hidrogênio vinílico (~6,2 ppm) e cetônico (~4,1 ppm) da Acetilacetona confinada em diferentes tamanhos de poros e livre para diversas temperaturas. Observa-se na Figura 35 que os sinais das amostras confinadas seguem a mesma tendência de deslocamento de campo para valores maiores com o aumento da temperatura. Entretanto, os deslocamentos são menores a medida em que o diâmetro dos poros aumentam.

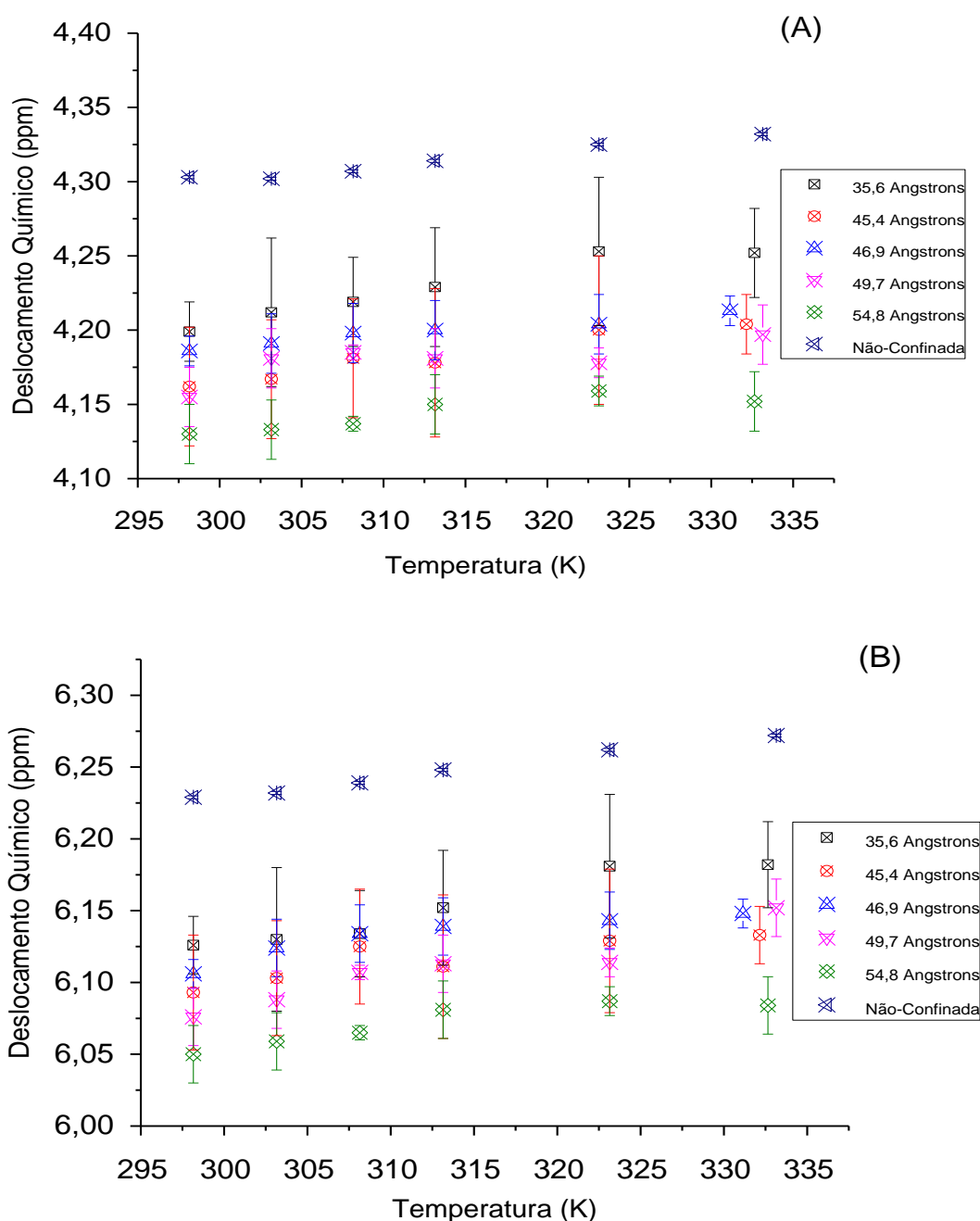
Pode-se questionar se apenas o hidrogênio da hidroxila seria afetado pelas paredes dos poros, uma vez que a formação da hidroxila pode causar uma interação do tipo ligação hidrogênio entre os silanóis livres e o hidrogênio da hidroxila. Na Figura 36 se observa uma tendência clara de variação do deslocamento químico, ainda que pequeno, para frequências menores, do hidrogênio da hidroxila, ou seja, mesmo para o hidrogênio mais sensível as interações com as paredes do poro parecem ser pequenas e distintas daquelas observadas para zeólitas.

O deslocamento para frequências menores pode ser associado à presença de grupos silanóis na superfície o que provoca um pequeno deslocamento no sinal do hidrogênio da hidroxila enólica.

É importante salientar que os resultados mostrados na Figura 36 também apresentaram uma peculiaridade, os sinais do hidrogênio da hidroxila sofreram um alargamento com o aumento do diâmetro do poro. Uma das formas de analisar este alargamento é medindo-se a largura do sinal na metade da altura máxima conhecido como *full width at half maximum (FWHM)*, que está associado a maiores tempos de relaxação transversal aparente. Portanto, é proposto que uma das características dos materiais de sílica mesoestruturados teria a tendência de deslocamentos químicos dos sinais de hidrogênio das moléculas confinadas para campos mais altos em relação a molécula de Acetilacetona não confinada, de forma inversa ao observado para zeólitas. Não se pode afirmar que não ocorre a interação das

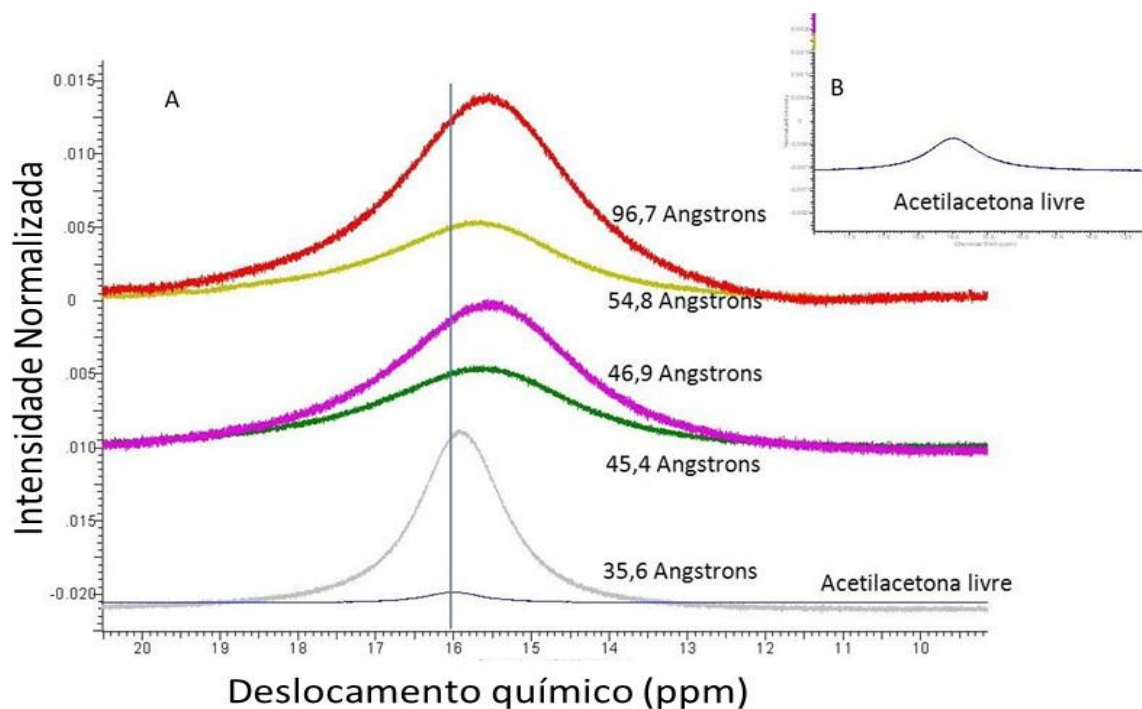
moléculas de Acetilacetona confinadas com as paredes dos poros, mas sim que o fato de os poros serem maiores faz com que um maior número de moléculas, que apesar de estarem dentro do poro, não sofram interação diretamente com a parede do poro, e este fenômeno suplanta o efeito da interação com a parede.

Figura 35 – Deslocamento químico dos hidrogênios da acetilacetona confinada em material mesoporoso em função da temperatura. (A) grupo $O=C-CH_2-C=O$ em $\sim 4,2$ ppm e (B) Grupo $HO-C=CH-C=O$ em $\sim 6,1$ ppm.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 36 – Variações nos deslocamentos químicos do hidrogênio grupo hidroxila da Acetilacetona ; (A) confinada em material mesoporoso a temperatura de 40°C. (B) Acetilacetona livre.

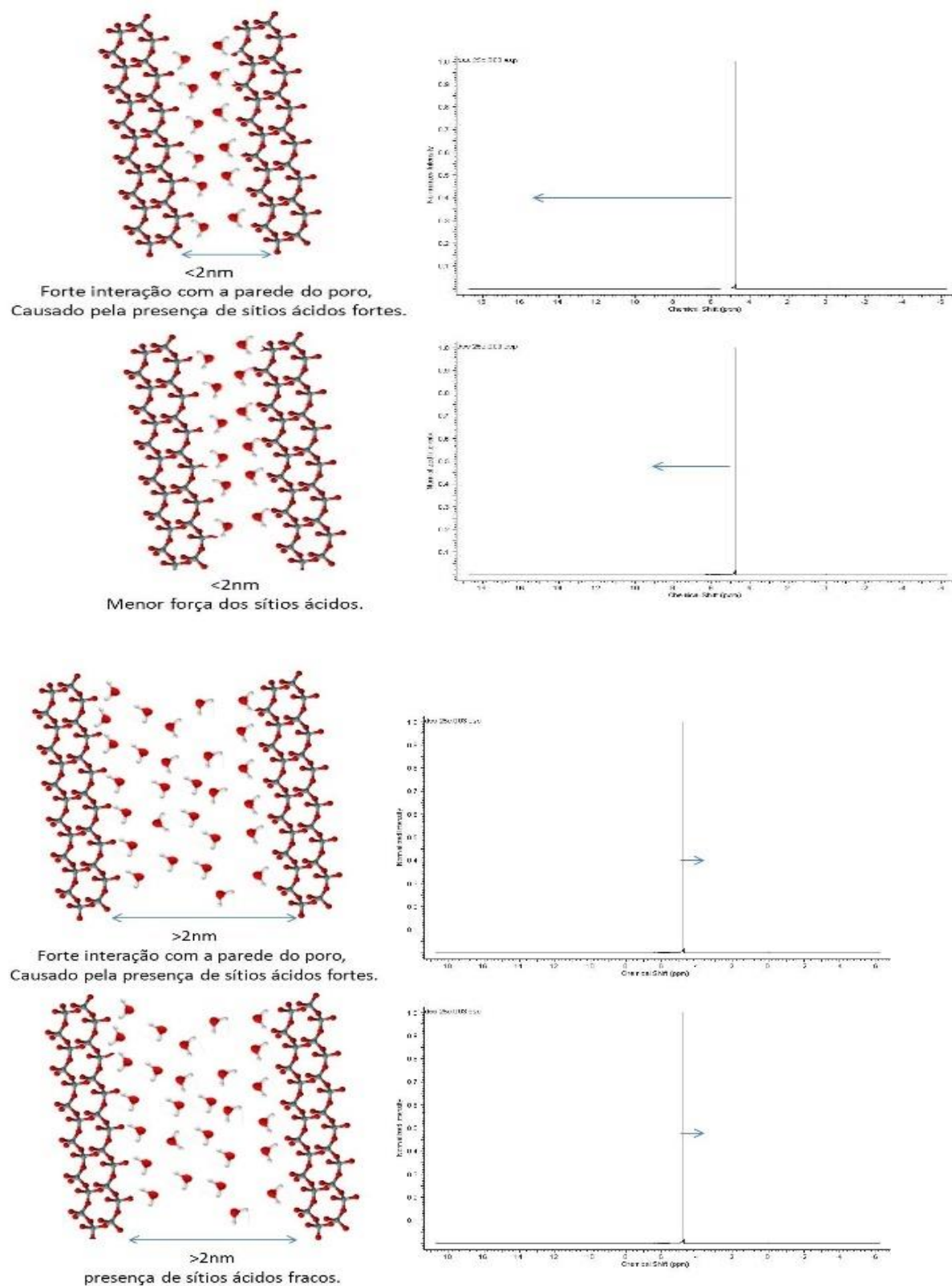


Fonte: Elaborado pelo autor.

Pode-se resumir da seguinte forma: quanto menor o diâmetro do poro maior proporção de moléculas confinadas que estarão sob a influência da parede do poro e portanto, maior a tendência ao deslocamento do sinal de hidrogênio para o frequências menores, comparada a molécula “livre”. Baseado em informações da literatura quanto maior foi a influência da parede do poro (como por exemplo, causado pela presença de sítios ácidos fortes ou pela acentuada curvatura do poro) maior será o deslocamento para campos mais altos sendo este o comportamento típico de materiais microporosos (< 2 nm). Nos materiais mesoporosos o fato de os poros serem maiores permite que muitas moléculas fiquem confinadas mas não sofram influência da parede, provocando um pequeno deslocamento químico para campos mais altos quando comparados a molécula livre causado, talvez pela organização das moléculas localizada dentro do poro mas longe da parede. Neste caso, como o número de moléculas confinadas é muito maior que as moléculas sobre influência da parede do poro, as características da parede do poro teriam pouca influência no deslocamento do sinal final (Figura 37).

Em poros menores que 2 nm um número proporcionalmente maior de moléculas estão sob a influência das paredes do poro, se o material apresentar sítios ácidos fortes temos um grande deslocamento para frequências mais altas. Este é o comportamento típico dos materiais microporosos. Nos materiais mesoporosos o fato dos poros serem maiores permite que as moléculas fiquem confinadas mas não sofram influência da parede, provocando um pequeno deslocamento químico para campos mais altos quando comparados a molécula livre. Neste caso, como o número de moléculas confinadas é muito maior que as moléculas sobre influência da parede do poro a força dos sítios ácidos tem pouca influência no deslocamento do sinal.

Figura 37 – Proposta de confinamento da acetilacetona em materiais mesoporosos estruturados do tipo KIT-6.



FONTE: Elaborada com licença creative commons de Source: Boundless. "Silicate Units, Silicate Chains, Silicate Sheets." Boundless Chemistry Boundless, 26 May, 2016. Retrieved 31 Jan. 2017 from <https://www.boundless.com/chemistry/textbooks/boundless-chemistry-textbook/nonmetallic-elements-21/silicates-149/silicate-units-silicate-chains-silicate-sheets-578-4983/>

Diversos autores observam um deslocamento para frequências menores dos sinais das moléculas confinados em estruturas de sílica apesar de não explicarem a natureza deste deslocamento. Grunberg et al. (2004) observam que a inserção de água em materiais mesoporos (SBA-15 e MCM-41) deslocam o sinal do hidrogênio para frequências mais baixas quando a quantidade é pequena e o sinal retorna ao valor igual ao da molécula livre quando o volume inserido aumenta.

Um estudo de glicina adsorvida em sílica amorfa mostra exatamente o deslocamento para frequências menores dos sinais de hidrogênios, e sua relação a molécula de glicina livre. Neste trabalho é associado o deslocamento do sinal do hidrogênio ao fato da interação do hidrogênio da glicina com os grupos silanóis (BEN SHIR; KABABYA; SCHMIDT, 2012).

Usando canais em escala nanométrica de diâmetro de 295 to 5000nm em placas de vidro, foram observadas que o deslocamento químico do sinal de hidrogênio da água se mantém inalterado, mostrando que neste tamanho a água já tem um comportamento semelhante ao líquido livre (TSUKAHARA et al., 2007).

O esquema geral de tendências em função da característica do poro visto na Figura 37 consegue ser aplicada a todos estes trabalhos citados, mostrando que podemos generalizar o comportamento do deslocamento químico para muitos casos de materiais mesoporos e mesmo microporosos. O modelo ajuda a explicar comportamento da presença de silanóis na superfície causam um pequeno deslocamento para frequências maiores. Com a diminuição do diâmetro do poro tem-se um maior efeito da curvatura provocando um aumento para frequências menores, sugere-se, que para poros ainda menores que os analisados ocorra um deslocamento para frequências menores, até mesmo, que o deslocamento químico da molécula livre. Para grandes poros os efeitos da superfície são diluídos pelo efeito das moléculas dentro dos poros mas longe da parede, fazendo o deslocamento químico voltar a se aproximar do observado pela molécula livre.

Na Figura 38 tem-se as análises da diferença entre os deslocamentos químicos dos sinais dos núcleos de hidrogênios da Acetilacetona livre e confinada para diversas temperaturas utilizados os sinais do hidrogênio vinílico e metilênico. Observa-se que a tendência é de deslocamento para frequências menores na medida em que os poros aumentam. A princípio isso seria um contrassenso uma vez

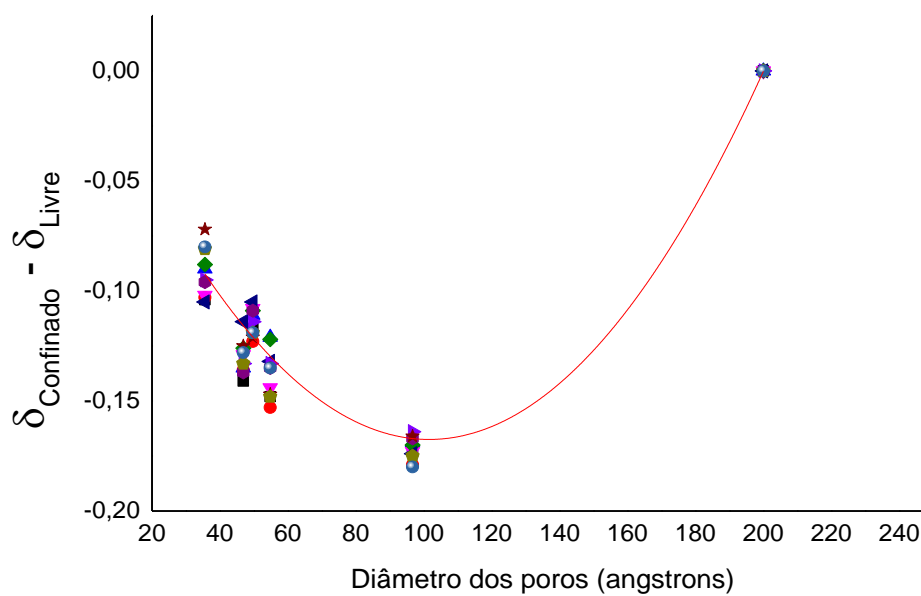
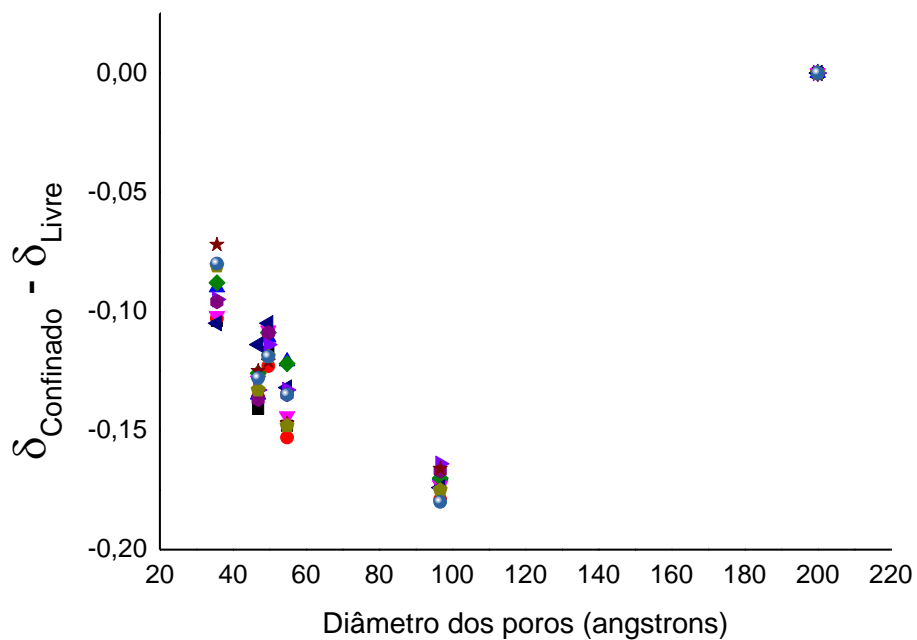
que os poros maiores deveriam se aproximar mais do comportamento da molécula livre. Porém, ao se ajustar a curva percebe-se que ela tende a uma inflexão, inclusive pode-se traçar uma parábola ajustando os pontos. Ou seja, em poros maiores que 10 nm a tendência deve ser o da redução da diferença de deslocamento químico.

Os deslocamento químicos são bastante próximos e mostram uma tendencia de redução do deslocamento químico frequências mais baixas com o aumento do poro. Mas a redução tende a se inverter para poros maiores aproximando do valor da molécula livre.

Como a princípio apenas os grupos hidroxila estariam envolvidos na interação do tipo ligação hidrogênio com os grupos silanóis. Pode-se questionar por que os hidrogênios vinílicos e metilênicos têm aproximadamente a mesma diferença de deslocamento químico dos hidrogênios das hidroxilas em relação aos respectivos congêneres na acetilacetona livre.

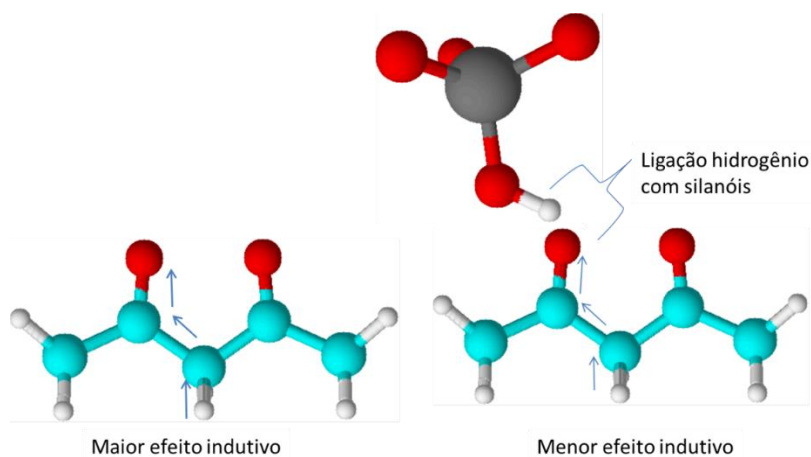
É importante notar que deslocamentos ainda que pequenos para frequências menores podem indicar um aumento da intensidade da nuvem eletrônica no respectivo átomo. Isto pode ser fruto do fato da molécula de acetilacetona poder participar de ligação de hidrogênio com os grupos silanois da KIT-6, o que causa uma mudança de ambiente químico e pode alterar os deslocamentos químicos de todos os hidrogênios da acetila cetona via efeito indutivo (Figura 39).

Figura 38 – Diferenças do deslocamento químico dos hidrogênios, enóis, metilênicos e da hidroxila, em função diâmetro do poro da Acetilacetona confinada em amostras de KIT-6 e livre.



Fonte: Elaborado pelo autor.

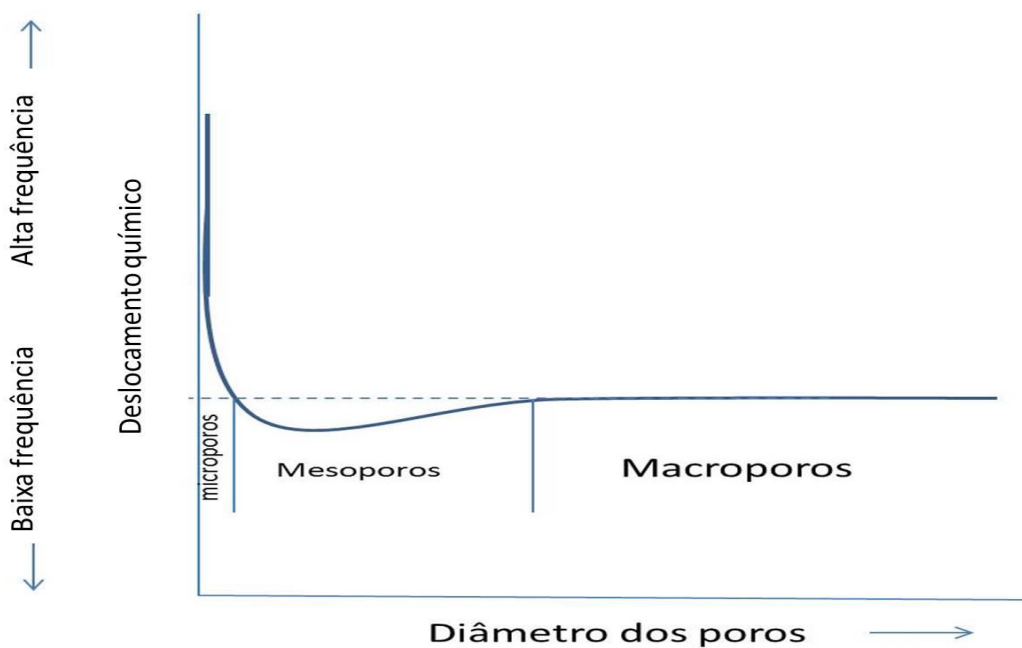
Figura 39 – Diferenças entre os campos mais altos para todos os hidrogênios das moléculas de Acetilacetona.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Mediante os resultados que foram obtidos, e em concordância com os dados da literatura pode-se traçar um comportamento geral dos deslocamentos químicos das moléculas confinadas em estruturas porosas de sílica (Figura 40).

Figura 40 – Generalização dos efeitos sobre o deslocamento químico dos hidrogênios ligados a carbono em função do material de sílica empregado.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Dividiu-se a atuação da parede dos poros em duas, para poros muito pequenos a atuação de sítios ácidos fortes ou da curvatura da parede tende a levar os sinais de deslocamentos químicos para frequências maiores (microporos). Se a curvatura for muito grande ou os sítios ácidos muito fortes a tendência é que o deslocamento químico fique acima até mesmo da molécula livre.

Na medida que os poros aumentam de diâmetro, os efeitos da curvatura diminuem e a ação de grupos silanóis se sobressai ocorrendo uma alteração do ambiente interno, devido ao confinamento. Este fato provoca uma pequena redução dos deslocamentos químicos, comportamento observado para materiais mesoporos.

Aumentando-se os poros um número cada vez maior de moléculas está confinada mas não sofre efeito da parede do poro, o que faz que o deslocamento químico volte a tender a frequências menores até que o espaço dentro do poro seja tal que, o deslocamento químico dos hidrogênios sejam iguais aos da molécula livre. Esse é o comportamento esperado para materiais de sílica macroporosos.

É justamente no momento em que as paredes dos poros parecem ter menor efeito é que se encontra a região mais interessante para o confinamento de polímeros e outras macromoléculas. Pois, o confinamento nesta região deve promover diferentes organizações moleculares, o que pode gerar diferentes propriedades sem a interferência do poro. Para moléculas pequenas mesmo que propriedades exóticas apareçam nesta região, ao se retirar o confinamento o comportamento deve retornar ao esperado pela molécula livre. Para polímeros devido a sua alta massa molar e sua tendência a organização interna, eles podem manter as propriedades obtidas no confinamento mesmo depois de livres.

Evidentemente que a classificação do efeito do confinamento em suas diferentes regiões de acordo com o deslocamento químico permite um estudo sistematizado e ajuda a dar um passo a mais na compreensão dos efeitos do confinamento sobre as moléculas.

5.3 Determinação das constantes de equilíbrio da Acetilacetona livre e confinada.

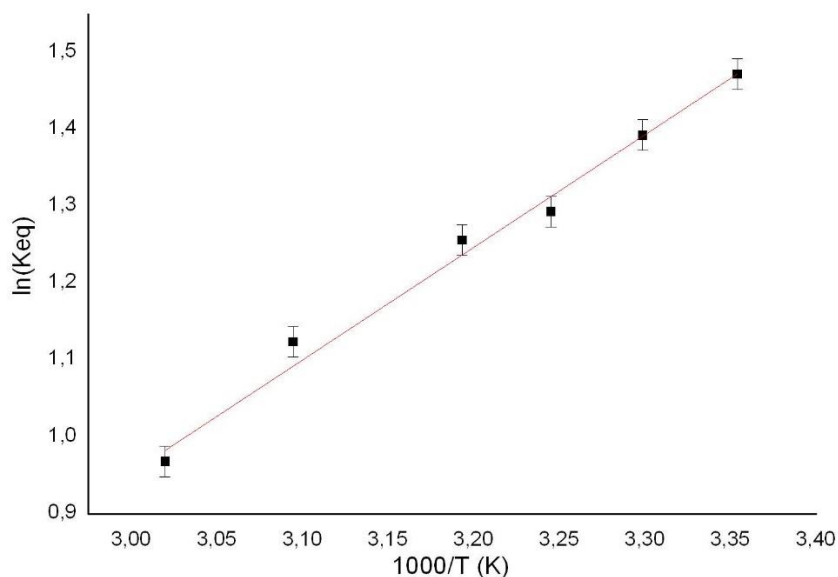
A Acetilacetona está em equilíbrio ceto-enólico com sua proporção dependente da temperatura, ou seja, a relação enol/cetona depende do valor da energia de ativação (ΔG) do processo, que gira em torno de 0,9 kcal/mol (FOLKENDT et al., 1985). Da mesma maneira que se analisa os valores dos deslocamento químicos das moléculas confinadas e livre, o confinamento deve alterar as constantes de equilíbrio.

Como usou-se um procedimento diferente de análise por ressonância magnética nuclear, deve-se verificar se os valores da contante de equilíbrio (K_{eq}), energia de ativação (ΔG), entalpia de reação(ΔH) e da entropia de reação (ΔS) da Acetilacetona livre são compatíveis com os valores da literatura.

O gráfico de Van Hoff mostrou uma excelente correlação linear (Figura 41), os valores do coeficiente angular e linear foram utilizados para determinação dos valores de entropia e entalpia do processo. Os valores encontrados para ΔG , ($0,87 \pm 0,03$ Kcal), ΔH ($2,87 \pm 0,08$) e ΔS ($6,70 \pm 0,25$ cal) são compatíveis com os valores relatados na literatura, o que mostra que nosso sistema está adequando para analisar os dados das constante de equilíbrio.

Observa-se na Figura 41 que os valores de ΔG , ΔH e ΔS são compatíveis com os valores da literatura e que os valores nos parênteses incluem o erro da medida. Os valores para as propriedades termodinâmicas em kJ são ΔG ($3,64 \pm 0,12$) KJ / Mol.K, ΔH ($12,01 \pm 0,33$) KJ / Mol e ΔS ($28,03 \pm 1,05$) j / Mol. (Folkendt et al, 1985 e Spencer et al 1981).

Figura 41 – Gráfico de Van Hoff do equilíbrio tautomérico da Acetilacetona livre.



Equação da Reta: $(1,44 \pm 0,08) \cdot X - (0,00337 \pm 0,00025)$

r de Pearson = 0,9943; $r^2 = 0,9860$

$\Delta H = R \cdot (1,44 \pm 0,08) = -2,87 \pm 0,08$ Kcal

$\Delta S = R \cdot (3,37 \pm 0,25) = -6,70 \pm 0,25$ cal

$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S = -0,87 \pm 0,03$ Kcal

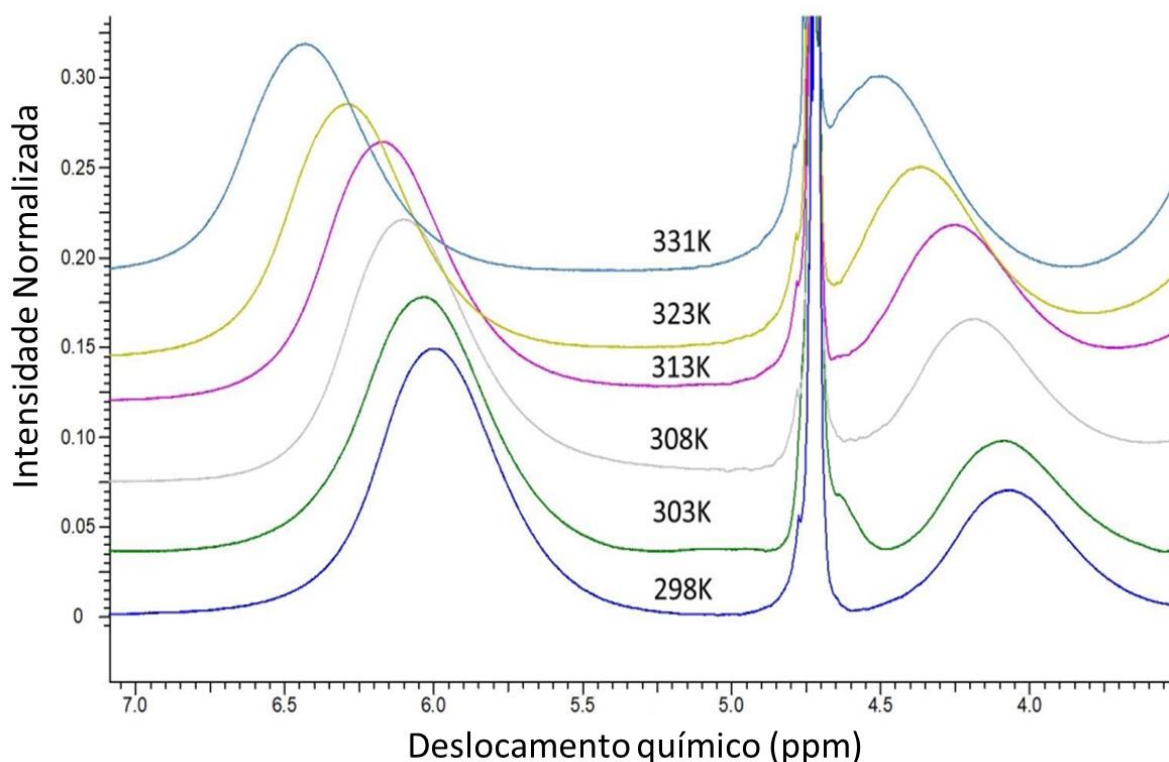
R = Constante Real dos Gases = 1,99 Kcal/mol*K

Fonte: Elaborado pelo autor.

Considerando que a análise do deslocamento químico indica pequenas mudanças na organização das moléculas confinadas, foi analisado se o confinamento molecular altera significativamente o equilíbrio ceto-enólico. Os espectros de ressonância do núcleo de hidrogênio da Figura 42 apresentam o equilíbrio químico para o acetilacetona confinado no KIT-6 com 46,9 Å para várias temperaturas. Os espectros para os outros diâmetros de poros são similares. Apenas a integração dos sinais de hidrogênio do grupo metileno da forma ceto (em torno de 4 – 4,5 ppm) e do hidrogênio vinílico da forma enólica (em torno de 6 – 6,5 ppm) foram usadas para determinar o equilíbrio químico quando o sinal dos grupos metil formam apenas um sinal em casos confinados. O sinal em torno de 4,0- 4,5 ppm aumenta com a elevação da temperatura, assim a forma ceto é favorecida com a temperatura. Embora o comportamento dos espectros de ressonância para todos os sistemas confinados sejam semelhantes, o aumento da forma ceto sobre a

temperatura foi quantitativamente diferente, indicando que o equilíbrio químico é alterado com o confinamento.

Figura 42 – Espectros de RMN de ^1H da Acetilacetona confinada em KIT-6 tamanho de poros com 46,9 Å para diferentes temperaturas.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Sabendo-se que os valores de deslocamentos químicos são alterados de acordo com o confinamento, foi investigado se tanto o confinamento quanto a interação com a parede do poro podem alterar a energia de ativação, entropia e entalpia do sistema. Este sistema por usar apenas o equilíbrio ceto-enólico intramolecular tem a vantagem de excluir os efeitos de seletividade presentes em sistemas com dois reagentes. Além disso a ausência de solvente previne que qualquer alteração nas constantes de equilíbrio possam ter origem no efeito solvente. Dessa forma, toda e qualquer alteração da constante de equilíbrio está diretamente relacionada ao fato da Acetilacetona estar confinada.

Para determinar o efeito quantitativo do confinamento sobre o equilíbrio químico, o clássico gráfico de Van Hoff foi obtido para cada amostra confinada (Figura 43). Todos os gráficos de Van Hoff para sistemas confinados apresentam

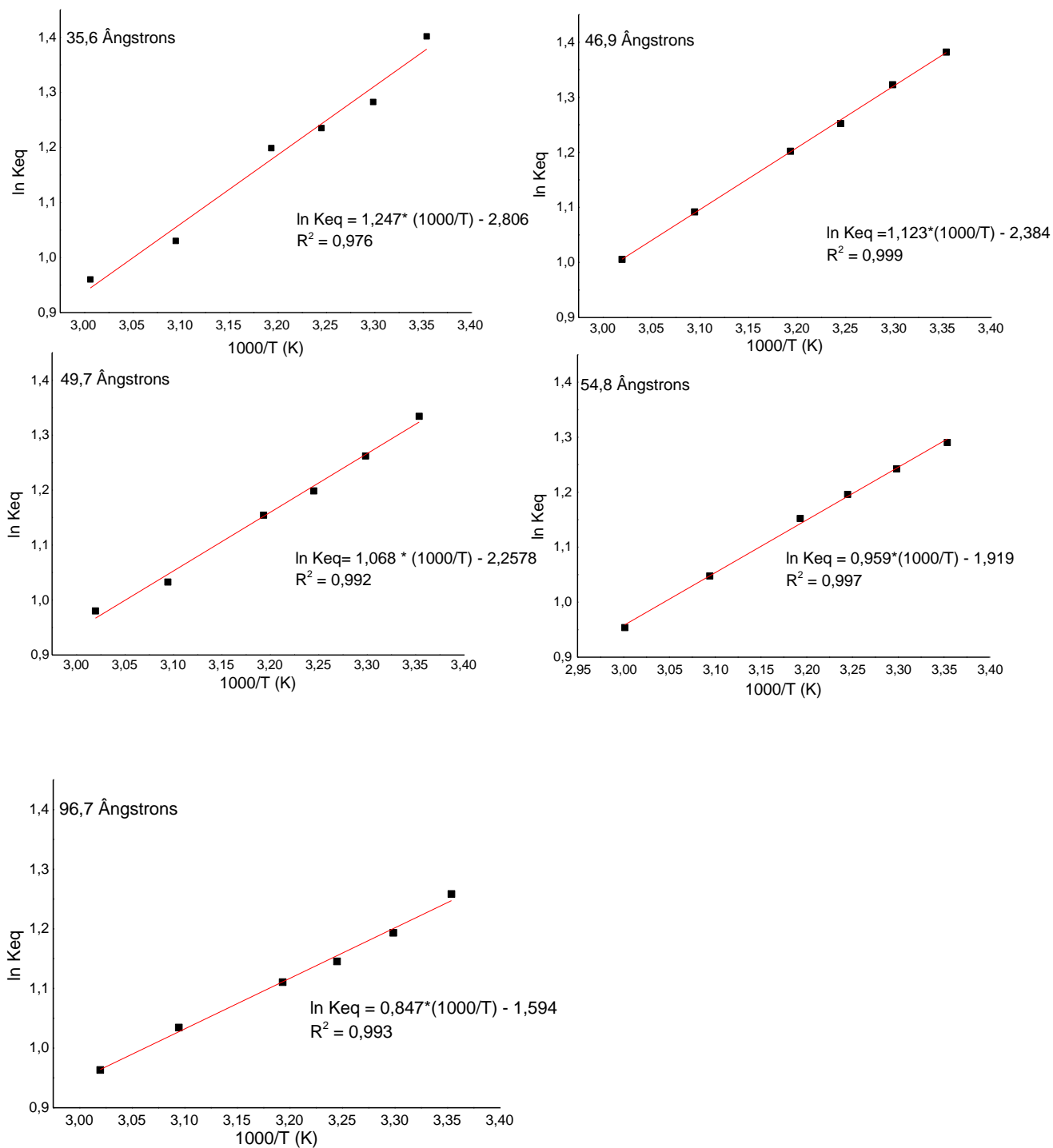
forte correlação ($R^2 > 0,9$) em relação a temperatura recíproca ($1000 / K$) com decréscimo do coeficiente angular e linearidade com o aumento do diâmetro dos poros. Este resultado indica que ΔS e ΔH mudam com o confinamento em diferentes diâmetros de poros.

Os valores de ΔH e ΔS foram negativos para todos os sistemas confinados, o que indica que a forma enólica é energeticamente favorecida para todos os diâmetros de poros e tem menor entropia. A entalpia (ΔH) aumenta com os diâmetros de poros do KIT-6, sugerindo que as paredes dos poros ajudam a reduzir a energia da formação do enol, uma vez que os grupos de silicatos polares podem interagir com o oxigênio favorecendo a configuração do enol. Em maior porosidade algumas moléculas não estão em contato com paredes porosas que exigem mais energia para conversão de enol-cetona.

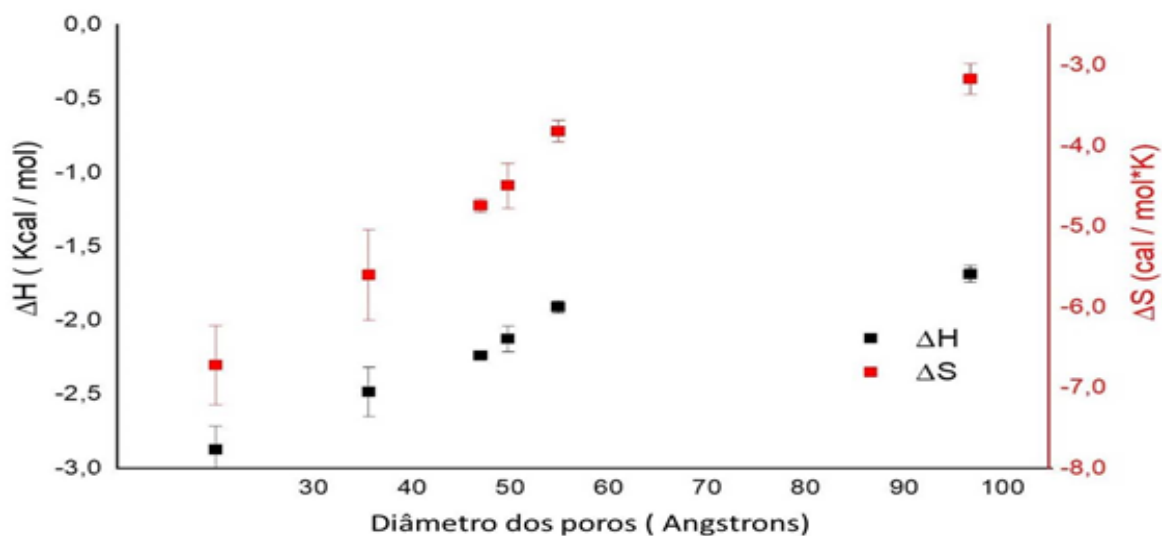
A entropia (ΔS) tornou-se menos negativa com o aumento dos diâmetros porosos, portanto a entropia aumenta com o diâmetro dos poros. Poros maiores permitem mais graus de liberdade ou mais possibilidades de posicionamento molecular, enquanto poros menores causam a alta organização devido ao pouco espaço livre e maior interação porosa. O espaço livre tende a favorecer a forma cetônica da acetilacetona. O impacto da influência da variação nos diâmetros dos poros nas propriedades termodinâmicas (ΔH e ΔS) pode ser observado na Figura 44.

As mudanças do equilíbrio ceto-enólico para diferentes solventes são efeitos bem conhecidos, e neste trabalho o mesmo efeito pode ser associado com materiais mesoporosos. A Tabela 7 apresenta o valor do ΔH e ΔS para o equilíbrio ceto-enólico em vários solventes e confinado no KIT-6.

Figura 43 – Graficos de Van Hoff da acetilacetona confinada em material mesoporoso KIT-6 de diferentes diâmetros de poros.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 44 – Entalpia e Entropia do equilíbrio cetoenólico em diferentes tamanhos de poros da KIT-6.

Fonte: Elaborado pelo autor

Tabela 7 - Parâmetros termodinâmicos do equilíbrio ceto-enólico da acetilacetona em diferentes condições e solventes.

Solvente /Material Poroso	ΔH (kJ/mol)	ΔS (kJ/mol.K)	Ref
Água	-11,3	-51,9	(SPENCER, J. N., HOLMBOE, E. S., KIRSHENBAUM, M. R., FIRTH, D. W., & PINTO, 1982)
Cicloexano	-12,6	-12,1	(SPENCER, J. N., HOLMBOE, E. S., KIRSHENBAUM, M. R., FIRTH, D. W., & PINTO, 1982)
CCl4	-10,5	-11,3	(SPENCER, J. N., HOLMBOE, E. S., KIRSHENBAUM, M. R., FIRTH, D. W., & PINTO, 1982)
Gas ACETILACETONA	-19,7	-34,7	(FOLKENDT <i>et al.</i> , 1985)
ACETILACETONA	-11,7	-27,6	(FOLKENDT <i>et al.</i> , 1985)
ACETILACETONA	-12,1	-28,0	Esta tese
Metanol	-11,3	-30,1	(SPENCER, J. N., HOLMBOE, E. S., KIRSHENBAUM, M. R., FIRTH, D. W., & PINTO, 1982)
DMSO	-6,7	-18,0	(SPENCER, J. N., HOLMBOE, E. S., KIRSHENBAUM, M. R., FIRTH, D. W., & PINTO, 1982)
Kit-6 35.6	-10,5	-23,4	Esta tese
Kit-6 46.9	-9,2	-19,7	Esta tese
Kit-6 49.7	-8,8	-18,8	Esta tese
Kit-6 54.8	-7,9	-15,9	Esta tese
Kit-6 96.7	-7,1	-13,4	Esta tese

Fonte: Elaborado pelo autor

Todas as amostras de acetilacetona confinado tem maior valor de ΔH e ΔS comparado com acetilacetona puro mas o material com maior tamanho de poro apresenta significativamente maiores valores para os parâmetros termodinâmicos, embora os valores permaneçam negativos.

Esse resultado é bastante relevante, porque a amostra com menor diâmetro de poros tem mais semelhança com acetilacetona pura (livre) do que a de maior diâmetro. Essa característica também foi observada nas medidas de deslocamentos químicos.

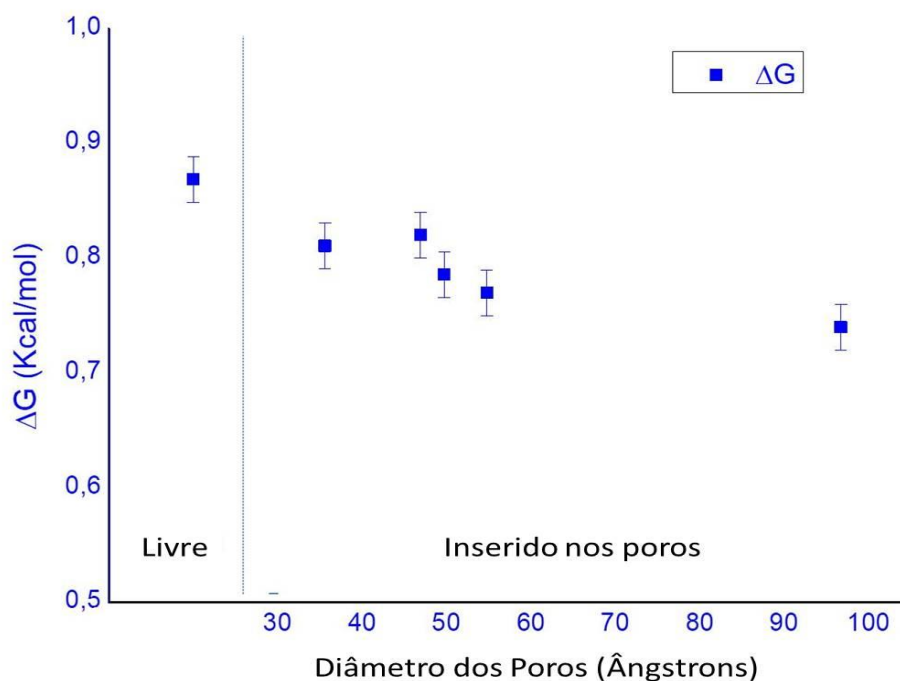
Espera-se que essa tendência se inverta em qualquer ponto nos diâmetros de poros superiores a 10 nm, com propriedades termodinâmicas convergindo para um valor da acetilacetona livre. No entanto, mesoporos com maiores diâmetros poros não foram estudados neste trabalho. Em outras palavras, parece que as amostras estudadas situam-se em uma região onde há uma competição entre as interações das paredes dos poros e os efeitos do confinamento.

Outro resultado importante é a análise de ΔH e ΔS de Acetilacetona confinada em KIT-6 com 96,7 Å que apresentou entalpia de $-1,9 \pm 0,2$ Kcal / mol e $-3,2$ cal / mol.K respectivamente, estão mais próximos dos parâmetros obtidos com dimetilsulfóxido (DMSO).

Os resultados obtidos nesta tese, inéditos na literatura, mostraram que os materiais mesoporosos com diâmetros médios de poros específicos têm potencial para atuar como substituto de solventes em reações orgânicas. Isso porque o diâmetro poros tem forte influência sobre as moléculas confinadas, não apenas pela interação paredes porosas. Estes resultados contribuem para a síntese de novos reatores, e abrem as portas para converter os nanoreatores em uma nova ferramenta para uma química mais verde, uma vez que o uso de solvente pode ser suprimido.

Embora variações relevantes de ΔH e ΔS tenham ocorrido, a energia livre de Gibbs (ΔG), apenas sofreu uma ligeira redução com o diâmetro do poro (Figura 45). Este é o significado da maior variação de entropia (ΔS) que compensa a variação da entalpia.

Figura 45 – Energia livre de gibbs para o equilíbrio cetoenólico em diferentes sistemas confinados e para Acetilacetona livre.



Fonte: Elaborado pelo autor

Este trabalho forneceu uma nova maneira simples de usar o RMN ^1H para analisar moléculas em materiais mesoporosos. O estudo mostrou que o deslocamento molecular depende das propriedades dos poros, e que os materiais mesoporosos KIT-6 podem ser caracterizados pelos deslocamentos químicos dos sinais da acetilacetona.

Os parâmetros termodinâmicos da enolização da acetilacetona em nanoconfinamento foram determinados observando-se mudanças significativas na entalpia e na entropia. Os parâmetros termodinâmicos de enolização da acetilacetona confinada na Kit-6 com 9,5 nm de diâmetro de poro foram semelhantes aos obtidos com dimetilsulfóxido, abrindo a possibilidade do uso de materiais mesoporosos como substituto do solvente.

A energia livre de Gibbs mudou ligeiramente indicando que no confinamento a maior variação de entropia (ΔS) compensa a variação de entalpia (ΔH).

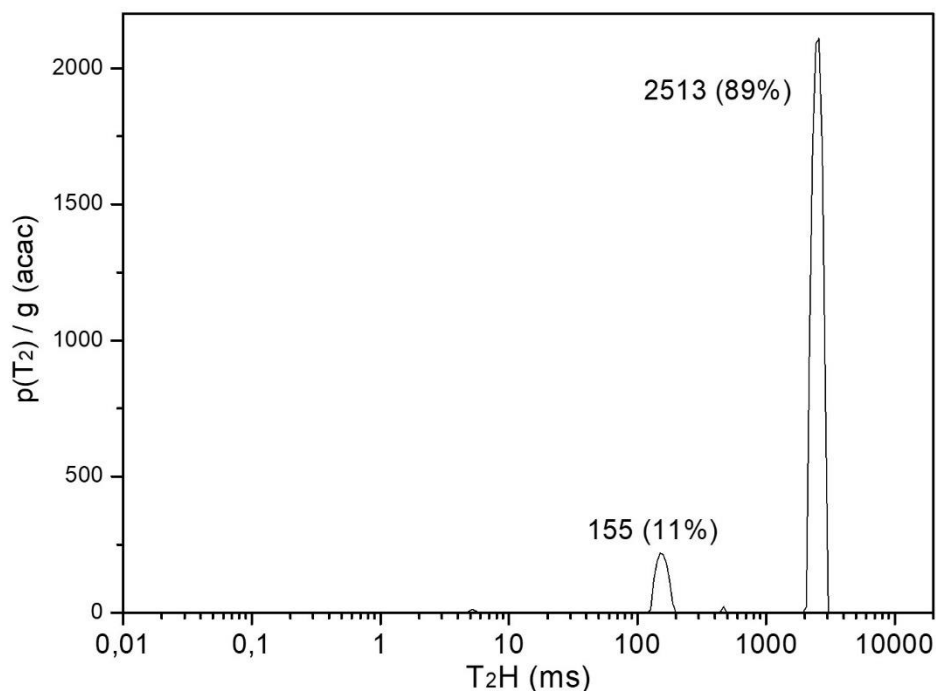
Os resultados obtidos fornecem importantes insumos para novos trabalhos como por exemplo, deduzir que a proximidade das paredes dos poros tendem a impactar mais os valores da energia livre de gibbs e assim favorecer a formação de enóis. Acredita-se que seja devido ao potencial do sítio ácido. Portanto, utilizando um alumínio-silicato no lugar do silicato espera-se um maior impacto na redução do valor de ΔH , uma vez que a menor valência e raio do alumínio o converte em um sítio ácido de lewis. Impacto semelhante deve ser observado também para argilominerais que são em grande parte formados por silicatos que tiveram um átomo de silício substituído por Fe^{3+} ou Al^{3+} .

5.4 Determinação do tempo de relaxação transversal (T₂) da acetil acetona livre e confinada.

A relaxometria por RMN foi utilizada para medir os tempos de relaxação T_2 , e com isso avaliar se ocorreram alterações nos domínios de relaxações moleculares quando confinadas em poros. Na Figura 46 estão apresentados os resultados de distribuição de domínios da acetilacetona livre, ou seja sem confinamento.

O principal domínio (89%) tem um tempo de relaxação T_2 de 2513 ms. Este valor elevado é típico de moléculas pequenas. Um segundo domínio com tempo de relaxação de 155 ms também foi observado (11%). Como foi utilizado um reagente de elevada pureza é difícil associar este sinal a presença de alguma impureza. Sugere-se que este sinal pode ser fruto de uma interação da acetilacetona com os grupos silanóis da parede do tubo de análise.

Figura 46 – Distribuição dos domínios T_2 obtidos por baixo campo para a acetilacetona livre.



Fonte: Elaborado pelo autor

A distribuição de domínios de T_2 obtidos para acetilacetona confinada em amostras de KIT-6 com diferentes tamanhos de poros está mostrada na Figura 47. Para os sistemas analisados, apenas a população de hidrogênio da acetilacetona foi detectada, devido ao elevado valor de tempo entre ecos selecionado para a aquisição do sinal.

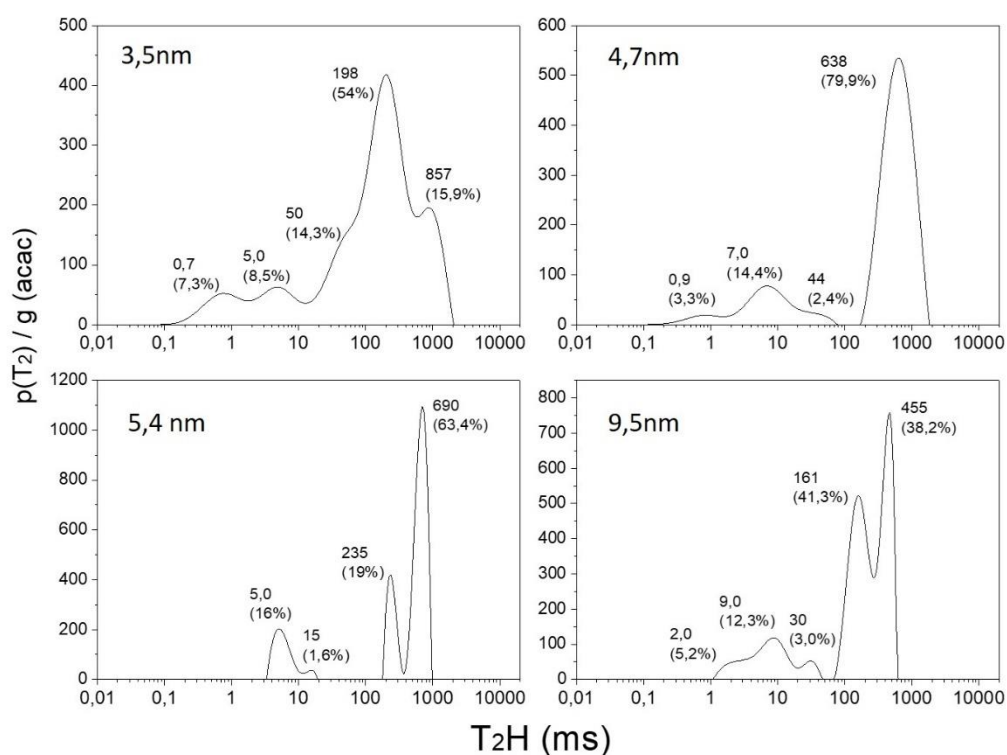
Nos espectros das amostras confinadas observa-se que os tempos de relaxação são muito menores do que o da acetilacetona pura, e os valores dos tempos de relaxação são muito menores. Outro ponto importante é a possibilidade de agrupar os sinais em dois grupos que podem estar associados a presença de poros pequenos ou a formação de grupos enol (tautomerização).

O processo de relaxação de moléculas-sonda confinados em matrizes sólidas porosas é governado pela relaxação superficial que essas moléculas de solventes experimentam em contato com a superfície de cada família de poro, de acordo com a equação(BROWNSTEIN; TARR, 1979):

$$\frac{1}{T_{2 \text{ superficial}}} = \rho_2 \left(\frac{S}{V} \right)_{\text{poro}}$$

Nesta equação ρ_2 é a relaxatividade transversal, S é a superfície do poro e V é o volume do poro preenchido pela molécula sonda solvente. Uma dada fração de solvente confinada em famílias de poros de raio pequeno apresentará pequenos valores de T_2 , enquanto frações de solvente em grandes poros apresentarão maiores tempos de relaxação.

Figura 47 – Curvas de distribuição de tempos de relaxação transversal (T_2) obtidas por RMN de baixo campo de amostras contendo acetilacetona confinada em KIT-6 com diferentes tamanhos de poros.



Fonte: Elaborado pelo autor

Entretanto esta equação é válida somente nos casos em que a difusão estiver em regime de difusão rápida (BROWNSTEIN; TARR, 1979; JAEGER et al., 2010), o que não necessariamente ocorre neste caso em estudo. Além disso, como o equilíbrio tautomérico é alterado com o diâmetro dos poros, como visto nas análises anteriores, estas proporções entre os diferentes domínios podem estar muito mais relacionadas com este equilíbrio do que com o diâmetro dos poros.

De qualquer forma uma rápida análise dos resultados permite concluir que as amostras 3,5 nm (35°C) e 4,7 nm (80°C) possuem famílias de poros menores (com

$T_2 < 1\text{ms}$) que estão ausentes nas demais amostras. Além disso, as amostras 5,4 nm e 9,5 nm apresentaram um perfil de distribuição mais estreito e com melhor definição de cada família, o que indica que estas amostras possuem uma menor polidispersão em relação às amostras de menor diâmetro, que mostraram domínios mais alargados.

Estes resultados estão de acordo com os obtidos na adsorção de nitrogênio que indicou que as amostras de 5,4 nm e 9,5 nm apresentaram curvas mais estreitas e distribuição mais uniforme. A difração de raios - X evidenciou que a amostra de 4,7 nm apresentou picos de difração de menor intensidade, o que sugere uma menor regularidade dos poros. Em conjunto com as análises da Acetilacetona livre observa-se que o equilíbrio ceto-enólico é muito influente nos valores dos tempos de relaxação.

5.5 Estudo do nanoconfinamento de estireno nos materiais mesoporosos KIT-6.

O poliestireno foi escolhido por ser um polímero bem conhecido permitindo uma comparação bastante confiável entre os dados da literatura e os dados experimentais obtidos neste trabalho.

Os experimentos são demorados ou caros de serem realizados, uma vez que necessitam muitas replicatas para obter valores confiáveis. Foram produzidas seis amostras, porém para reduzir os custos e tempo apenas três amostras foram utilizadas. Estas amostras são relacionadas no início, no meio e no fim da faixa de tamanhos de poros que trabalhou-se até agora, sendo então uma boa representação do fenômeno de confinamento.

5.5.1 Cromatografia por exclusão de tamanho

A cromatografia por exclusão de tamanho visa estabelecer a faixa de massa molar do polímero produzido. O polímero ainda dentro da cavidade não pode ser

analisado, uma vez que os mesoporos de sílica não são solúveis. Logo todas as medidas neste trabalho são dos polímeros extraídos. Os resultados resumidos estão colocados na Tabela 8.

Tabela 8 - Massa molar dos polímeros produzidos sob confinamento.

Sistema	Massa molar Média (Mn)	Massa molar Ponderada (Mw)	Massa molar Principal	Polidispersão
Não confinado	129406	458748	269819	3,54
3,5 nm	81873	223144	212513	2,72
5,4 nm	83659	218518	184854	2,61
9,5 nm	79571	219159	185970	2,75

Fonte: Elaborado pelo autor

Os valores de massa molar média ficaram em torno de 130000 g/mol para o polímero não confinado, e de cerca 80000 g/mol para os polímeros confinados, ou seja, o confinamento diminui o tamanho da cadeia polimérica mas não fica evidente nenhuma relação com os tamanhos dos poros. Esse resultado corrobora a hipótese que os poros de diâmetros maiores permitem a saída do polímero sem a necessidade de dissolução completa do polímero pelo solvente, enquanto para os poros menores a saída só é realizada pela dissolução completa.

Outro ponto altamente crítico são os valores dos índices de polidispersão. Observa-se que os valores foram relativamente altos e o polímero não confinado apresentou maior polidispersão do conjunto de amostras.

A razão para essa alta distribuição de massas provavelmente é devido a uma elevada quantidade de catalisador usado. Esse procedimento foi necessário pois a velocidade de reação em meios porosos se mostrou muito lenta em ensaios de polimerização preliminares. Assim, para a reação ocorrer em um período de tempo exequível foi necessário elevar a proporção de iniciador.

A polidispersão do polímero não confinado foi de 3,5 enquanto os polímeros confinados apresentaram uma polidispersão entre 2,6 e 2,8. O confinamento reduziu a dispersão para os sistemas não confinados entre 20-25%. Esta pode ser uma grande vantagem dos sistemas confinados se apresentarem o mesmo comportamento de redução de polidispersão. Em sistemas com menor proporção de

iniciador é possível utilizá-los para produzir polímeros em estreitas faixas de distribuição.

O nanoconfinamento restringe a entrada de novas moléculas para a reação de polimerização e isso diminui a velocidade, porém o espaço restrito também permite algum controle do tamanho do polímero e de sua organização interna por isso a menor polidispersão.

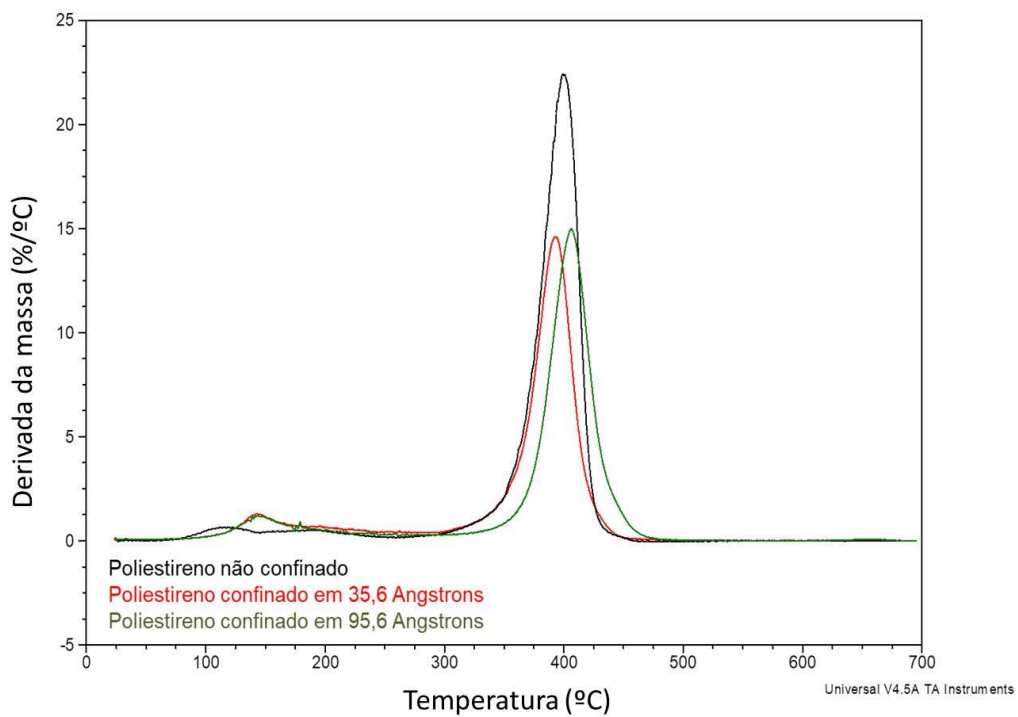
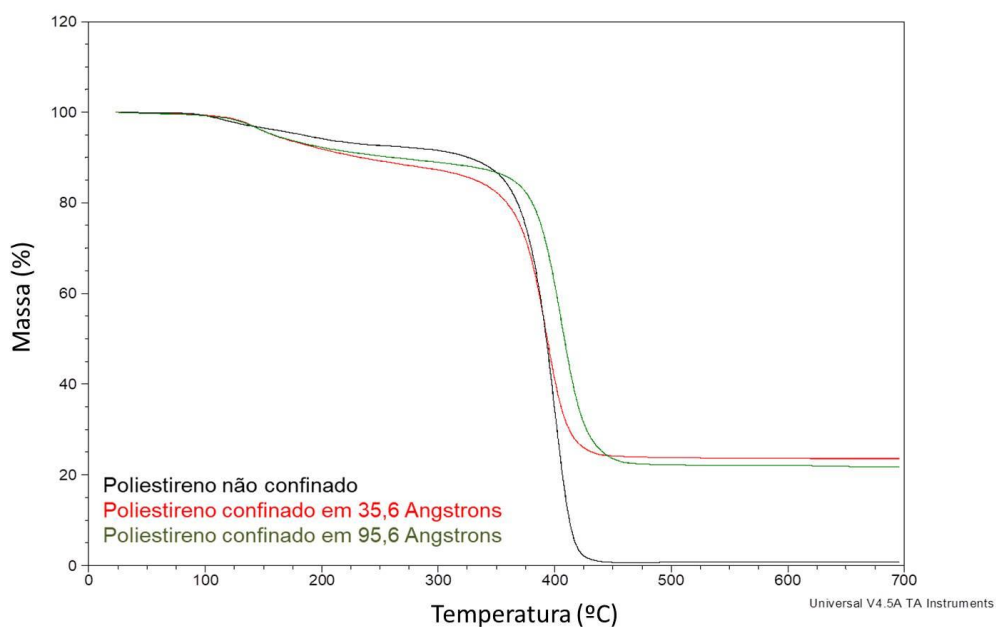
5.5.2 Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica foi empregada para determinar a quantidade de poliestireno confinado e sua relação com a área específica. Na Figura 48 são apresentadas as curvas termogravimétricas das amostras de poliestireno livre e de poliestireno confinado sintetizado nas mesmas condições.

O confinamento molecular do poliestireno mostra que o compósito é constituído de 24,7% de material mesoporoso KIT-6 com diâmetro de poros de 9,5 nm sendo o resto poliestireno. Compósito do material mesoporoso de diâmetro de poro de 3,5 nm é constituído de 22,7% em massa do silicato e o resto representa o polímero. Não há grande diferença entre as temperaturas de degradação do polímero confinado e livre estando próximas a temperatura de 390 °C, correspondente a temperatura de quebra das ligações C-C da maioria das espécies orgânicas.

Um ponto importante é que em todas as amostras há perdas consideráveis de até 10% antes de 200°C. Sendo possível associar estas perdas há monômeros de estireno residual e eventualmente ao iniciador, embora este último em muito menor quantidade. A temperatura de ebulição do estireno é 145°C.

Figura 48 – Análise termogravimétrica do poliestireno livre e confinado na estrutura do KIT-6 com diâmetros médio de 3,5 nm e 9,5 nm.



Fonte: Elaborado pelo autor

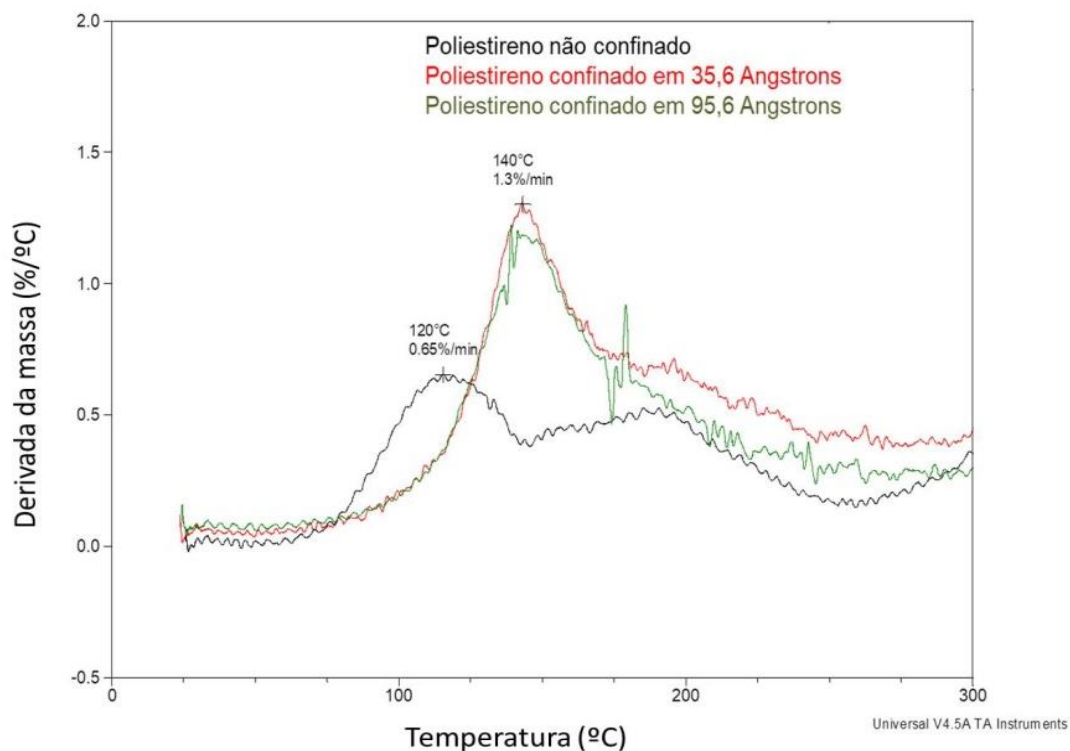
Apesar de numericamente as perdas de massa antes de 200°C serem próximas tanto para as amostras confinadas quanto para as não confinadas, a quantidade de estireno que não reagiu deve ser maior para as amostras confinadas do que as não confinadas. Pois $\frac{1}{4}$ da amostra confinada é o silicato portanto o valor corrigido é $\frac{1}{4}$ maior.

Não foi possível pela análise termogravimétrica ou pela derivada do pico principal determinar se o poliestireno está inserido ou não nos poros internos do material mesoporoso. Entretanto no gráfico da derivada da análise termogravimétrica observa-se que a perda de massa nos materiais confinados ocorre de maneira geral em temperaturas mais altas do que a do poliestireno puro.

Para as amostras confinadas a temperatura de evaporação do estireno é 20°C acima (140°C) da observada para o estireno não-confinado (120°C). É importante notar que não há diferença significativa entre as amostras confinadas em diferentes tamanhos de poros (Figura 49).

O estireno residual é perdido nas amostras confinadas de KIT-6 em temperaturas cerca de 20°C acima do estireno não confinado. Além disso, a taxa máxima de evaporação é o dobro da observada o estireno não confinado. Isto indica que muito provavelmente este estireno não reagido está nos poros da KIT-6.

Figura 49 – Análise termogravimétrica do poliestireno livre e confinado na estrutura do KIT-6 com diâmetros médio de 3,5 nm e 9,5 nm na faixa de temperatura de 25°C a 300°C.



Fonte: Elaborado pelo autor

5.5.3 Calorimetria diferencial de Varredura (DSC)

A calorimetria diferencial de varredura foi utilizada principalmente para determinar as alterações nas temperaturas de transição vítrea (T_g) dos diferentes ambientes de confinamento. Foram obtidas as curvas de calorimetria diferencial de varredura de acordo do polímero inserido no poro e extraído com acetona. Na Figura 50 encontram-se as curvas calorimétricas do polímero puro e do polímero produzido em poros de 3,5 nm, 5,4 nm e 9,5 nm após extração com acetona. Foram realizadas três curvas de aquecimento a fim de remover a história térmica da amostra.

O poliestireno apresenta as T_g 's dependentes de sua massa molar, tendendo a um limite $\sim 100^\circ\text{C}$ para massa molares acima de 14000g/mol. No caso das T_g s das amostras do polímero não confinado, os polímeros em poros de 3,5 nm e 5,4 nm

apresentaram suas Tg's acima de 93°C. Essas Tg's indicam que, a princípio, a massa molar dos polímeros formados estão acima de 14000g/mol. O polímero produzido em material mesoporoso com 9,5 nm de diâmetro apresentou uma Tg cerca de 10°C mais baixa (83°C) do que as amostras análogas.

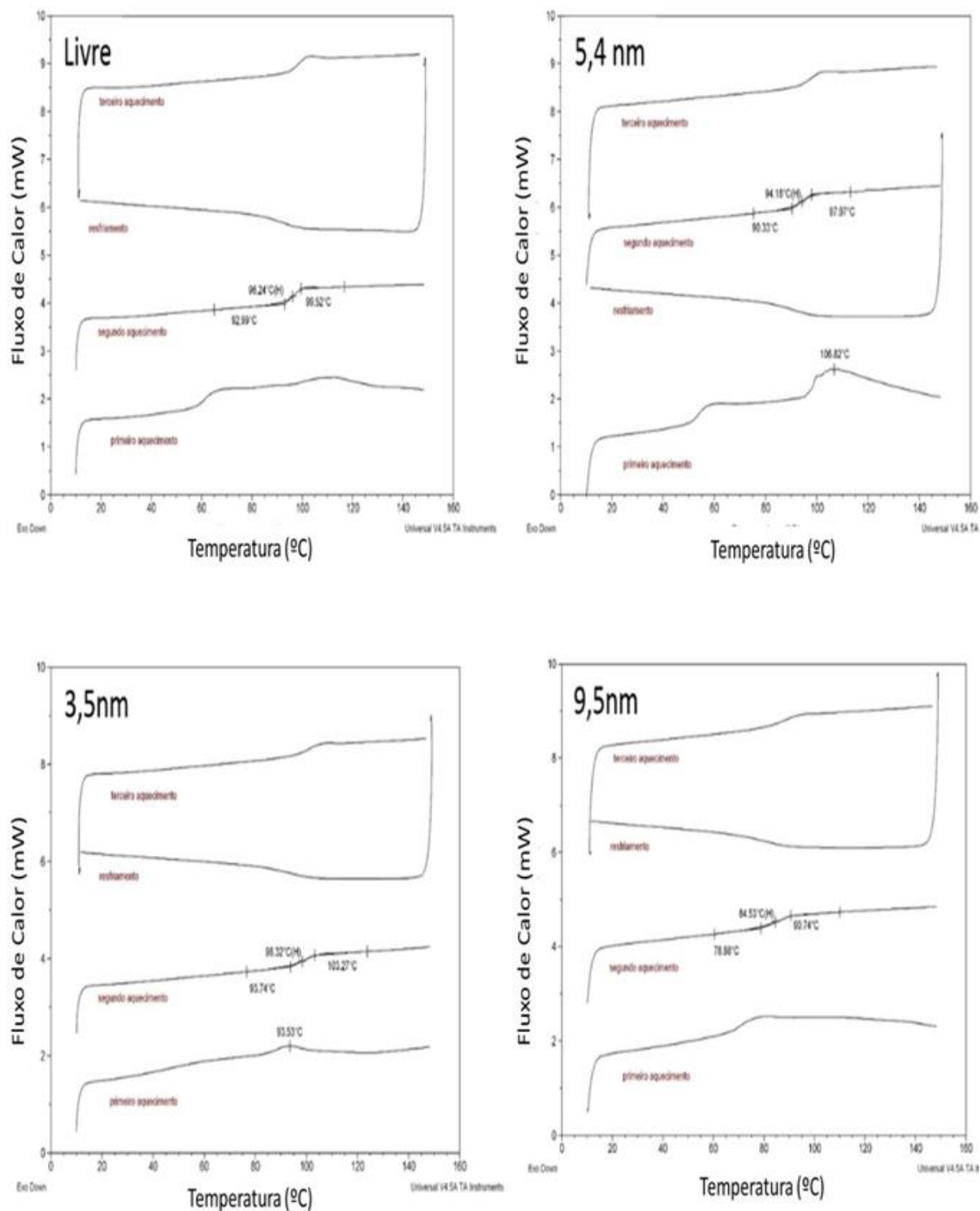
Pode-se então em um primeiro momento concluir que o polímero produzido na cavidade de 9,5 nm apresenta menor massa molar. Porém, isso não foi confirmado pela massa molar determinada pela cromatografia por exclusão de tamanho .

Portanto, neste caso, pode-se concluir que o polímero mesmo após sua extração a amostra produzida em poros de 9,5 nm apresenta algumas propriedades diferenciadas obtidas durante o nanoconfinamento que foram conservadas mesmo após a extração.

As transições vítreas das amostras, em sua maioria, não apresentam grandes variações. O polímero confinado no poro com 9,5 nm de diâmetro conserva algumas propriedades obtidas no confinamento e apresenta mesma Tg, entretanto o polímero confinado em diâmetros menores não mantém as mesmas temperaturas de transição vítrea. Pode-se sugerir que apesar da diferença de diâmetro dos poros parecer ser pequena, os poros com diâmetros de 9,5 nm tem como área da secção transversa circular dos poros de cerca de 71 nm² ou 90 nm². Por outro lado, o poro de 3,5 nm de diâmetro tem área circular e cúbica de 9,6 nm² e 12,2 nm², respectivamente. Ou seja, o diâmetro do poro maior (9,5 nm) é apenas 2,7 vezes maior que o diâmetro do poro menor (3,5 nm), entretanto a área livre do poro de diâmetro maior se torna cerca de 7,4 vezes maior que o diâmetro do poro menor (3,5 nm).

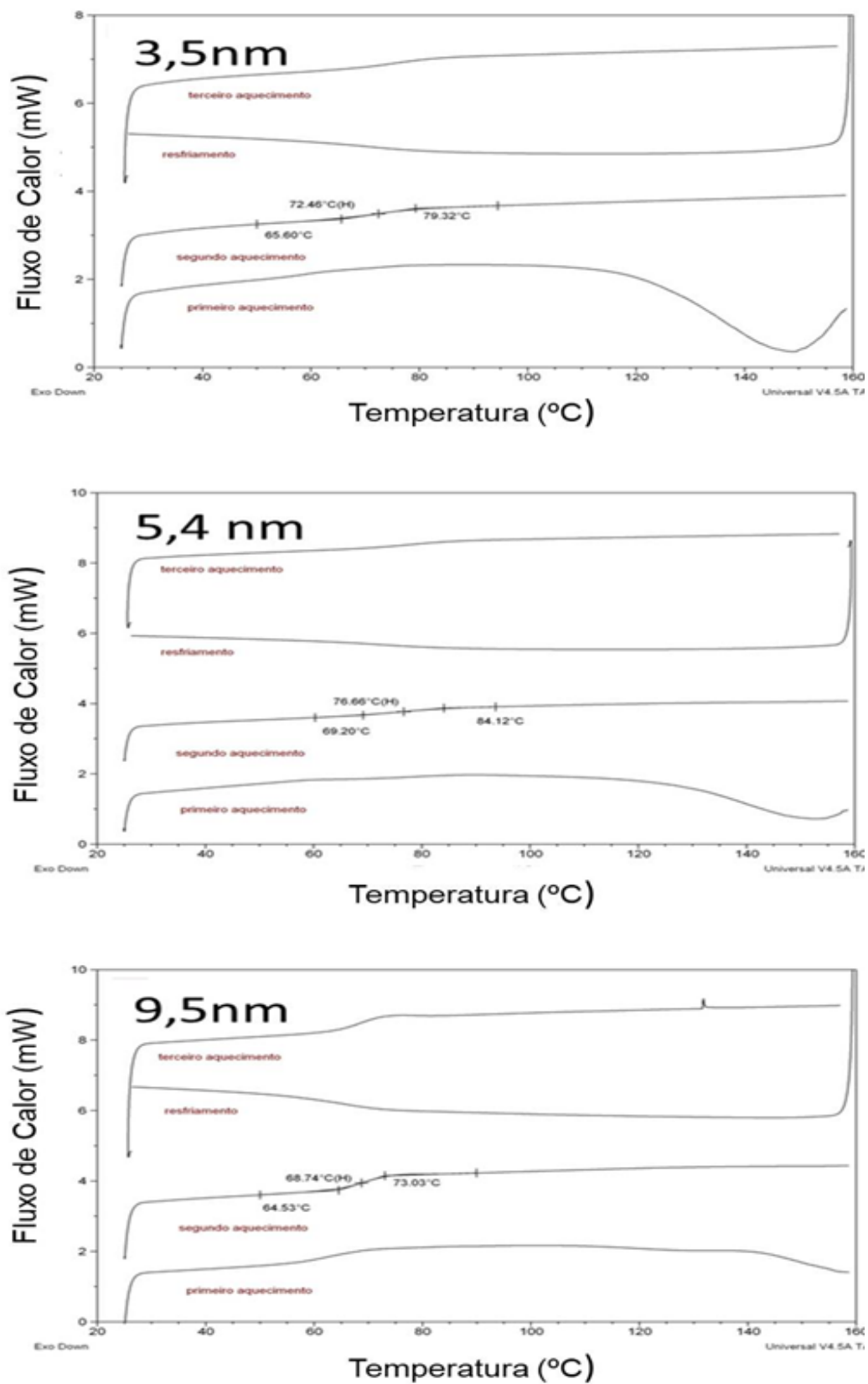
Portanto, os poros de diâmetros maiores tem uma área muito maior para a penetração do solvente e remoção do polímero sem a necessidade da completa dissolução. Para identificar se antes da remoção do polímero da cavidade nanométrica ele apresentava transições vítreas diferenciadas foram realizadas a análise de calorimetria diferencial de varredura das amostras ainda confinadas (Figura 51).

Figura 50 – Curvas de calorimetria diferencial de varredura de polímeros produzidos em silicatos mesoporosos e extraídos com acetona.



Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 51 – Curvas de calorimetria diferencial de varredura de polímeros produzidos em silicatos mesoporosos.



Fonte: Elaborado pelo autor

A análise das curvas de DSC dos polímeros confinados foi significativamente diferente das curvas dos polímeros extraídos. As curvas de transição vítrea foram muito suaves quase imperceptíveis para os polímeros produzidos nos mesoporos de 3,5 e 5,4 nm de diâmetro e mesmo forçando uma detecção as temperaturas ficaram em 72°C, 76°C e 69°C para os diâmetros de poros de 3,5; 5,4 e 9,6 nm respectivamente, ou seja, cerca de 20°C abaixo dos valores obtidos para os polímeros extraídos.

Evidentemente, como as temperaturas de transição vítrea são dependentes da massa molar dos polímeros poderia ser sugerido que a massa molar do polímero confinado é menor do que a do extraído. Entretanto, fica difícil explicar termodinamicamente porque um polímero de massa maior seria extraído pelo solvente enquanto o polímero de menor massa molar ficaria retido na cavidade. Logo, pode-se supor que o polímero inserido nas cavidades possuem massas molares semelhantes, ou mesmo maiores do que as massa molares dos polímeros extraídos mas as restrições espaciais inibem a formação de diferentes organizações dentro da cavidade que seriam responsáveis pela formação da transição vítrea, tal como ela ocorre no polímero livre.

Considerando-se a definição de Adam e Gibbs (ADAM; GIBBS, 1965; NGAI; RENDELL; PLAZEK, 1991) que atribuem a relaxação local ao movimento de moléculas ou de segmentos de polímeros, sugere-se alguns fenômenos possíveis:

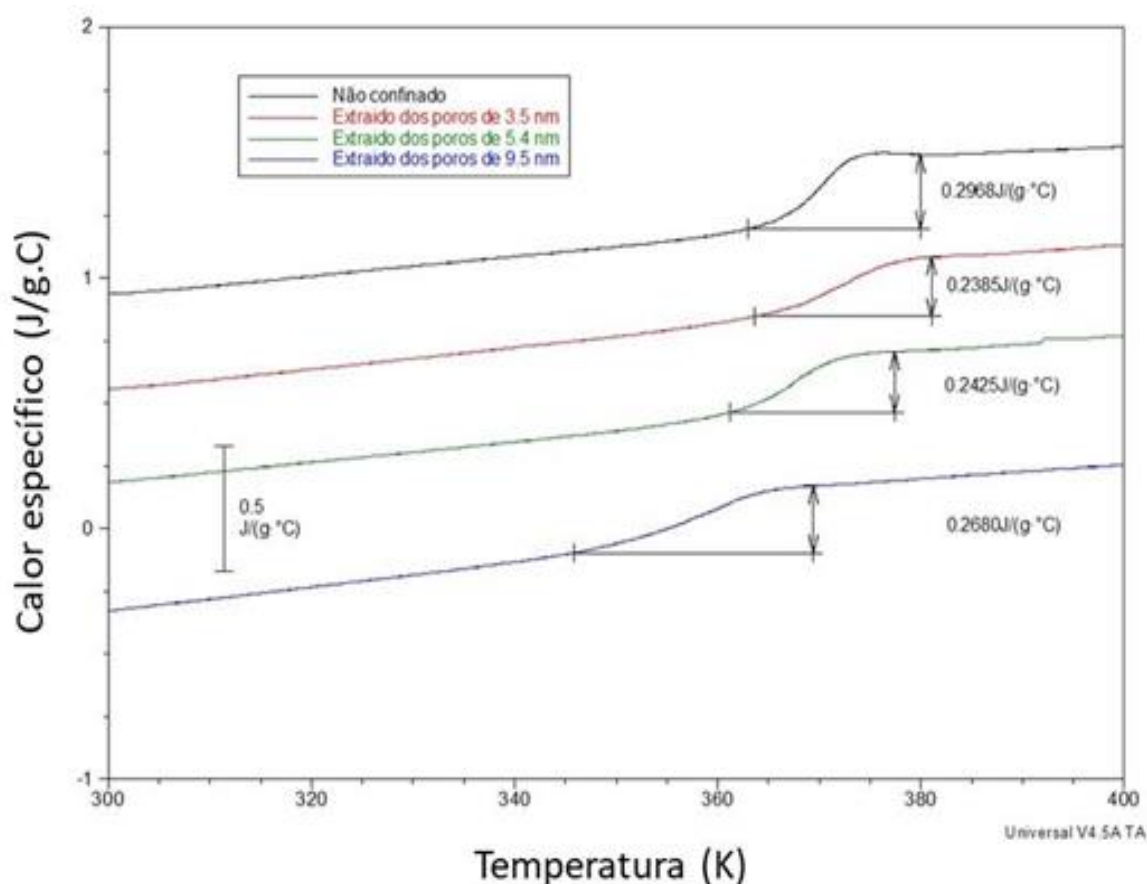
- O nanoporo não permite esta relaxação ou movimentação molecular
- A presença da restrição espacial permite apenas uma organização molecular.

Esta consideração explicaria porque quando removidos das cavidades os polímeros voltam a apresentar a Tg mais próxima do material não confinado.

A partir disto é possível explicar o porque da curva de Tg dos polímeros confinados serem tão suaves frente as Tgs definidas na literatura. A curva em S da transição vítrea mostra uma alteração na capacidade calorífica do polímero no estado vítreo e não vítreo. Essa alteração se deve a movimentação de partes do polímero, pois a transmissão do calor depende da forma como estão organizadas as cadeias poliméricas, ou pela definição de ZHIZHENKOV et al. (1976), transição

vítrea depende do balanço entre a energia térmica (kT) e a energia de interação (intra e intermolecular). Na Figura 52 estão os valores de variação da C_p do polímeros confinado e após extração com acetona de dentro dos diferentes materiais mesoporosos KIT-6.

Figura 52 – Curvas de calorimetria diferencial de varredura de polímeros produzidos em silicatos mesoporosos e extraídos com acetona.

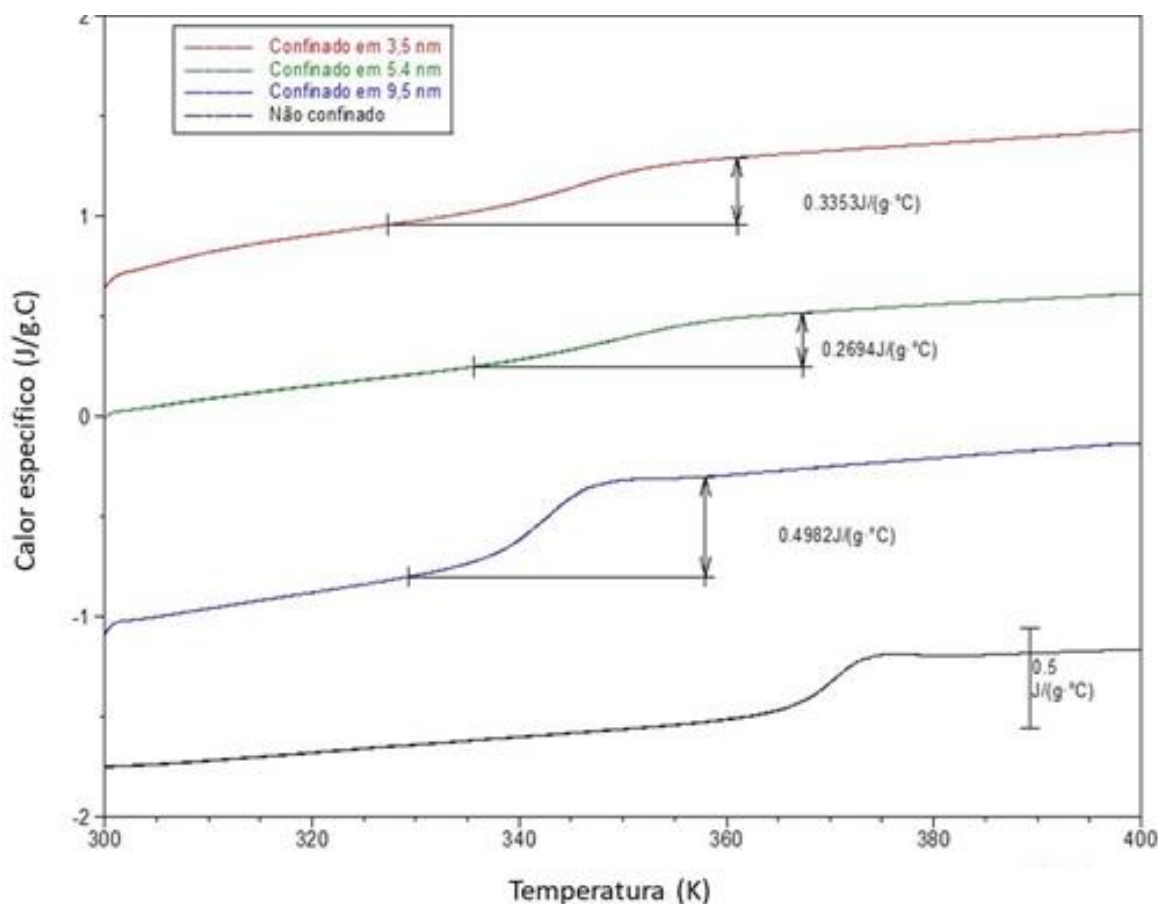


Fonte: Elaborado pelo autor

As variações de ΔC_p dos polímeros extraídos e dos polímeros produzidos sem qualquer tipo de confinamento ficaram entre os valores de 0,24 e 0,30 J/g.K. Tais valores são compatíveis com os valores encontrados na literatura para poliestirenos (CHUA et al., 2014; COWIE; TOPOROWSKI, 1968a; FOX; FLORY, 2018a; MATHLOUTHI et al., 2017; WEI et al., 2017). Os valores de variação de ΔC_p dos polímeros extraídos foram levemente menores do que os valores do polímeros produzido em massa e não confinado.

Embora os valores de ΔC_p sejam próximos para todas as amostras, observa-se que o tempo para chegar a essa variação aumenta ligeiramente principalmente para os polímeros extraídos das cavidades com 9,5 nm de diâmetro. Ou seja, a velocidade de relaxamento das cadeias é menor para os polímeros extraídos das cavidades de 9,5 nm. Este mesmo fenômeno é mais acentuado quando analisa-se os dados de variação de ΔC_p para os polímeros ainda confinados (Figura 53).

Figura 53 – Curvas de calorimetria diferencial de varredura de polímeros confinados em silicatos mesoporosos.



Fonte: Elaborado pelo autor

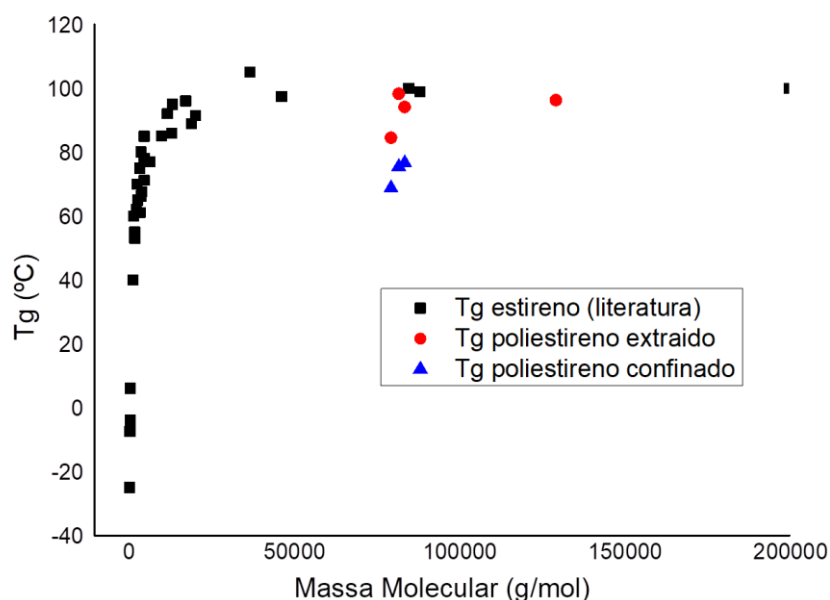
A faixa onde ocorre a variação de C_p é muito maior para as amostras confinadas do que para o polímero não confinado. Neste caso, todos os polímeros confinados independente do diâmetro do poro apresentaram um maior tempo de transição no fenômeno de transição vítrea. Além disso, os valores de ΔC_p foram significativamente maiores para os polímeros confinados. Portanto, o confinamento aumenta ligeiramente o ΔC_p , retarda o processo de transição da temperatura de

transição vítrea e a diminui. Sendo assim conclui-se que o confinamento nas estruturas mesoporosas geram polímeros com propriedades diferentes dos polímeros sintetizados em massa. Parte destas propriedades são perdidas quando se extrai o polímero da cavidade.

5.5.4 Correlação entre o resultados das temperaturas de transição vítreas e a massa molar do polímero

Combinando-se os resultados da temperatura de transição vítrea obtidas via DSC com a massa molar dos polímeros pode-se observar o efeito do confinamento de forma mais clara. Na Figura 54 encontram-se as Tgs de diferentes massas molares de poliestireno obtidos da literatura (MUNDRA et al., 2007) e os valores de massas moleculares dos polímeros extraídos e dos polímeros confinados.

Figura 54 – Curvas de calorimetria diferencial de varredura de polímeros produzidos em silicatos mesoporosos.



Fonte: Elaborado pelo autor

O polímero não confinado apresentou uma Tg semelhante aos dados da literatura (CHUA et al., 2014; COWIE; TOPOROWSKI, 1968a; FOX; FLORY, 2018a;

MATHLOUTHI et al., 2017; WEI et al., 2017). Os polímeros extraídos apresentaram valores de Tg em relação a massa molar próxima ao limite máximo da Tg de poliestireno e portanto adequada para a massa molar do polímero. A exceção foi a amostra confinada em 9,5 nm que apresentou uma Tg conforme a análise de DSC em 83°C, mas sua massa molar é de 80000 g/mol, portanto uma Tg muito abaixo do esperado. Esta Tg corresponderia a um poliestireno de massa molar entre 10000-14000 g/mol.

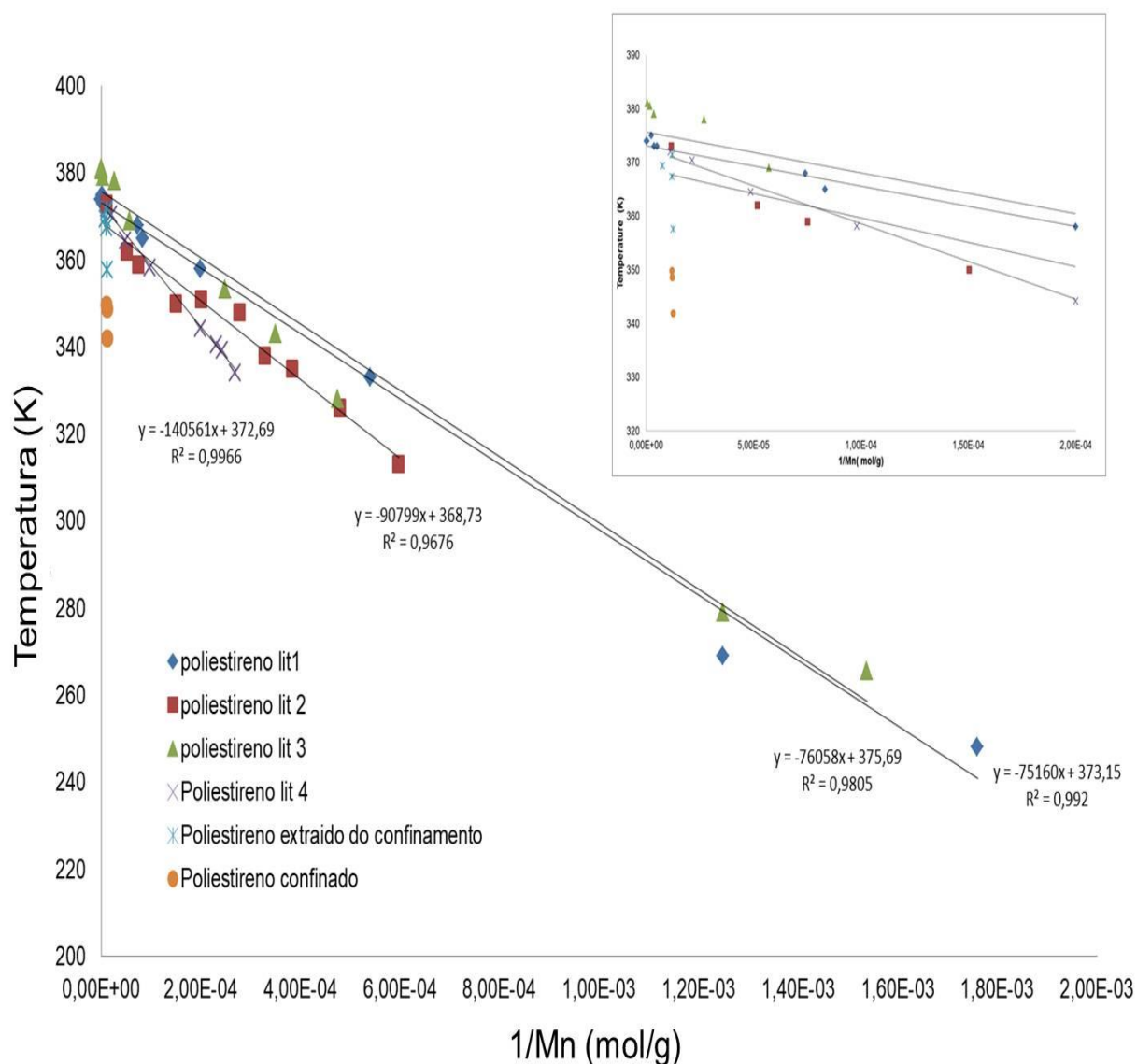
O efeito do nanoconfinamento é muito acentuado quando analisa-se os polímeros ainda confinados nos materiais mesoporosos. As temperaturas de transição vítrea dos polímeros confinados foram 72,4; 76,6 e 68,8 °C respectivamente para os mesoporos de diâmetro de 3,5; 5,4 e 9,5 nm. As massas molares são todas próximas a 80000 g/mol, entretanto estas temperaturas de transição vítrea correspondem a polímeros de massas molares entre 3000-5000 g/mol. Portanto o polímero confinado tem uma Tg igual a um polímero de 16 a 26 vezes menor.

Uma outra forma de evidenciar o efeito do confinamento é através do gráfico Fox-Flory que relaciona a dependência da Massa molar (M_n) com os valores de transição vítrea (Tg). Na Figura 55 estão apresentados os valores da equação de Fox-Flory com o respectivo valor de K.

Observa-se uma correlação linear das temperaturas de transição vítrea com o inverso da massa molar para os poliestirenos. Os coeficientes lineares e angulares da equações das retas representam respectivamente, a temperatura de Tg máxima e o coeficiente K. Para as Tgs máximas o valor fica em torno de 372 K, enquanto os valores de K variam bastante entre 75000 e 140000. Estes valores podem variar com o tipo de catalisador e velocidade de reação.

Normalmente a curva de Fox –Flory é feita com várias massas molares, porém não foi possível realizar o experimento com várias massas molares para o mesmo tamanho de poro. Entretanto mesmo usando-se apenas um ponto observa-se que os valores da correlação das Tgs com o inverso da massa molar dos polímeros confinados são completamente dispares em relação ao esperado.

Figura 55 – Correlação do inverso da massa molar com as Tgs encontradas para os poliestirenos obtidos na literatura e obtidos sob confinamento. Na imagem inserida encontra-se a ampliação da faixa de massa molar onde se encontra os poliestirenos deste trabalho.



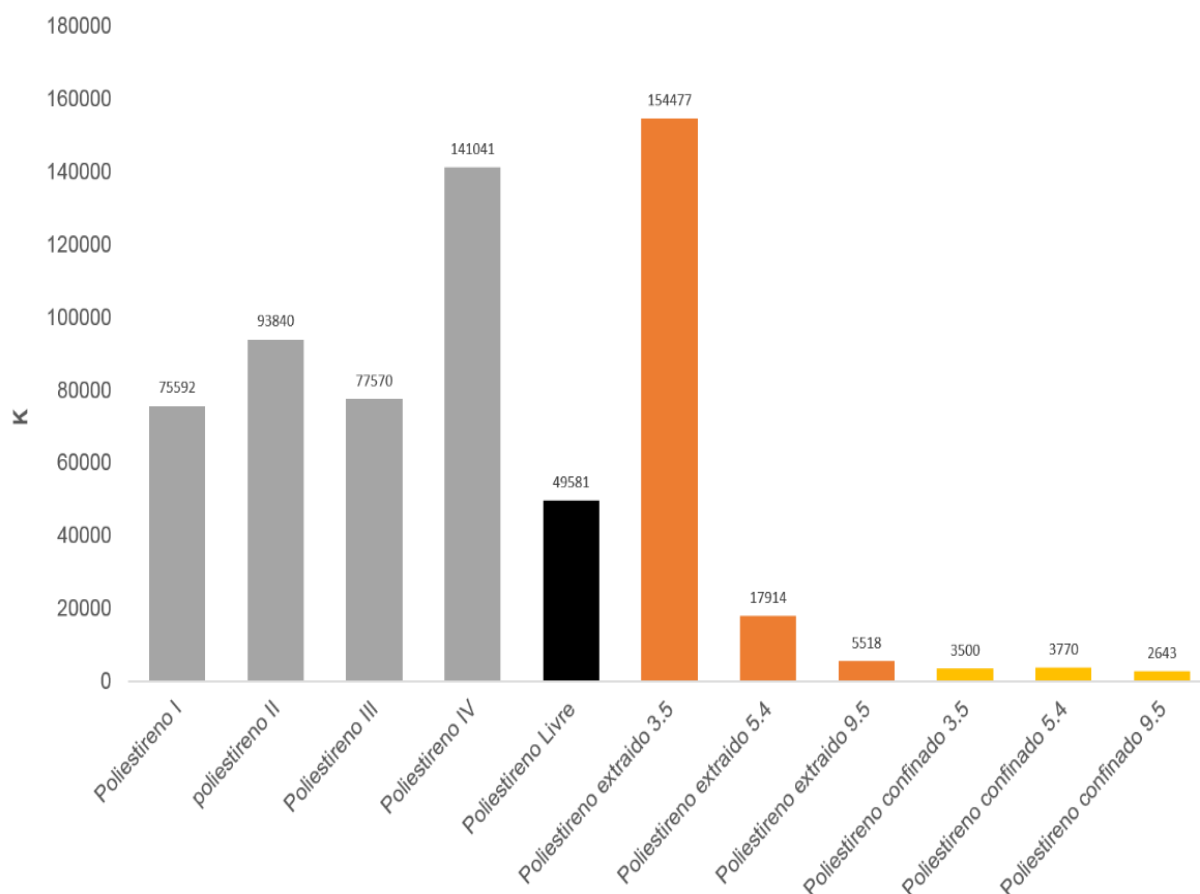
Fonte: Elaborado pelo autor

Essa alteração não pode ser explicada pelo iniciador utilizado ou mesmo pelo procedimento de polimerização empregado pois o polímero produzido em meio não confinado teve um comportamento condizente com a literatura.

Para efeitos de comparação e assumindo que a temperatura máxima para a transição vítrea é de 372 K para o polímero confinado e não confinado (valor assumido na literatura para T_g de poliestireno), é possível estimar o valor de K para

os polímeros confinados e extraídos e compará-los com os valores de diversos polímeros da literatura (Figura 56).

Figura 56 – Valores de K dos poliestirenos obtidos neste trabalho em comparação aos dados obtidos na literatura. Os dados da literatura estão em cinza; o polímero livre está em preto; os polímeros extraídos em laranja e os confinados em amarelo.



Fonte: Elaborado pelo autor

Os valores obtidos para K para o poliestireno variam bastante entre valores de 29900 e 200000 devido a massa molar, tipo de reação de polimerização empregada, natureza do iniciador entre outros fatores conforme verificado nos dados da literatura (COWIE; TOPOROWSKI, 1968b; PEZZIN; ZILIO-GRANDI; SANMARTIN, 1970a; RIZOS; NGAI, 1998). Este valor de K é um parâmetro empírico característico de cada polímero sendo interpretado de diferentes formas e de diversas características físico – químicas.

No clássico estudo de Fox e Flory (FOX; FLORY, 1950, 2018b) entende-se que a dependência da T_g com a massa molar do polímero se baseia nas alterações na densidade média com o aumento da concentração de grupos de final da cadeia. Os autores afirmam que a presença de grupos terminais “diminui a densidade da estrutura configuracional em proporção ao inverso M_n ”.

Existem várias abordagens para interpretar o parâmetro K (COWIE; TOPOROWSKI, 1968b; PEZZIN; ZILIO-GRANDI; SANMARTIN, 1970a; RIZOS; NGAI, 1998). Entre as principais correlações estão relacionar o valor de K com volume livre excedente o que permitiria as moléculas maior movimentação ((FOX; LOSHAEK, 2018; PEZZIN; ZILIO-GRANDI; SANMARTIN, 1970b; RIZOS; NGAI, 1998). Outra abordagem é a que estabelece a relação de K e rigidez da cadeia polimérica como as teorias de Somcynsky e Patterson (SOMCYNSKY; PATTERSON, 2018) e o trabalho de Gibbs e Dimarzio ((ADAM; GIBBS, 1965; COWIE; TOPOROWSKI, 1968b; GIBBS; DIMARZIO, 1958; NGAI; RENDELL; PLAZEK, 1991; PEZZIN; ZILIO-GRANDI; SANMARTIN, 1970a). De um modo geral estes trabalhos estabelecem que a relação M_w e a T_g é fraca e, portanto, o valor de K é pequeno para polímeros altamente flexíveis, como o polidimetilsiloxano (PDMS), enquanto um polímero mais rígido, como o PS, exibe um dependência de M_w mais forte de T_g e maior valor de K (DING, 2007; HINTERMEYER et al., 2008; LAN; TORKELSON, 2016; ROLAND; NAGI, 1996).

Na Figura 56 verifica-se que os valores de K para os polímeros extraídos e principalmente para os polímeros confinados são muito baixos neste último caso os valores de K ficam menores que 4000. Então sugere-se que o valor de K das amostras confinadas são associados com uma contribuição da baixa massa molar associada a uma organização menos rígida das cadeias poliméricas dentro do sistema de nanoconfinamento. Mas deve-se ter uma relação crítica a esse valor, embora os valores sejam muito baixos, eles podem estar subestimados pela consideração que a T_g do poliestireno seja em $\sim 100^\circ\text{C}$, o T_g no confinamento pode ser bem abaixo disso e esse valor foi assumido somente pela impossibilidade deste trabalho obter um valor específico de T_g para sistemas confinados. De qualquer forma ainda que o valor de T_g seja menor para sistemas nanoconfinados isso não invalida a conclusão que as cadeias poliméricas provavelmente não fiquem tão rígidas no confinamento.

Outro ponto importante é que não se pode obter variação significativa entre os valores de K obtidos nos diferentes tamanhos de poro. Isso significa que pode existir um diâmetro crítico de confinamento que influencia no valor de K, mas este não varia de forma significativa com um menor diâmetro de poro.

5.5.5 Difração de raios X

Os difratogramas de raios X das amostras do polímero livre e dos polímeros extraídos das estruturas mesoporosas estão na Figura 57. O polímero produzido sem confinamento apresentou o tradicional difratograma com dois halos amorfos em $2\theta = 9,9^\circ$ e $2\theta = 19,5^\circ$.

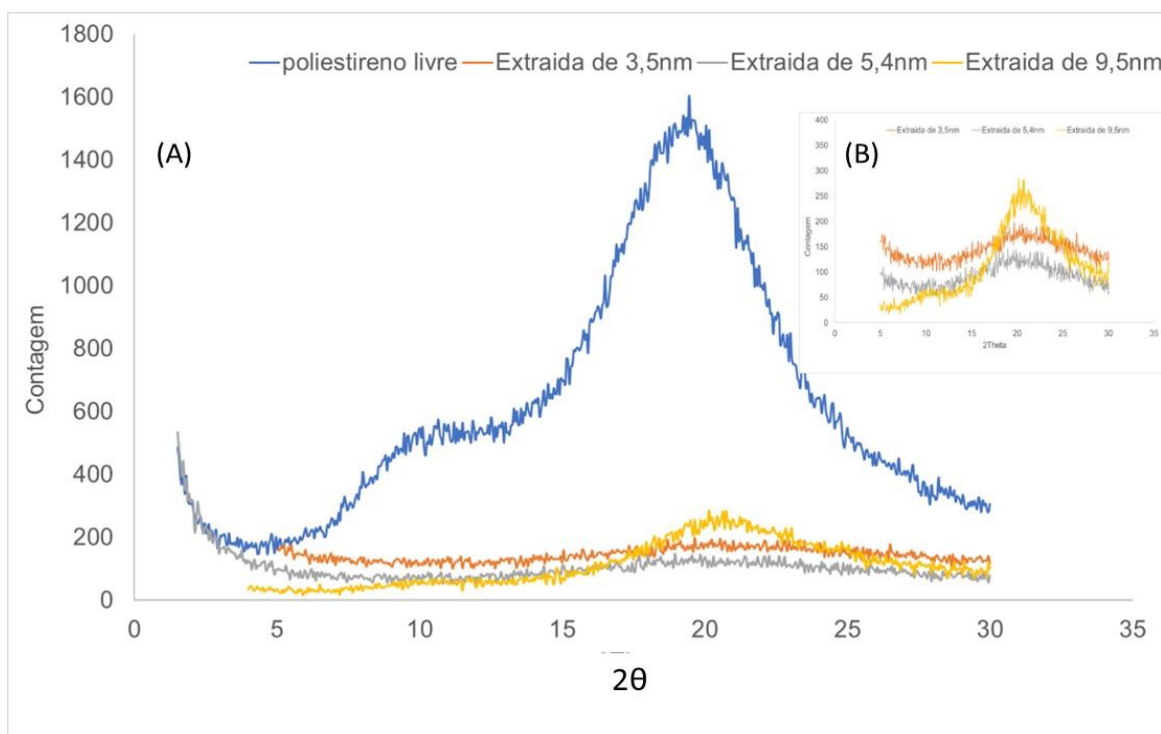
O pico de difração principal perto de $2\theta = 20^\circ$ corresponde a correlações entre os grupos fenila ligados às moléculas vizinhas. A presença de um pico de difração significativamente diferente indica que para o poliestireno amorfo o grau de empacotamento dos grupos fenila pode ser diferente. Por outro lado um sinal mais estreito corresponde a um maior número de camadas empilhadas dos grupos fenila.

O pequeno pico de difração perto de $2\theta = 10^\circ$ pode ser correlacionado com as distâncias entre cadeias. Um valor de difração diferente para este pico indica que a distância entre cadeias foi alterada significativamente.

Os picos de difração dos polímeros confinados foram muito menos intensos em relação ao polímero não confinado, não havendo diferença significativa entre os perfis do polímero extraído de Kit – 6 com diâmetros de poros de 3,5nm e 5,4 nm (Figura 57-A). Por isso o sinal foi amplificado (Figura 57-B) para permitir uma visualização dos halos amorfos. Os dois sinais em $10,0^\circ$ e $20,6^\circ$ foram observados, porém estão alargados e, muito menos intensos, o que torna difícil estabelecer os valores máximos.

Este fenômeno aparentemente pode ter sido causado pelo menor empilhamento das cadeias, formando-se conjuntos tão pequenos, que a difração tem pouca intensidade. Este problema pode ter sido causado pelo processo de extração, que desmontou ainda mais a pouca organização que algumas cadeias tinham.

Figura 57 – Difratomogramas de Raios X do Poliestireno não confinado e dos polímeros extraídos de amostras de Kit – 6 com diâmetros de poros de 3,5, 5,4 e 9,5 nm. (A) Faixa de $2\theta = 2$ a 30° ; (B) ampliação da exata de contagem.

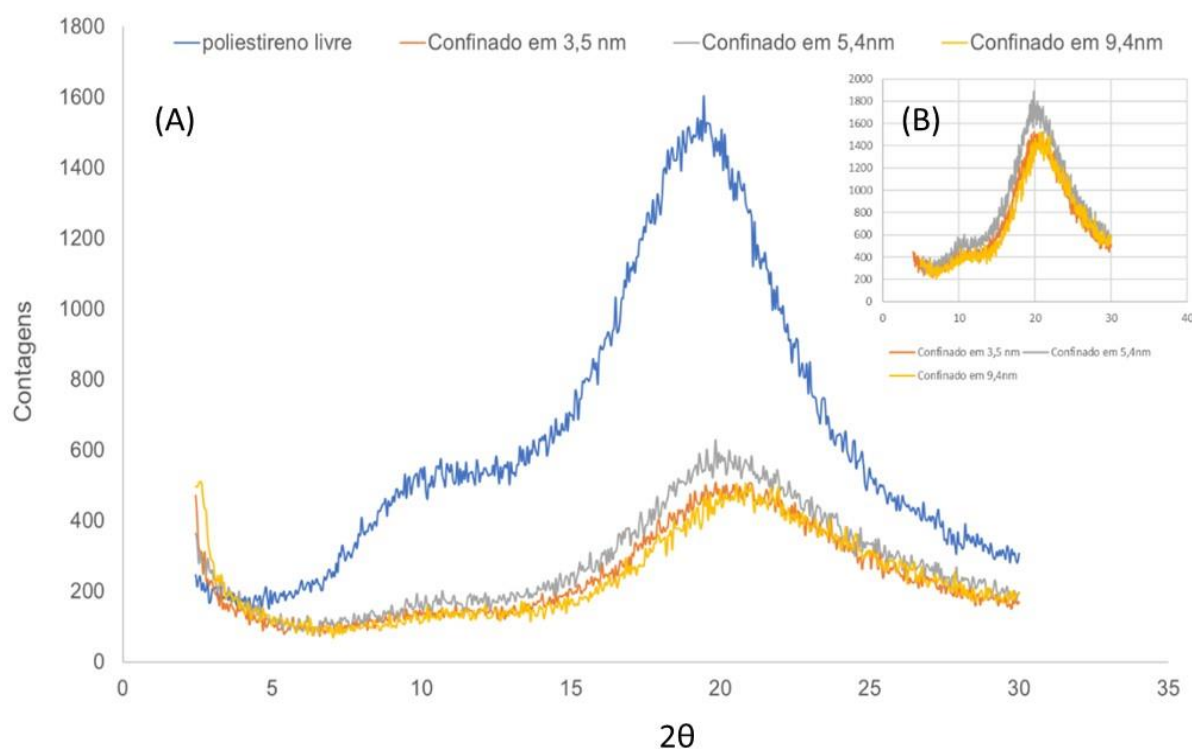


Fonte: Elaborado pelo autor

Na Figura 58 encontram-se os difratogramas de raios X dos polímeros confinados. Observa-se imediatamente que as intensidades dos sinais são bem maiores e que são identificáveis os pontos máximos dos dois halos amorfos (Figura 58 -B).

Os diagramas mostram uma redução de intensidade para as mesmas condições de análise e um pequeno desvio dos máximos dos halos amorfos para as amostras confinadas. Apesar de pequenos desvios do valor dessas alterações podem fornecer importantes informações sobre a natureza dos efeitos do confinamento como o espaçamento médio entre as cadeias.

Figura 58 – Difração de Raios X do Poliestireno não confinado e dos polímeros confinados nos mesoporos de diâmetro de 3,5; 5,4 e 9,5nm. (A) Faixa de $2\theta = 2$ a 30° ; (B) ampliação da exata de contagem.



Fonte: Elaborado pelo autor

O espaçamento médio entre as cadeias poliméricas pode ser calculado usando o ponto máximo do primeiro halo amorfo (9.9°) na equação $\langle R \rangle = \frac{5}{8} \left(\frac{\lambda}{\sin \theta} \right)$, (HALASA et al., 2018) onde: $\langle R \rangle$ é o espaçamento médio entre as cadeias; λ é o comprimento de onda usada na difração (1,5418); e θ é o ângulo do ponto máximo do halo amorfo. Na Tabela 9 estão contidas os valores de espaçamento médio entre as cadeias das diferentes amostras.

Tabela 9 - Espaçamento médio entre as cadeias poliméricas das amostras de poliestireno estudadas nesta tese.

Amostra	Ângulo do halo amorfo	Espaçamento médio entre as cadeias (nm)
Polímero não confinado	9,9	1,11
Confinado em 3.5 nm	10,2	1,08
Confinado em 5.4 nm	10,7	1,03
Confinado em 9.5 nm	10,2	1,08
Extraído em 9.5 nm	11,0	1,00
Valor de $K\alpha = 0,1542\text{nm}$		

Fonte: Elaborado pelo autor

Os valores de espaçamento médio foram todos próximos, com uma pequena tendência a redução desta distância para os sistemas confinados porém sem uma relação linear com o diâmetro dos poros do confinamento. A amostra que apresentou a maior redução da distância entre as cadeias poliméricas foi a extraída da Kit – 6 com poros de 9,5 nm. As amostras extraídas dos poros menores não apresentaram um máximo evidente.

Esta análise embora forneça tendências tem que ser considerada com cuidado, pois a difração de raios X analisa apenas a superfície da amostra, e evidentemente a maior parte da amostra confinada não fica exposta para a análise por difração de raios X. Talvez seja esta a razão da maior diferença ser vista justamente na amostra extraída dos poros de 9,5 nm, já que ela está exposta e como visto na análise do valor de K Fox-Flory e na análise de DSC é a que apresenta um comportamento diferenciado mesmo após a extração. Portanto, este resultado contribui para a conclusão das análises de DSC, que mostraram ser possível extrair os polímeros de dentro dos poros de 9,5 nm conservando-se algumas de suas propriedades.

Os valores da distância entre os anéis aromáticos pode ser determinada usando-se o ponto máximo do segundo halo amorfo, e aplicando-se a equação de Bragg ($n\lambda = 2d \sin \theta$). Estes valores podem fornecer a tendência do comportamento das amostras mas estão limitados a pouca exposição do material confinado. A Tabela 10 apresenta os valores das distâncias calculadas entre os anéis aromáticos das amostras de poliestireno.

Tabela 10 - Distâncias entre os anéis aromáticos obtidas por difração de raios X

Amostra	Ângulo do halo amorfo	Distância dos anéis aromáticos (nm)
Polímero não confinado	19,35	0,46
Confinado em 3.5 nm	20,45	0,43
Confinado em 5.4 nm	19,85	0,45
Confinado em 9.5 nm	20,65	0,43
Extraído em 9.5 nm	20,65	0,43
Valor de $K\alpha = 0,1542\text{nm}$		

Fonte: Elaborado pelo autor

Tem-se uma pequena diferença entre as amostras confinadas e o polímero não confinado, com uma tendência das distâncias entre os átomos aromáticos serem menores. Este resultado é interessante pois mesmo que a distância seja pequena (0,03 nm), se multiplicar pelo número de 800 unidades de estireno isso equivalerá a 24 nm, mais de duas vezes o tamanho do mesoporo de maior tamanho.

O resultado da difração de raios X sugere que o espaço entre as cadeias poliméricas diminui no confinamento, da mesma forma que a distância entre os anéis aromáticos também é reduzida. As menores distâncias indicadas pela difração de raios X sugerem a presença de uma organização molecular mais restrita e com maior tensão. Este fato explica porque as transições vítreas do polímero confinado apresentaram uma ΔC_p bem maior do que para a amostra não confinada, e maior do que os polímeros extraídos. A velocidade mais lenta de ocorrência da transição vítrea também pode ser explicada pelo menor espaço livre entre as cadeias.

Os valores de K da equação de Fox-Flory parecem, neste caso, não ser dependentes da M_w . Em outras palavras, para polímeros confinados a massa molar pouco tem relação com as temperatura de transição vítrea, sendo as condições de confinamento mais importantes neste caso.

Apesar do confinamento mostrar que influência muito nas propriedades do poliestireno, não foi possível estabelecer um comportamento linear de dependência das propriedades do polímero com os diâmetros dos poros.

Os polímeros extraídos perdem boa parte de suas propriedades devido provavelmente a solubilização em acetona. Apenas nos polímeros extraídos dos poros de 9,5 nm foi possível preservar alguma propriedade do confinamento. Isto mostra que se a produção de polímeros foi realizada por confinamento, seguido da extração com solvente é recomendável que se trabalhe com mesoporos maiores que 10 nm de diâmetro.

6 CONCLUSÕES

Foram produzidos materiais mesoporosos com as características da KIT-6 conforme os resultados de difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura e transmissão, área superficial, e ressonância magnética nuclear -RMN-MAS.

O sistema de tubos concêntricos utilizados para a análise por RMN de ^1H de líquido viabilizou a obtenção de informações de deslocamento químico e quantificação da tautomerização da acetilacetona. Os deslocamentos químicos dos sinais dos hidrogênios vinílico, proveniente da forma enol da acetilacetona e dos hidrogênios metilênicos se alteram significativamente de acordo com o diâmetro dos poros.

O equilíbrio tautomérico da acetilacetona se altera profundamente com o confinamento. Embora os valores de ΔG sejam pouco modificados, os valores de entalpia (ΔH) e principalmente de entropia (ΔS) foram muito dependentes dos diâmetros dos poros. A dependência do comportamento do equilíbrio tautomérico foi tão grande que poderia considerar cada mesoporo de diferentes diâmetros de poros como um solvente diferente. Este comportamento permite utilizar os mesoporos como potenciais sistemas de reação ou nanoreatores.

Para o sistema macromolecular de polimerização do estireno, o confinamento parece provocar organização molecular mais restrita e com maior tensão conforme a difração de raios X. Este resultado é corroborado pelo fato das transições vítreas do polímero confinado apresentarem uma ΔC_p bem maior que as moléculas não confinadas e maior do que os polímeros extraídos. As propriedades dos polímeros confinados parecem desaparecer após a extração com solvente. A única exceção é o polímero extraído de sistemas mesoporosos com tamanhos de poros de 9,5 nm de diâmetro, que conservou propriedades como T_g e distância entre cadeias poliméricas semelhantes ao do polímero confinado.

Este resultado sugere que para o caso do poliestireno, o uso de sistemas mesoporosos com poros maiores do que 10 nm são mais promissores. Não houve evidência de dependência entre as propriedades dos polímeros e os diâmetros dos

poros, embora todos os polímeros produzidos sob confinamento tenham apresentado propriedades diferentes do polímero não confinado.

Aparentemente a temperatura de transição vítrea dos polímeros confinados passa a não ter uma dependência direta com a massa molar do polímero mas sim com as condições de confinamento. A velocidade mais lenta da transição vítrea também pode ser explicada pelo menor espaço livre entre as cadeias causada pelo confinamento.

7 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

- Os resultados mostraram que a constante tautomérica é alterada pelo uso de sistemas confinados. É provável que outros sistemas também o sejam, portanto uma sugestão é o estudo da constante de acidez de compostos orgânicos em sistemas confinados, seja através de RMN, infravermelho ou mesmo ultravioleta.
- Realizar o estudo cinético das reações de polimerização em meio confinado usando-se a RMN de sólidos e líquidos, além evidentemente de um estudo usando-se a calorimetria diferencial de verredura.
- Produzir dois novos tipos de compósitos: um onde o polímero tem grande interação com a matriz inorgânica da mesma forma que nos nanocompósitos, mas esta partícula é micrométrica (com cavidades nanométricas e áreas superficiais grandes), e um segundo onde a partícula inorgânica é desgastada pelo ácido fluorídrico (etching), e onde o material resultante é uma partícula com organização de nanômetros feita de polímero.
- Estudar a síntese de polímeros no interior das cavidades nanoporosas e acompanhar as reações relacionando as distribuições de T_2 com a massa molecular crescente do polímero através da RMN de baixo campo.
- Avaliar mudanças na taticidade do polímero em condições de confinamento.
- Realizar ensaios mecânicos em polímeros feitos em espaços confinados.
- Analisar os efeitos de outros iniciadores ou polímeros em reações com espaço confinado.

REFERÊNCIAS

ADAM, G.; GIBBS, J. H. On the Temperature Dependence of Cooperative Relaxation Properties in Glass-Forming Liquids. **The Journal of Chemical Physics**, [S. l.], v. 43, n. 1, p. 139–146, 1965. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.1696442>>. Acesso em: 8 out. 2018.

AKSNES, D. W. ; FORLAND, K.; KIMTYS, L.; STOCKER, M. Pore-size determination of mesoporous materials by ¹H NMR spectroscopy. **Applied Magnetic Resonance**, [S. l.], v. 20, n. 4, p. 507–517, 2001. Disponível em https://www.researchgate.net/publication/245039438_Pore-size_determination_of_mesoporous_materials_by_1_H_NMR_spectroscopy. Acesso em: 18 de out. 2018.

ALAHMADI, S. M.; MOHAMAD, S.; MAAH, M. J. Synthesis and characterization of mesoporous silica functionalized with calix[4]arene derivatives. **International journal of molecular sciences**, [S. l.], v. 13, n. 10, p. 13726–13736, 2012. Disponível em: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/23202977>. Acesso em: 18 de out. 2018.

ALFREDSSON, V.; KEUNG, M.; MONNIER, A.; STUCKY, G.; UNGER, K.; SCHILTH, F. High-resolution transmission electron microscopy of mesoporous MCM-41 type materials. **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, [S. l.], n. 8, p. 921–922, 1994. Disponível em: <https://apps.dtic.mil/dtic/tr/fulltext/u2/a271271.pdf>. Acesso em: 5 de out. 2018.

ALKORTA, I.; GOYA, P.; ELGUERO, J.; SINGH, S. P. A simple approach to the tautomerism of aromatic heterocycles. **National Academy Science letters**, [S. l.], v. 30, n. 5/6, p. 139, 2007. Disponível em https://www.researchgate.net/publication/289416822_A_simple_approach_to_the_tautomerism_of_aromatic_heterocycles. Acesso em: 18 de dez. 2017.

ALMAR, L. ; COLLDEFORNIS, B.; YEDRA, L.; ESTRADÉ, S.; PEIRÓ, F.; MORATA, A.; ANDREU, T.; TARANCÓN, A. High-temperature long-term stable ordered mesoporous Ni–CGO as an anode for solid oxide fuel cells. **Journal of Materials Chemistry A**, [S. l.], v. 1, n. 14, p. 4531–4538, 2013. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1039/C3TA10439G>. Acesso em: 18 de jan. 2018.

ALONSO, B.; MARICHAL, C. Solid-state NMR studies of micelle-templated mesoporous solids. **Chemical Society Reviews**, [S. l.], v. 42, n. 9, p. 3808–3820, 2013. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2013/cs/c2cs35368g#!divAbstract>. Acesso em: 18 de jan. 2018.

ALOTHMAN, A. Z. A Review: Fundamental Aspects of Silicate Mesoporous Materials, **Materials**, 2012. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1996-1944/5/12/2874>. Acesso em: 10 de fev. 2018.

ANGOT, S.; MURTHY, K. S.; TATON, D.; GNANOU, Y. Atom transfer radical polymerization of styrene using a novel octafunctional initiator: synthesis of well-defined polystyrene stars. **Macromolecules**, [S. l.], v. 31, n. 21, p. 7218–7225, 1998. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ma980712y>. Acesso em: 10 de fev. 2018.

BARRETT, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. **Journal of the American Chemical Society**, [S. l.], v. 73, n. 1, p. 373–380, 1951. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ja01145a126>. Acesso em: 10 de fev. 2018.

BARRON, P. F.; FROST, R. L.; SKJEMSTAD, J. O. ²⁹Si Spin–lattice relaxation in aluminosilicates. **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, [S. l.], n. 10, p. 581–583, 1983. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1039/C39830000581>. Acesso em: 10 de fev. 2018.

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.; HIGGINS, J. B.; SCHLENKER, J. L. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. **Journal of the American Chemical Society**, [S. l.], v. 114, n. 27, p. 10834–10843, 1992. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ja00053a020>. Acesso em: 20 de fev. 2018.

BEN SHIR, I.; KABABYA, S.; SCHMIDT, A. Binding Specificity of Amino Acids to Amorphous Silica Surfaces: Solid-State NMR of Glycine on SBA-15. **The Journal of Physical Chemistry C**, [S. l.], v. 116, n. 17, p. 9691–9702, 2012. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1021/jp302431t>. Acesso em: 05 de mar. 2018.

BORGIA, G. C.; BROWN, R. J. S.; FANTAZZINI, P. Uniform-Penalty Inversion of Multiexponential Decay Data. **Journal of Magnetic Resonance**, [S. l.], v. 132, n. 1, p. 65–77, 1998. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1090780798913878>. Acesso em: 25 de fev. 2018.

BORGOO, A.; TOZER, D. J.; GEERLINGS, P.; DE PROFT, F. Influence of confinement on atomic and molecular reactivity indicators in DFT. **Physical Chemistry Chemical Physics**, [S. l.], v. 10, n. 10, p. 1406–1410, 2008. Disponível em: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/18309396>. Acesso em: 25 de mar. 2018.

BORGOO, A.; TOZER, D. J.; GEERLINGS, P.; DE PROFT, F. Confinement effects on excitation energies and regioselectivity as probed by the Fukui function and the molecular electrostatic potential. **Physical Chemistry Chemical Physics**, [S. l.], v. 11, n. 16, p. 2862–2868, 2009. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/Content/ArticleLanding/2009/CP/b820114e#!divAbstract>. Acesso em: 25 de mar. 2018.

BROWNSTEIN, K. R.; TARR, C. E. Importance of classical diffusion in NMR studies of water in biological cells. **Physical Review A**, [S. l.], v. 19, n. 6, p. 2446–2453, 1979. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.19.2446>. Acesso em: 25 de mar. 2018.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **Journal of the American Chemical Society**, [S. l.], v. 60, n. 2, p. 309–319, 1938. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ja01269a023>. Acesso em: 25 de março de 2018.

CARRASQUILLA, C.; KAPTEYN, E.; LI, Y. Sol–Gel-Derived Biohybrid Materials Incorporating Long-Chain DNA Aptamers. **Angewandte Chemie International Edition**, [S. l.], v. 56, n. 36, p. 10686–10690, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/anie.201702859>. Acesso em: 25 de abr. 2018.

CHEN, C.-Y.; XIAO, S.-Q.; DAVIS, M. E. Studies on ordered mesoporous materials III. Comparison of MCM-41 to mesoporous materials derived from kanemite. **Microporous Materials**, [S. l.], v. 4, n. 1, p. 1–20, 1995. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0927651394000779> Acesso em: 25 de mar. 2018.

CHEN, K.; WILKIE, C. A.; VYAZOVKIN, S. Nanoconfinement Revealed in Degradation and Relaxation Studies of Two Structurally Different Polystyrene–Clay Systems. **The Journal of Physical Chemistry B**, [S. l.], v. 111, n. 44, p. 12685–12692, 2007. Disponível em <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp0759168>. Acesso em: 15 de nov. 2018.

CHENITE, A.; LE PAGE, Y.; SAYARI, A. Direct TEM Imaging of Tubules in Calcined MCM-41 Type Mesoporous Materials. **Chemistry of Materials**, [S. l.], v. 7, n. 5, p. 1015–1019, 1995. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cm00053a031>. Acesso em: 15 de set. 2018.

CHUA, Y. Z.; SCHULZ, G.; SHOIFET, E.; HUTH, H.; ZORN, R.; SCMELZER, J. W. P.; SCHICK, C. Glass transition cooperativity from broad band heat capacity spectroscopy. **Colloid and Polymer Science**, [S. l.], v. 292, n. 8, p. 1893–1904, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s00396-014-3280-2>. Acesso em: 01 de set. 2018.

CIESLA, U.; SCHÜTH, F. Ordered mesoporous materials. **Microporous and Mesoporous Materials**, [S. l.], v. 27, n. 2, p. 131–149, 1999. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1387181198002492>. Acesso em: 01 de out. de 2018.

CLARAMUNT, R. M.; LÓPEZ, C.; MARÍA, D. S.; ELGUERO, J. The use of NMR spectroscopy to study tautomerism. **Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy**, [S. l.], v. 49, n. 3–4, p. 169–206, 2006. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/229746606_The_Use_of_NMR_Spectroscopy_to_Study_Tautomerism. Acesso em: 01 de nov. 2018.

CORMA, A. From Microporous to Mesoporous Molecular Sieve Materials and Their Use in Catalysis. **Chemical Reviews**, [S. l.], v. 97, n. 6, p. 2373–2420, 1997. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/cr960406n>. Acesso em: 05 de nov. de 2018.

COWIE, J. M. G.; TOPOROWSKI, P. M. The dependence of glass temperature on molecular weight for poly α -methyl styrene. **European Polymer Journal**, [S. l.], v. 4, n. 5, p. 621–625, 1968. a. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/256166346_The_dependence_of_glass_temperature_on_molecular_weight_for_poly_a-methyl_styrene. Acesso em: 01 de nov. de 2018.

COWIE, J. M. G.; TOPOROWSKI, P. M. The dependence of glass temperature on molecular weight for poly α -methyl styrene. **European Polymer Journal**, [S. l.], v. 4, n. 5, p. 621–625, 1968. b. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0014305768900608>. Acesso em: 08 de nov. de 2018.

CROSS, B. P.; SCHLEICH, T. Temperature dependence of the chemical shifts of commonly employed proton n.m.r. reference compounds. **Organic Magnetic Resonance**, [s. l.], v. 10, n. 1, p. 82–85, 1977. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1002/mrc.1270100121>. Acesso em: 08 de nov. 2018.

D'AGOSTINO, C.; MITCHELL, J.; MANTLE, M. D.; GLADDEN, L. F. Interpretation of NMR Relaxation as a Tool for Characterising the Adsorption Strength of Liquids inside Porous Materials. **Chemistry – A European Journal**, [S. l.], v. 20, n. 40, p. 13009–13015, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/chem.201403139>. Acesso em: 18 de nov. 2018.

DAI, W.; ZHENG, M.; ZHAO, Y.; LIAO, S.; JI, G.; CAO, J. Template Synthesis of Three-Dimensional Cubic Ordered Mesoporous Carbon With Tunable Pore Sizes. **Nanoscale Research Letters**, [S. l.], v. 5, n. 1, p. 103–107, 2010. Disponível em: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC2894178/>. Acesso em: 08 de nov. 2018.

DEPLA, A.; KIRSCHHOCK, C.; MARTENS, J. Sol-gel synthesis of micro- and mesoporous silica in strong mineral acid. **Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts**. [S.l.]: Elsevier, 2010. v. 175p. 801–804. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0167299110751648>. Acesso em: 09 de nov. 2018.

DING, Y.; NOVIKOV, V. N.; SOKOLOV, A. P. Why many polymers are so fragile. **Journal of Physics: Condensed Matter**, [S. l.], v. 19, n. 20, p. 205116, 2007. Disponível em: <http://stacks.iop.org/0953-8984/19/i=20/a=205116>. Acesso em: 10 de nov. 2018.

DIXIT, P. H.; PINJARI, R. V.; GEJJI, S. P. Electronic Structure and ¹H NMR Chemical Shifts in Host-Guest Complexes of Cucurbit[6]uril and sym-Tetramethyl Cucurbit[6]uril with Imidazole Derivatives. **The Journal of Physical Chemistry A**, [S. l.], v. 114, n. 40, p. 10906–10916, 2010. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp107289s>. Acesso em: 09 de nov. 2018.

EDLER, K. J.; WHITE, J. W. Further Improvements in the Long-Range Order of MCM-41 Materials. **Chemistry of Materials**, [S. l.], v. 9, n. 5, p. 1226–1233, 1997. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/cm9606033>. Acesso em: 19 de nov. 2018.

EVERETT, D. H.; KOOPAL, L. K. Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units Appendix II: Definitions. **Terminology and Symbols in Colloid and Surface Chemistry Part I, International Union of Pure and Applied Chemistry: Division of Physical Chemistry**, [S. l.], 2001. Disponível em: <https://www.elsevier.com/books/manual-of-symbols-and-terminology-for-physicochemical-quantities-and-units-appendix-ii/burwell/978-0-08-021360-6>. Acesso em: 09 de nov. 2018.

FERRERO, G. A.; SEVILLA, M.; FUERTES, A. B. Mesoporous carbons synthesized by direct carbonization of citrate salts for use as high-performance capacitors. **Carbon**, [S. l.], v. 88, p. 239–251, 2015. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622315002018>. Acesso em: 09 de nov. 2018.

FOLKENDT, M. M.; LOPEZ-WEISS, B. E.; CHAUVEL, J. Jr.; TRUE, N. S. Gas-phase proton NMR studies of keto-enol tautomerism of acetylacetone, methyl acetoacetate, and ethyl acetoacetate. **The Journal of Physical Chemistry**, [S. l.], v. 89, n. 15, p. 3347–3352, 1985. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/231405452_Gas-phase_1H_NMR_studies_of_keto-enol_tautomerism_of_acetylacetone_methyl_acetoacetate_and_ethyl_acetoacetate Acesso em: 09 de out. 2018.

FORSE, A. C.; GRIFFIN, J. M.; PRESSE, V.; GOGOTSI, Y.; GREY, C. P. Ring Current Effects: Factors Affecting the NMR Chemical Shift of Molecules Adsorbed on Porous Carbons. **The Journal of Physical Chemistry C**, [S. l.], v. 118, n. 14, p. 7508–7514, 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1021/jp502387x>. Acesso em: 09 de out. 2018.

FOX, T. G.; LOSHAEK, S. Influence of molecular weight and degree of crosslinking on the specific volume and glass temperature of polymers. **Journal of Polymer Science**, [S. l.], v. 15, n. 80, p. 371–390, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/pol.1955.120158006>. Acesso em: 09 de out. 2018.

FOX, T. G.; FLORY, P. J. Second-Order Transition Temperatures and Related Properties of Polystyrene. I. Influence of Molecular Weight. **Journal of Applied Physics**, [S. l.], v. 21, n. 6, p. 581–591, 1950. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.1699711>. Acesso em: 19 de out. 2018.

FOX, T. G.; FLORY, P. J. The glass temperature and related properties of polystyrene. Influence of molecular weight. **Journal of Polymer Science**, [S. l.], v. 14, n. 75, p. 315–319, 2018. a. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/pol.1954.120147514>. Acesso em: 19 de out. 2018.

GEORGES, M. K.; VEREGIN, R.; KAZMAIER, P.; SABAN, M. Narrow polydispersity polystyrene by a free-radical polymerization process-rate enhancement. **Macromolecules**, [S. l.], v. 27, n. 24, p. 7228–7229, 1994. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/231686667_Narrow_Polydispersity_Polystyrene_by_a_Free-Radical_Polymerization_Process-Rate_Enhancement. Acesso em: 15 de out. 2018

GÉRARDIN, C.; REBOUL, J.; BONNE, M.; LEBEAU, B. Ecodesign of ordered mesoporous silica materials. **Chemical Society Reviews**, [S. l.], v. 42, n. 9, p. 4217–4255, 2013. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2013/cs/c3cs35451b#!divAbstract>. Acesso em: 07 de nov. 2018.

GIBBS, J. H.; DIMARZIO, E. A. Nature of the Glass Transition and the Glassy State. **The Journal of Chemical Physics**, [S. l.], v. 28, n. 3, p. 373–383, 1958. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.1744141>. Acesso em: 07 de nov. 2018.

GIL, V. M. S.; GERALDES, C. F. G. C. **Ressonância magnética nuclear: fundamentos, métodos e aplicações**. [S.l.: S.n.].

GRÜNBERG, B.; EMMER, T.; GEDAT, E.; SHENDEROVICH, I.; FINDENEGG, G. H.; LIMBACH, H.-H.; BUNTKOWSKY, G. Hydrogen Bonding of Water Confined in Mesoporous Silica MCM-41 and SBA-15 Studied by ¹H Solid-State NMR. **Chemistry – A European Journal**, [S. l.], v. 10, n. 22, p. 5689–5696, 2004. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1002/chem.200400351>. Acesso em: 07 de nov. 2018.

HALASA, A. F.; WATHEN, G.D.; HSU, W. L.; MATRANA, B. A.; MASSIE, J. M. Relationship between interchain spacing of amorphous polymers and blend miscibility as determined by wide-angle X-ray scattering. **Journal of Applied Polymer Science**, [S. l.], v. 43, n. 1, p. 183–190, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/app.1991.070430115>. Acesso em: 07 de nov. 2018.

HANSEN, E. W.; COURIVAUD, F.; KARLSSONA, A.; KOLBOE, S.; STOCKERA, M. Effect of pore dimension and pore surface hydrophobicity on the diffusion of *n*-hexane confined in mesoporous MCM-41 probed by NMR—a preliminary investigation. **Microporous and Mesoporous Materials**, [S. l.], v. 22, n. 1, p. 309–320, 1998. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1387181198000705>. Acesso em: 07 de nov. 2018.

HINTERMEYER, J.; HERRMANN, A.; KAHLAU, R.; ROSSLER, E. Molecular Weight Dependence of Glassy Dynamics in Linear Polymers Revisited. **Macromolecules**, [S. l.], v. 41, n. 23, p. 9335–9344, 2008. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/215758522_Molecular_Weight_Dependence_of_Glassy_Dynamics_in_Linear_Polymers_Revisited. Acesso em: 07 de nov. 2018.

HUCK, W. T. S. Effects of nanoconfinement on the morphology and reactivity of organic materials. **Chemical Communications**, [S. I.], n. 33, p. 4143–4148, 2005. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/Content/ArticleLanding/2005/CC/b502849n#!divAbstract>. Acesso em: 07 de nov. 2018.

HWANG, Y. K.; CHANG, J-S.; UKKON, Y.; PARK, S. E. Microwave synthesis of cubic mesoporous silica SBA-16. **Microporous and Mesoporous Materials**, [S. I.], v. 68, n. 1, p. 21–27, 2004. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1387181103006966>. Acesso em: 07 de nov. 2018.

INAGAKI, S.; KAWAMURA, I.; SASAKI, Y.; YOSHIDA, K.; KUBOTA, Y.; NAITO, A. Drastic sensitivity enhancement in ^{29}Si MAS NMR of zeolites and mesoporous silica materials by paramagnetic doping of Cu^{2+} . **Physical Chemistry Chemical Physics**, [S. I.], v. 15, n. 32, p. 13523–13531, 2013. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2013/cp/c3cp51829a#!divAbstract>. Acesso em: 07 de nov. de 2018.

JAEGER, F.; SHCHEGOLIKHINA, A.; AS, H. VAN; SCHAUMANN, G. Proton NMR relaxometry as a useful tool to evaluate swelling processes in peat soils. **The Open Magnetic Resonance Journal**, [s. I.], v. 3, p. 27–45, 2010. Disponível em: <http://library.wur.nl/WebQuery/wurpubs/401082>. Acesso em: 07 de nov. 2018.

JARONIEC, M.; KRUK, M.; OLIVIER, J. P. Standard Nitrogen Adsorption Data for Characterization of Nanoporous Silicas. **Langmuir**, [S. I.], v. 15, n. 16, p. 5410–5413, 1999. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1021/la990136e>. Acesso em: 07 de nov. de 2018.

KACZMAREK-KEDZIERA, A. Confinement effect on p-nitroaniline electronic spectrum and electric properties. **The Journal of Physical Chemistry A**, [S. I.], v. 115, n. 20, p. 5210–5220, 2011. Disponível em: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/21534634>. Acesso em: 07 de nov. 2018.

KANEKO, K.; FUKUZAKI, N.; KAKEI, K.; OZEKI, S. Enhancement of nitric oxide dimerization by micropore fields of activated carbon fibers. **Langmuir**, [S. I.], v. 5, n. 4, p. 960–965, 1989. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/231671858_Enhancement_of_NO_dimerization_by_micropore_fields_of_activated_carbon_fibers. Acesso em: 10 de nov. 2018.

KHUSHALANI, D.; KUPERMAN, A.; COOMBS, N.; OZIN, G. A. Mixed Surfactant Assemblies in the Synthesis of Mesoporous Silicas. **Chemistry of Materials**, [S. l.], v. 8, n. 8, p. 2188–2193, 1996. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/231243267_Mixed_Surfactant_Assemblies_in_the_Synthesis_of_Mesoporous_Silicas. Acesso em: 10 de nov. 2018.

KIM, T.-W.; FREDDY, K.; BLAIN, P.; RYONG, R. MCM-48-like Large Mesoporous Silicas with Tailored Pore Structure: Facile Synthesis Domain in a Ternary Triblock Copolymer–Butanol–Water System. **Journal of the American Chemical Society**, [S. l.], v. 127, n. 20, p. 7601–7610, 2005. Disponível em: <https://pdfs.semanticscholar.org/6729/beddc65c161e0757157addde8d26248e8567.pdf>. Acesso em: 10 de nov. 2018.

KLEITZ, F. BÉRUBÉ, F.; GUILLET-NICOLAS, R.; YANG, C. M.; THOMMES, M. Probing Adsorption, Pore Condensation, and Hysteresis Behavior of Pure Fluids in Three-Dimensional Cubic Mesoporous KIT-6 Silica. **The Journal of Physical Chemistry C**, [S. l.], v. 114, n. 20, p. 9344–9355, 2010. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1021/jp909836v>. Acesso em: 12 de nov. 2018.

KLEITZ, F.; HEI CHOI, S.; RYOO, R. Cubic Ia3d large mesoporous silica: synthesis and replication to platinum nanowires, carbon nanorods and carbon nanotubes. **Chemical Communications**, [S. l.], n. 17, p. 2136–2137, 2003. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1039/B306504A>. Acesso em: 12 de nov. 2018.

KOBLENZ, T. S.; WASSENAAR, J.; REEK, J. N. H. Reactivity within a confined self-assembled nanospace. **Chemical Society Reviews**, [S. l.], v. 37, n. 2, p. 247–262, 2008. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1039/B614961H>. Acesso em: 12 de nov. 2018.

KRUG, J. Reaction kinetics in confined geometries: Lonely adatoms in space. **Physical Review E**, [S. l.], v. 67, n. 6, p. 65102, 2003. Disponível em: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/16241287>. Acesso em: 12 de nov. 2018.

KRUK, M.; JARONIEC, M.; SAYARI, A. Application of Large Pore MCM-41 Molecular Sieves To Improve Pore Size Analysis Using Nitrogen Adsorption Measurements. **Langmuir**, [S. l.], v. 13, n. 23, p. 6267–6273, 1997. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1021/la970776m>. Acesso em: 12 de nov. 2018.

KRUK, M.; CELER, E.B.; MATOS, J.; JARONIEC, M. Synthesis of FDU-1 Silica with Narrow Pore Size Distribution and Tailorable Pore Entrance Size in the Presence of Sodium Chloride. **The Journal of Physical Chemistry B**, [S. l.], v. 109, n. 9, p. 3838–3843, 2005. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/6935359_Synthesis_of_FDU-1_Silica_with_Narrow_Pore_Size_Distribution_and_Tailorable_Pore_Entrance_Size_in_the_Presence_of_Sodium_Chloride. Acesso em: 15 de nov. 2018.

KÜSGENS, P.; ROSE, M.; SENKOVSKA, I.; FRODE, H.; HENSCHER, A.; SIEGLE, S.; KASKEL, S. Characterization of metal-organic frameworks by water adsorption. **Microporous and Mesoporous Materials**, [S. l.], v. 120, n. 3, p. 325–330, 2009. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1387181108006100>. Acesso em: 15 de nov. 2018.

LAN, T.; TORKELSON, J. M. Fragility-Confinement Effects: Apparent Universality as a Function of Scaled Thickness in Films of Freely Deposited, Linear Polymer and Its Absence in Densely Grafted Brushes. **Macromolecules**, [S. l.], v. 49, n. 4, p. 1331–1343, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.5b02489>. Acesso em: 12 de nov. 2018.

LI, W.; LIU, J.; ZHAO, D. Mesoporous materials for energy conversion and storage devices. **Nature Reviews Materials**, [S. l.], v. 1, p. 16023, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2016.23>. Acesso em: 12 de nov. 2018

LI, Y.; SHI, J. Hollow-Structured Mesoporous Materials: Chemical Synthesis, Functionalization and Applications. **Advanced Materials**, [S. l.], v. 26, n. 20, p. 3176–3205, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/adma.201305319>. Acesso em: 15 de nov. 2018.

LOPEZ, E.; SIMON, S. L. Trimerization Reaction Kinetics and T_g Depression of Polycyanurate under Nanoconfinement. **Macromolecules**, [S. l.], 2015. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.macromol.5b00167>. Acesso em: 16 de nov. 2018.

LOWELL, Seymour et al. **Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size and density**. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2012. v. 16.

LU, A.; O'REILLY, R. K. Advances in nanoreactor technology using polymeric nanostructures. **Current opinion in biotechnology**, [S. l.], v. 24, n. 4, p. 639–645, 2013. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S095816691200208X>. Acesso em: 16 de nov. 2018.

LU, Y.; GANGULI, R.; DREWIEN, C. A.; ANDERSON, M. T.; BRINKER, J. C.; GONG, W.; GUO, Y.; SOYEZ, H.; DUNN, B.; HUANG, M. H.; ZINK, J. I. Continuous formation of supported cubic and hexagonal mesoporous films by sol–gel dip-coating. **Nature**, [S. l.], v. 389, p. 364, 1997. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1038/38699>. Acesso em: 16 de nov. 2018.

MANO, E. B.; MENDES, L. C. **Introdução a polímeros**. 2. ed. rev. ampl. São Paulo: Edgard Blücher, 1999. 191 p.

MARTENS, J. A.; JAMMAER, J.; BAJPE, S.; AERTS, A.; LORGOUILLOUX, Y.; KIRSCHHOCK, C. E. A. Simple synthesis recipes of porous materials. **Microporous and Mesoporous Materials**, [S. l.], v. 140, n. 1, p. 2–8, 2011. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1387181110003033>. Acesso em: 16 de nov. 2018

MARVIN, M. D.; LANG, R. J.; SIMMONS, D. S. Nanoconfinement effects on the fragility of glass formation of a model freestanding polymer film. **Soft Matter**, [S. l.], v. 10, n. 18, p. 3166–3170, 2014. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2014/sm/c3sm53160k/unauth#!divAbstract>. Acesso em: 16 de nov. 2018.

MATHLOUTHI, C.; HUGENELL, F.; DELPECH, F.; RHARBI, Y. Heat Capacity of Confined Polystyrene in Close-Packed Particles. **Macromolecules**, [S. l.], v. 50, n. 1, p. 472–481, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.6b02326>. Acesso em: 16 de nov. 2018.

MITCHELL, J.; CHANDRASEKERA, T. C.; JOHNS, M. L.; GLADDEN, L. F.; FORDHAM, E. J. Nuclear magnetic resonance relaxation and diffusion in the presence of internal gradients: The effect of magnetic field strength. **Physical Review E**, [S. l.], v. 81, n. 2, p. 26101, 2010. Disponível em: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.81.026101>. Acesso em: 16 de nov. 2018.

MUGRIDGE, J. S.; BERGMAN, R. G.; RAYMOND, K. N. ¹H NMR Chemical Shift Calculations as a Probe of Supramolecular Host–Guest Geometry. **Journal of the American Chemical Society**, [S. l.], v. 133, n. 29, p. 11205–11212, 2011. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ja202254x>. Acesso em: 16 de nov. 2018.

MUNDRA, M. K.; DONTU, S. K.; DRAVID, V. P.; TORKELSON, J. M. Effect of Spatial Confinement on the Glass-Transition Temperature of Patterned Polymer Nanostructures. **Nano Letters**, [S. l.], v. 7, n. 3, p. 713–718, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/nl062894c>. Acesso em: 18 de nov. 2018.

NGAI, K. L.; RENDELL, R. W.; PLAZEK, D. J. Couplings between the cooperatively rearranging regions of the Adam–Gibbs theory of relaxations in glass-forming liquids. **The Journal of Chemical Physics**, [S. l.], v. 94, n. 4, p. 3018–3029, 1991. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.459825>. Acesso em: 18 de nov. 2018.

PETERS, R. J. R. W.; LOUZAO, I.; VAN HEST, J. C. M. From polymeric nanoreactors to artificial organelles. **Chemical Science**, [S. l.], v. 3, n. 2, p. 335–342, 2012. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2012/sc/c2sc00803c#!divAbstract>. Acesso em: 18 de nov. 2018.

PETROV, O. V; FURÓ, I. NMR cryoporometry: Principles, applications and potential. **Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy**, [S. l.], v. 2, n. 54, p. 97–122, 2009. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/245078651_NMR_cryoporometry_Principles_applications_and_potential. Acesso em: 18 de nov. 2018.

PEZZIN, G.; ZILIO-GRANDI, F.; SANMARTIN, P. The dependence of the glass transition temperature on molecular weight for polyvinylchloride. **European Polymer Journal**, [S. l.], v. 6, n. 7, p. 1053–1061, 1970. a. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0014305770900388>. Acesso em: 18 de nov. de 2018.

PEZZIN, G.; ZILIO-GRANDI, F.; SANMARTIN, P. The dependence of the glass transition temperature on molecular weight for polyvinylchloride. **European Polymer Journal**, [S. l.], v. 6, n. 7, p. 1053–1061, 1970. b. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0014305770900388>. Acesso em: 18 de nov. 2018.

PIREZ, C.; CADERON, J.-M.; DACQUIN, J.-P.; LEE, A. F.; WILSON, K. Tunable KIT-6 Mesoporous Sulfonic Acid Catalysts for Fatty Acid Esterification. **ACS Catalysis**, [S. l.], v. 2, n. 8, p. 1607–1614, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/cs300161a>. Acesso em: 18 de nov. 2018

POLAK, M.; RUBINOVICH, L. Nanochemical equilibrium involving a small number of molecules: A prediction of a distinct confinement effect. **Nano letters**, [S. l.], v. 8, n. 10, p. 3543–3547, 2008. Disponível em: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/18788787>. Acesso em: 18 de nov. 2018.

RIZOS, A. K.; NGAI, K. L. Local Segmental Dynamics of Low Molecular Weight Polystyrene: New Results and Interpretation. **Macromolecules**, [S. l.], v. 31, n. 18, p. 6217–6225, 1998. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ma980613k>. Acesso em: 18 de nov. 2018.

ROLAND, C. M.; NAGI, K. L. Segmental Relaxation in Poly(dimethylsiloxane). **Macromolecules**, [S. l.], v. 29, n. 17, p. 5747–5750, 1996. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ma960045d>. Acesso em: 18 de nov. 2018.

RUBINOVICH, L.; POLAK, M. The Intrinsic Role of Nanoconfinement in Chemical Equilibrium: Evidence from DNA Hybridization. **Nano Letters**, [S. l.], v. 13, n. 5, p. 2247–2251, 2013. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nl4008198>. Acesso em: 18 de nov. 2018.

SCHACHT, S.; JANICKE, M.; SCHÜTH, F. Modeling X-ray patterns and TEM images of MCM-411. **Microporous and Mesoporous Materials**, [S. l.], v. 22, n. 1, p. 485–493, 1998. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1387181198000869>. Acesso em: 18 de nov. 2018.

SOMCYNSKY, T.; PATTERSON, D. The glass transition and the reduced temperature of polymeric liquids. **Journal of Polymer Science**, [S. l.], v. 62, n. 174, p. S151–S155, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/pol.1962.1206217460>. Acesso em: 18 de nov. 2018.

SONG, K. M.; MITCHELL, J.; JAFFEL, H.; GLADDEN, L. F. Simultaneous monitoring of hydration kinetics, microstructural evolution, and surface interactions in hydrating gypsum plaster in the presence of additives. **Journal of Materials Science**, [S. l.], v. 45, n. 19, p. 5282–5290, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10853-010-4572-7>. Acesso em: 18 de nov. 2018.

SONI, K.; RANA, B. S.; SINHA, A. K.; BHAUMIK, A.; NANDI, M.; KUMAR, M.; DHAR, G. M. et al. 3-D ordered mesoporous KIT-6 support for effective hydrodesulfurization catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, [S. l.], v. 90, n. 1, p. 55–63, 2009. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092633730900071X>. Acesso em: 20 de nov. 2018.

SPENCER, J. N., HOLMBOE, E. S., KIRSHENBAUM, M. R., FIRTH, D. W., & PINTO, P. B. Solvent effects on the tautomeric equilibrium of 2,4-pentanedione. **Canadian Journal of Chemistry**, [S. l.], v. 60, n. 10, p. 1178–1182, 1982. Disponível em: <http://www.nrcresearchpress.com/doi/abs/10.1139/v82-174#.XEDCkIVKiM8>. Acesso em: 20 de nov. 2018.

STALLMACH, F.; GRASER, A.; KARGER, J.; KRAUSE, C.; JESCHKE, M.; OBERHAGEMANN, U.; SPANGE, S. Pulsed field gradient NMR studies of diffusion in MCM-41 mesoporous solids. **Microporous and Mesoporous Materials**, [S. l.], v. 44–45, p. 745–753, 2001. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1387181101002566>. Acesso em: 20 de nov. 2018.

SUIB, S. L. A Review of Recent Developments of Mesoporous Materials. **The Chemical Record**, [S. l.], v. 17, n. 12, p. 1169–1183, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/tcr.201700025>. Acesso em: 20 de nov. 2018.

SUN, J.; KAN, Q.; LI, Z.; GUAN, J. Different transition metal (Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} or VO^{2+}) Schiff complexes immobilized onto three-dimensional mesoporous silica KIT-6 for the epoxidation of styrene. **RSC Advances**, [S. l.], v. 4, n. 5, p. 2310–2317, 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1039/C3RA45599H>. Acesso em: 20 de nov. 2018.

TAGUCHI, A.; SCHÜTH, F. Ordered mesoporous materials in catalysis. **Microporous and Mesoporous Materials**, [S. l.], v. 77, n. 1, p. 1–45, 2005. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1387181104003038>. Acesso em: 20 de nov. 2018.

TANEV, P. T.; PINNAVAIA, T. J. A Neutral Templating Route to Mesoporous Molecular Sieves. **Science**, [S. l.], v. 267, n. 5199, p. 865 LP-867, 1995. Disponível em: <http://science.sciencemag.org/content/267/5199/865.abstract>. Acesso em: 20 de nov. 2018.

TAYYARI, S. F.; MILANI-NEJAD, F. Vibrational assignment of acetylacetone. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, [S. l.], v. 56, n. 14, p. 2679–2691, 2000. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1386142500003048>. Acesso em: 20 de nov. 2018.

TENG, H-ni; SHEN, T.; HOU, Y-X; WANG, X.- Y. The phase behaviors of cationic and anionic aqueous mixtures and the usage as templates for synthesis of mesoporous materials. **Glass Physics and Chemistry**, [S. l.], v. 42, n. 6, p. 554–560, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1134/S1087659616060079>. Acesso em: 20 de nov. 2018.

TREWYN, B. G.; SLOWING, I. I.; GIRI, S.; CHEN, H.-T.; LIN, V. S.-Y. Synthesis and Functionalization of a Mesoporous Silica Nanoparticle Based on the Sol–Gel Process and Applications in Controlled Release. **Accounts of Chemical Research**, [S. l.], v. 40, n. 9, p. 846–853, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ar600032u>. Acesso em: 20 de nov. 2018.

TRIPATHI, S.; CHAPMAN, W. G. A density functional approach to chemical reaction equilibria in confined systems: Application to dimerization. **The Journal of chemical physics**, [S. l.], v. 118, n. 17, p. 7993–8003, 2003. Disponível em: <https://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.1563602>. Acesso em: 20 de nov. 2018.

TRONTO, J.; CLUDIA, A.; NAAL, Z.; VALIM. J. B. Conducting Polymers / Layered Double Hydroxides Intercalated Nanocomposites. **Materials Science - Advanced Topics**. [S.l: S.n.]. Disponível em: <https://www.intechopen.com/books/materials-science-advanced-topics/conducting-polymers-layered-double-hydroxides-intercalated-nanocomposites>. Acesso em: 25 de nov. 2018.

TRUONG, N. P.; DUSSERT, M. V.; WHITTAKER, M. R.; QUINN, J. F.; DAVIS, T. P. Rapid synthesis of ultrahigh molecular weight and low polydispersity polystyrene diblock copolymers by RAFT-mediated emulsion polymerization. **Polymer Chemistry**, [S. l.], v. 6, n. 20, p. 3865–3874, 2015. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2015/py/c5py00166h#!divAbstract>. Acesso em: 25 de nov. 2018.

TSONCHEVA, T.; IVANOVA, L.; ROSENHOLM, J.; LINDEN, M. Cobalt oxide species supported on SBA-15, KIT-5 and KIT-6 mesoporous silicas for ethyl acetate total oxidation. **Applied Catalysis B: Environmental**, [S. l.], v. 89, n. 3, p. 365–374, 2009. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337308004803>. Acesso em: 25 de nov. 2018.

TSUKAHARA, T.; HIBARA, A.; IKEDA, Y.; KITAMORI, T. NMR Study of Water Molecules Confined in Extended Nanospaces. **Angewandte Chemie International Edition**, [S. l.], v. 46, n. 7, p. 1180–1183, 2007. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1002/anie.200604502>. Acesso em: 25 de nov. 2018.

TURNER, C. H.; JOHNSON, J. K.; GUBBINS, K. E. Effect of confinement on chemical reaction equilibria: The reactions $2\text{NO} \rightleftharpoons (\text{NO})_2$ and $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$ in carbon micropores. **The Journal of Chemical Physics**, [S. I.], v. 114, n. 4, p. 1851–1859, 2001. Disponível em: <https://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.1328756>. Acesso em: 25 de nov. 2018.

VISUVAMITHIRAN, P.; PALANICHAMY, M.; SHANTHI, K.; MURUGESAN, V. Selective epoxidation of olefins over Co(II)-Schiff base immobilised on KIT-6. **Applied Catalysis A: General**, [S. I.], v. 462–463, p. 31–38, 2013. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926860X13002640>. Acesso em: 25 de nov. 2018.

VYAZOVKIN, S.; DRANCA, I.; FAN, X.; ADVINCULA, R. Degradation and Relaxation Kinetics of Polystyrene–Clay Nanocomposite Prepared by Surface Initiated Polymerization. **The Journal of Physical Chemistry B**, [S. I.], v. 108, n. 31, p. 11672–11679, 2004. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp048840d>. Acesso em: 25 de nov. 2018.

WANG, W.; QI, R.; SHAN, W.; WANG, X.; JIA, Q.; ZHAO, J.; ZHANG, C.; RU, H. Synthesis of KIT-6 type mesoporous silicas with tunable pore sizes, wall thickness and particle sizes via the partitioned cooperative self-assembly process. **Microporous and Mesoporous Materials**, [S. I.], v. 194, p. 167–173, 2014. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1387181113005453>. Acesso em: 25 de nov. 2018

WANG, X.; TSENG, H.-Y.; CHAN, J. C. C.; CHENG, S. Catalytic applications of aminopropylated mesoporous silica prepared by a template-free route in flavanones synthesis. **Journal of Catalysis**, [S. I.], v. 233, n. 2, p. 266–275, 2005. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021951705001491>. Acesso em: 25 de nov. 2018.

WEBER, D.; MITCHELL, J.; MCGREGOR, J.; GLADDEN, L. et al. Comparing Strengths of Surface Interactions for Reactants and Solvents in Porous Catalysts Using Two-Dimensional NMR Relaxation Correlations. **The Journal of Physical Chemistry C**, [S. I.], v. 113, n. 16, p. 6610–6615, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/jp811246j>. Acesso em: 25 de nov. de 2018.

WEI, W. C.; FENG, S.; ZHOU, Q. H.; LIANG, H. Q.; LONG, Y. J.; WU, Q.; GAO, H. Y.; LIANG, G. D.; ZHU, F. M. Study on glass transition and physical aging of polystyrene nanowires by differential scanning calorimetry. **Journal of Polymer Research**, [S. I.], v. 24, n. 3, p. 38, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10965-017-1199-2>. Acesso em: 25 de nov. 2018.

WOUTERS, B. H.; CHEN, T.; DEWILDE, M.; GROBET, P. J. Reactivity of the surface hydroxyl groups of MCM-41 towards silylation with trimethylchlorosilane. **Microporous and Mesoporous Materials**, [S. l.], v. 44–45, p. 453–457, 2001.

Disponível em:

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1387181101002207>. Acesso em: 25 de nov. 2018.

WU, Y.; CHENG, G.; KATSOV, K.; SIDES, S. W.; WANG, J.; TANG, J.; FREDRICKSON, G. H.; MOSKOVITS, M.; STUCKY, G. D. Composite mesostructures by nano-confinement. **Nat Mater**, [S. l.], v. 3, n. 11, p. 816–822, 2004. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/nmat1230>. Acesso em: 25 de nov. 2018.

XIE, X.; SATOZAWA, M.; KUNIMORI, K.; HAYASHI, S. NMR study of pore surface and size in the mesoporous material FSM-16. **Microporous and Mesoporous Materials**, [S. l.], v. 39, n. 1, p. 25–35, 2000. Disponível em:

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1387181100001700>. Acesso em: 25 de nov. 2018.

XU, Y.; WATERMANN, T.; LIMBACH, H.-H.; GUTMANN, T.; SEBASTIANI, D.; BUNTKOWSKY, G. Water and small organic molecules as probes for geometric confinement in well-ordered mesoporous carbon materials. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, [S. l.], v. 16, n. 20, p. 9327–9336, 2014. Disponível em:

<https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2014/cp/c4cp00808a>. Acesso em: 25 de nov. 2018.

YAN, W.; CHEN, B.; MAHURIN, S. M.; HAGAMAN, E. W.; DAI, S.; OVERBURY, S. H. Surface Sol–Gel Modification of Mesoporous Silica Materials with TiO₂ for the Assembly of Ultrasmall Gold Nanoparticles. **The Journal of Physical Chemistry B**, [S. l.], v. 108, n. 9, p. 2793–2796, 2004. Disponível em:

<https://doi.org/10.1021/jp037713z>. Acesso em: 25 de nov. 2018.

YANAGISAWA, T.; TOSHIO, S.; KAZUYUKI, K.; CHUZO, K. The preparation of alkyltrimethylammonium–kaneinite complexes and their conversion to microporous materials. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, [S. l.], v. 63, n. 4, p. 988–992, 1990. Disponível em: <https://www.journal.csj.jp/doi/10.1246/bcsj.63.988>. Acesso em: 25 de nov. 2018.

YI, X.; LI, G.; HUANG, L.; YUEYING, C.; LIU, Z.; XIA, H.; ZHENG, A.; DENG, F. An NMR Scale for Measuring the Base Strength of Solid Catalysts with Pyrrole Probe: A Combined Solid-state NMR Experiment and Theoretical Calculation Study. **The Journal of Physical Chemistry C**, [S. l.], 2017. Disponível em:

<http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b11518>. Acesso em: 27 de nov. 2018.

YOKOYAMA, A.; MIYAKOSHI, R.; YOKOZAWA, T. Chain-Growth Polymerization for Poly(3-hexylthiophene) with a Defined Molecular Weight and a Low Polydispersity. **Macromolecules**, [S. l.], v. 37, n. 4, p. 1169–1171, 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ma035396o>. Acesso em: 27 de nov. 2018.

ZHANG, H.; PAN, X.; HAN, X.; LIU, X.; WANG, X.; SHEN, W.; BAO, X. Enhancing chemical reactions in a confined hydrophobic environment: An NMR study of benzene hydroxylation in carbon nanotubes. **Chemical Science**, [S. l.], v. 4, n. 3, p. 1075–1078, 2013. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2013/sc/c2sc21761a#!divAbstract>. Acesso em: 27 de nov. 2018.

ZHAO, H. Y.; YU, Z. N.; BEGUM, F.; HEDDEN, R. C.; SIMON, S. L. The effect of nanoconfinement on methyl methacrylate polymerization: T_g, molecular weight, and tacticity. **Polymer**, [S. l.], v. 55, n. 19, p. 4959–4965, 2014. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386114006466>. Acesso em: 27 de nov. 2018.

ZHAO, H. Y.; SIMON, S. L. Equilibrium free-radical polymerization of methyl methacrylate under nanoconfinement. **Polymer**, [S. l.], v. 66, n. 0, p. 173–178, 2015. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386115003432>. Acesso em: 27 de nov. 2018.

ZHENG, A.; ZHANG, H.; CHEN, L.; YUE, Y.; YE, C.; DENG, F. Relationship Between ¹H Chemical Shifts of Deuterated Pyridinium Ions and Brønsted Acid Strength of Solid Acids. **The Journal of Physical Chemistry B**, [S. l.], v. 111, n. 12, p. 3085–3089, 2007. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1021/jp067340c>. Acesso em: 27 de nov. 2018.

ZHIZHENKOV, V. V.; PAKHOMOV, P. M.; YEGOROV, Y. A.; KORSUKOV, V. Y. On the rotational isomerism and the kinetic flexibility of polyethylene macromolecules. **Polymer Science U.S.S.R.**, [S. l.], v. 18, n. 6, p. 1547–1552, 1976. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0032395076903555>. Acesso em: 27 de nov. 2018.