

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE AMOSTRAS DE SÍLICA SOL-GEL PARA REMOÇÃO DE CORANTES*

Ana Lícia M. Gomes¹
Thays L.R. Motta²
Hugo G. Palhares²
Eduardo H.M. Nunes³
Manuel Houmard⁴

Resumo

O processo sol-gel representa um método flexível de síntese da sílica que permite termos um fino controle sobre a estrutura e as propriedades dos materiais obtidos. A alteração de condições de síntese pode modificar a morfologia do sistema sol e, por consequência, a estrutura final dos materiais obtidos. Nesse estudo diferentes materiais foram obtidos variando os parâmetros de síntese, de forma a obtermos amostras com diferentes estruturas de poros. Os materiais produzidos foram avaliados quanto a suas respectivas estruturas e capacidades de adsorção de um corante orgânico. O azul de metileno (AM) foi usado como corante de referência neste estudo. A capacidade de adsorção do AM pelas amostras de sílica foi avaliada em temperatura ambiente por mais de 15 dias. Observou-se que a estrutura de poros e a capacidade de adsorção da sílica podem ser alteradas ajustando-se a proporção molar de H₂O: TEOS. As amostras com as maiores capacidades de adsorção foram aquelas preparadas sem uso de catalisador ácido e sem a adição de F127. Esta constatação representa uma vantagem estratégica deste método de síntese em termos de segurança e redução de custos quando comparado a outras metodologias comumente utilizadas para obtenção de sílica sol-gel, além de reforçar sua simplicidade.

Palavras-chave: Sílica sol-gel; estrutura de poros; adsorção; azul de metileno.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF SOL-GEL SILICA SAMPLES FOR DYE REMOVAL APPLICATIONS

Abstract

The sol-gel processing represents a flexible silica synthesis method that allows having high control of structure and properties of materials obtained. Changing the synthesis condition can modify the morphology of the sol-system and, by consequence, the final structure of the materials obtained. In this work samples with different pores structure were obtained by changing the synthesis parameters. The produced materials were evaluated for their structure and adsorption capacity of an organic dye. Methylene blue (MB) was used as the reference dye in this study. The adsorption capacity of MB by the silica samples was evaluated at room temperature for over 15 days. It was demonstrated that pore structure and adsorption capacity of silica can be changed by adjusting H₂O molar ratio: TEOS. The samples with the highest adsorption capacities were those ones prepared with no use of an acidic catalyst neither F127. This finding represents a strategic advantage of this synthesis method in terms of safety and cost saving when compared to others methodologies commonly used for obtaining sol-gel silica, besides reinforcing its simplicity.

Keywords: Sol-gel silica; porestructure; adsorption; methylene blue.

- ¹ *Graduanda em Engenharia Metalúrgica, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil*
- ² *Mestrando(a) em Engenharia Química, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil*
- ³ *Professor, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil*
- ⁴ *Professor, Departamento de Engenharia de Materiais e Construção, Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil*

1 INTRODUÇÃO

A contaminação dos recursos hídricos pode ser entendida como um dos principais problemas ambientais enfrentados pela sociedade moderna. A indústria têxtil representa um setor que produz grandes volumes de efluentes nocivos ao meio ambiente, uma vez que utiliza corantes e água em larga escala. Além da ampla utilização, observa-se grande perda desse contaminante em algumas etapas de fabricação. A presença destes compostos na água torna-se preocupante devido à sua grande toxicidade, além de apresentarem estrutura molecular complexa que lhes garante estabilidade, dificultando assim sua remoção [1][2].

O azul de metileno, em foco nesse estudo, é um corante catiônico constituído por um anel aromático heterocíclico e dois anéis aromáticos, cada qual ligado a um átomo de nitrogênio e dois grupos metila. A presença desta molécula nos cursos d'água oferece riscos à vida aquática, uma vez que dificulta a distribuição de luminosidade e os processos biológicos [3][4], além de ameaçar a saúde humana [5][6]. Tendo em vista a minimização dos riscos associados à contaminação de recursos hídricos com corantes, novos materiais têm sido sintetizados a fim de facilitar o tratamento desses efluentes através da captura ou degradação dessas substâncias. Dentre os métodos mais utilizados, a adsorção apresenta-se como uma opção eficiente, de baixo custo e grande facilidade de operação [7].

A sílica produzida através do processo sol-gel tem sido avaliada e observou-se que estes materiais são capazes de adsorver corantes com sucesso devido à sua estrutura porosa [8][9]. O processo sol-gel consiste na transformação de um sol em gel através da ocorrência de reações de hidrólise e condensação do precursor de sílica na presença de um catalisador ácido ou básico [10][11]. Os adsorventes de sílica sol-gel sintetizados já encontrados na literatura foram obtidos através do precursor tetraetilortosilicato (TEOS), metil trimetoxissilano (MTMS), tetrametilortosilicato (TMOS) [9][12][13] e pela combinação de precursores tetrametilortosilicato - feniltrimetoxissilano (TMOS-PhTMS) [8].

Tendo em vista os impactos negativos causados pelos corantes no meio ambiente e na saúde humana, o presente estudo tem como objetivo principal o preparo via processo sol-gel e a caracterização de materiais cerâmicos nanoestruturados à base de sílica para a remoção de compostos orgânicos em soluções aquosas. O azul de metileno será utilizado como adsorvato de referência e, dessa forma, a eficiência dos materiais será analisada de acordo com a concentração remanescente desse corante nas soluções aquosas testadas.

2 DESENVOLVIMENTO

2.1. METODOLOGIA

2.1.1. MATERIAIS

Os reagentes a serem utilizados para a síntese da sílica-gel estão listados a seguir:

- Tetraetilortosilicato (TEOS)
- Etanol absoluto (EtOH)
- Ácido Clorídrico (HCl)

O corante utilizado será o azul de metileno de pureza 97%.

2.1.2. SÍNTESE

A síntese de dez amostras de sílica-gel foi feita através do método sol-gel. As reações de hidrólise e condensação ocorreram utilizando o TEOS (precursor inorgânico), etanol (solvente), ácido clorídrico (catalisador), água deionizada e F127 (direcionador de poros). A razão molar TEOS: H₂O: EtOH: HCl: F127 foi variada para as diferentes sínteses. A Tabela 1 apresenta os valores dessa razão molar para cada amostra.

Tabela 1: Amostras preparadas no estudo

	Amostra	Razão molar de TEOS: H₂O: EtOH: HCl: F127
Sem adição de F127	S1	1: 4: 4: 0: 0
	S2	1: 4: 4: 0.001: 0
	S3	1: 4: 4: 1: 0
	S4	1: 10: 4: 0: 0
	S5	1: 20: 4: 0: 0
Com adição de F127	S6	1: 4: 4: 0: 0.0079
	S7	1: 4: 4: 1: 0.0079
	S8	1: 10: 4: 0: 0.0079
	S9	1: 20: 4: 0: 0.0079
	SBA-16 (referência)	1: 147: 0: 4.05: 0.0075

Os volumes específicos de água, etanol e HCl serão colocados em frascos de 250 mL de acordo com a quantidade de sílica que se deseja produzir. A mistura permanecerá sob agitação durante 15 minutos. Logo após, será adicionado o volume de TEOS necessário e a mistura será mantida sob agitação por mais 30 minutos à temperatura ambiente. Depois desse processo serão obtidos sóis, que serão armazenados em estufa a 90°C durante 24h.

2.1.3. CARACTERIZAÇÃO

Na etapa de caracterização dos materiais à base de sílica produzidos, foram realizados, primeiramente, ensaios de adsorção de nitrogênio, com o objetivo de obter valores de área superficial específica, volume específico de poro e diâmetro médio de poros dessas amostras. Posteriormente, utilizou-se da técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para avaliar as características superficiais das amostras. Outra técnica de caracterização utilizada foi a Microscopia de Transmissão (TEM), a qual teve o intuito de observar as diferenças entre a ordenação das estruturas de poros das amostras sintetizadas em diferentes processos. Por fim, ensaios de caracterização por difração de raios-x (DRX) de baixo ângulo foram feitos com o objetivo de identificar a presença de poros ordenados nas amostras onde ocorreu a adição do direcionador de poros (F127).

2.1.4. PROCESSO DE ADSORÇÃO DE CORANTES

2.1.4.1. Curva de Calibração

A curva de calibração para o azul de metileno foi obtida através da análise da absorbância de soluções de concentrações conhecidas. As concentrações padrão adotadas na construção da curva estão entre 5 e 30 mg/L. Alíquotas dessas soluções foram retiradas e, então, a absorbância de cada uma delas foi medida através do espectrômetro Bel LGS-53 no comprimento de onda 664nm, que apresenta a absorbância máxima para o azul de metileno. Os dados deram origem a um gráfico de absorbância versus concentração.

2.1.4.2. Procedimento Experimental

Foi utilizada uma solução de azul de metileno com concentração de 30mg.L⁻¹. Diferentes concentrações de cargas de sílica (0,1 ; 0,25 ; 0,5 ; 0,75 e 1,0 g.L⁻¹) foram testadas e encontrou-se a concentração ótima para o processo de adsorção do azul de metileno. As diferentes amostras de sílica-gel sintetizadas foram adicionadas a diferentes béquers com agitação constante contendo a solução de azul de metileno na concentração ótima de carga de sílica por litro encontrada. Alíquotas das soluções foram retiradas em intervalos de tempo variados, centrifugadas por 10 minutos e as medidas de absorbância foram feitas.

2.2. RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.2.1. CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL

A Figura 1 exibe um espectro típico de FTIR obtido neste estudo. As bandas em cerca de 460, 800 e 1070 cm⁻¹ são devidas a ligações Si-O[14]. A presença destas bandas revela que as amostras de sílica derivadas de sol-gel foram obtidas com sucesso neste trabalho. Nenhuma banda atribuída a F127 foi observada nos espectros de FTIR, o que revela que este copolímero foi completamente removido da matriz de sílica durante a etapa de tratamento térmico.

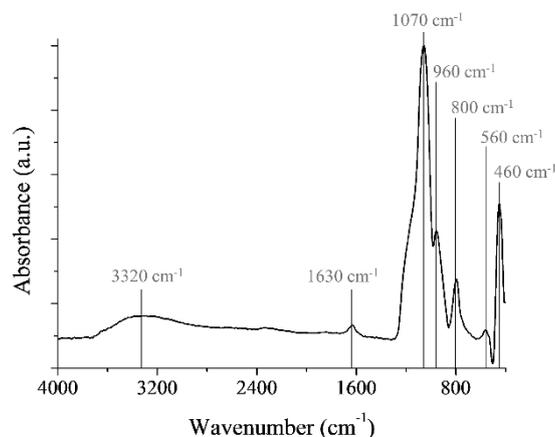


Figura 1: Espectro infravermelho (FTIR) das amostras preparadas.

A figura 2a mostra o padrão DRX de pequeno ângulo da amostra de referência. As linhas de difração destacadas nesta Figura são atribuídas às reflexões (100), (200) e

(211), revelando que esta amostra apresenta uma estrutura mesoporosa cúbica. Este comportamento é tipicamente observado para a sílica SBA-16 [16]. As Figuras 2b e 2c mostram micrografias de TEM desta amostra. Uma rede ordenada de poros é claramente observada nessas micrografias, o que está de acordo com o padrão DRX obtido. As Figuras 3a e 3b apresentam um padrão típico de DRX e micrografias de TEM das amostras S6 a S9. Uma linha de difração (100) atribuída a reflexão é claramente observada na Figura 11a. A partir da Figura 11b, pode-se observar que estes materiais possuem uma estrutura não ordenada. Tal estrutura é descrita na literatura como semelhante a um verme.

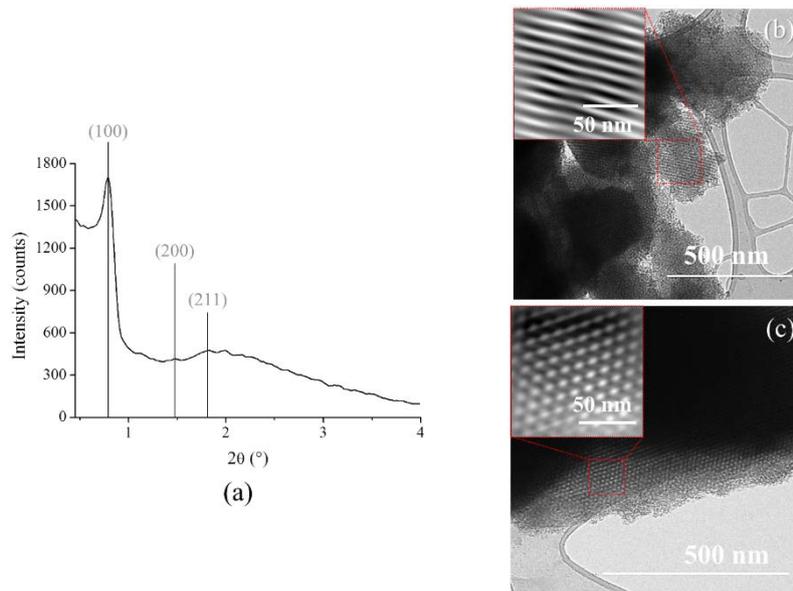


Figura 2: Padrão DRX (a) e micrografias TEM (b)(c) atribuídos à amostra de referência.

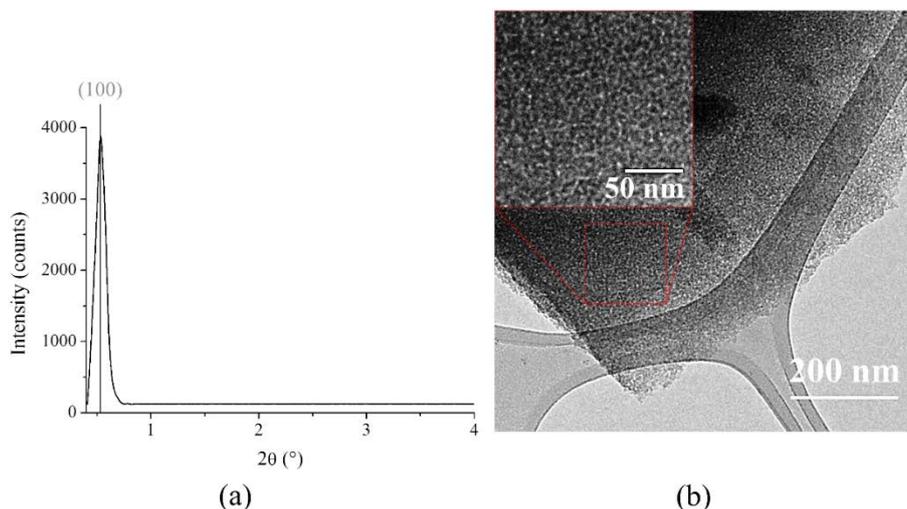


Figura 3: Padrão DRX (a) e micrografia TEM (b) atribuídos às amostras A6, A7, A8 e A9.

A baixa concentração de água deve ser a principal razão para a morfologia distinta dos poros mostrada pelas amostras S6 a S9 quando comparada ao material de referência (Figuras 2 e 3). A partir da Tabela 1, pode-se observar que a amostra de referência foi preparada com uma razão molar de H₂O: F127 de 147: 0,0075. Em contrapartida, as amostras S6 a S9 foram obtidas usando razões molares variando de 1: 0,0079 a 20: 0,0079. Sabe-se que a extensão da micelização e a forma e

agregação das micelas dependem da concentração do surfactante [17]. A chamada concentração micelar crítica (CMC) é característica de cada surfactante e depende de vários fatores, incluindo temperatura, pressão e solvente [18]. O arranjo espacial das micelas em solução pode ser alterado, por exemplo, de hexagonal para cúbico ou lamelar, aumentando a concentração de surfactante [19]. A estrutura porosa da amostra de referência foi obtida através da formação de micelas cúbicas na solução sol-gel de origem. Essas micelas foram removidas da matriz de sílica durante a etapa de tratamento térmico, resultando em uma rede de poros cúbicos (Figura 2). Por outro lado, o aumento da concentração de F127 nas amostras S6 a S9 levou a formação de micelas lamelares, dando origem a amostras com estruturas de poros semelhantes a vermes (Figura 3).

A Figura 4 mostra a distribuição de tamanho de poro. S1 e S4 exibiram distribuições de tamanho de poro amplas, enquanto S3 e S5 apresentaram distribuições estreitas deslocadas para poros menores que 5-6 nm. S2 apresentou baixa porosidade, o que pode estar relacionado ao pH da solução sol-gel que deu origem a ela. Esta solução apresentou pH de cerca de 2,7, valor próximo ao ponto isoelétrico de sílica [20]. Foi relatado que, para pH entre 2 e 3, a interação entre cadeias poliméricas Si-O-Si é desfavorecida devido à ausência de cargas superficiais, o que diminui a cinética das reações de condensação [21]. Devido a esta taxa de condensação mais lenta, as cadeias poliméricas adjacentes reagem de uma forma mais compacta, dando origem a estruturas menos porosas. Portanto, o pequeno volume de poros apresentado por S2 poderia estar relacionado ao pH da solução sol-gel utilizada para obtê-lo. Com base nesse comportamento, decidimos não preparar uma amostra de sílica contendo F127 mostrando uma composição molar semelhante a S2 (Tabela 1).

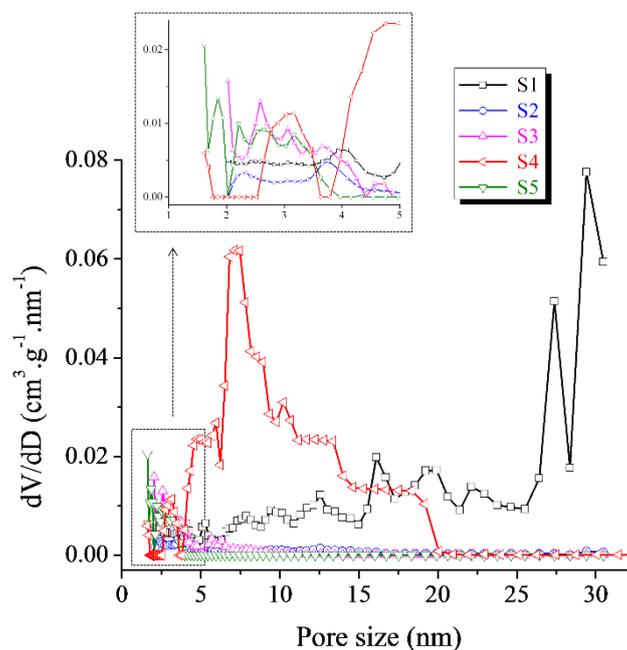


Figura 4: Distribuição de tamanho de poro das amostras S1, S2, S3, S4 e S5.

A Figura 5 exibe as distribuições de tamanho de poro das amostras preparadas usando F127 como direcionador de poros. A amostra de referência mostrou uma distribuição de tamanho de poro entre 3 e 4 nm. S7 exibiu um comportamento semelhante, mas com um volume de poro menor. S6 e S9 exibiram largas distribuições de tamanho de poro. A amostra S8 apresentou uma baixa porosidade.

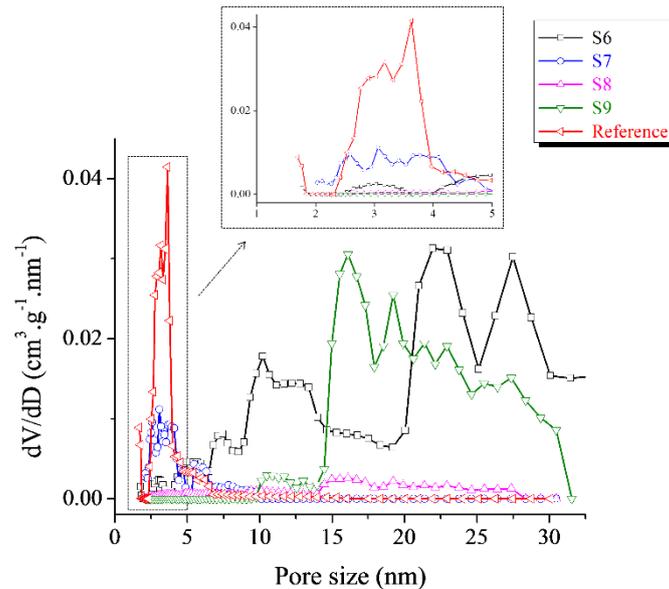


Figura 5: Distribuição de tamanho de poro das amostras S6, S7, S8, S9 e referência.

A Tabela 2 apresenta a área superficial específica, o volume de poro e o diâmetro médio dos poros dos materiais aqui obtidos. Pode-se inferir da Figura 6 que quanto maior a razão molar acima mencionada, maior a área superficial específica e menor o volume de poros e o tamanho médio dos poros.

Tabela 2: Área superficial específica, volume específico de poro e diâmetro médio de poros referente aos materiais obtidos nesse trabalho

	Amostra	Área superficial específica ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Volume específico de poros ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	Diâmetro médio de poros (nm)
Sem adição de F127	S1	625 ± 31	1.58 ± 0.08	10.1 ± 0.7
	S2	587 ± 29	0.33 ± 0.02	2.2 ± 0.2
	S3	633 ± 32	0.35 ± 0.02	2.2 ± 0.2
	S4	635 ± 32	1.17 ± 0.06	7.4 ± 0.5
	S5	730 ± 37	0.39 ± 0.02	2.1 ± 0.2
Com adição de F127	S6	167 ± 8	0.81 ± 0.04	19.5 ± 1.4
	S7	330 ± 17	0.23 ± 0.01	2.8 ± 0.2
	S8	31 ± 2	0.13 ± 0.01	16.5 ± 1.3
	S9	85 ± 4	0.72 ± 0.04	33.7 ± 2.3
	SBA-16 (referência)	508 ± 25	0.47 ± 0.02	3.7 ± 0.3

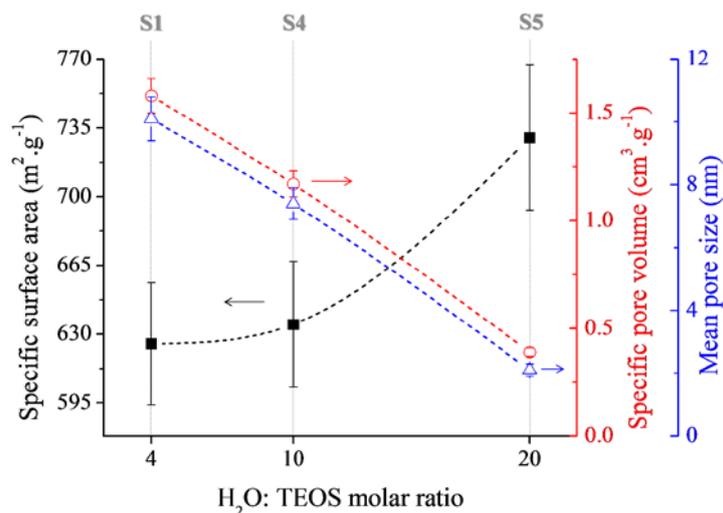


Figura 6: Relação da razão molar H₂O:TEOS com a área superficial específica, o volume de poros e o tamanho médio dos poros.

Comparando amostras similares pode-se observar que o uso do F127 resultou em materiais com áreas superficiais e volumes de poros menores, porém com diâmetros médios de poros maiores. As amostras S1 e S6, por exemplo, têm como principal diferença o uso do F127 e a etapa de tratamento térmico no preparo de S6. Na Tabela 1, observa-se que S1 apresentou maior área superficial específica e maior volume de poros quando comparada a S6 (625 ± 31 vs. 167 ± 8 m² g⁻¹ e 1.58 ± 0.08 vs. 0.81 ± 0.04 cm³ g⁻¹). Por outro lado, S6 exibiu um diâmetro médio de poro de cerca de 20 nm, enquanto S1 apresentou um tamanho de poro de cerca de 10 nm (Tabela 2). De fato, pode ser observado, a partir das Figuras 4 e 5, que S6 apresenta uma distribuição de tamanho de poro deslocada para tamanhos de poro menores quando comparada com S1. Como já discutido, a concentração de F127 nas amostras S6 a S9 foi excessiva, o que levou a um arranjo de lamelas de micelas de surfactante. Este comportamento é observado quando a concentração de surfactante é um pouco acima da CMC.

A Figura 7 mostra o efeito da carga de sílica na quantidade de azul de metileno adsorvida por unidade de massa de sílica (qt) e no percentual de adsorção. Pode-se observar claramente que quanto maior o carregamento de sílica, menor o qt e maior a porcentagem de adsorção de azul de metileno. O número de sítios ativos de adsorção aumenta quanto maior for o carregamento de sílica. Esse comportamento também aumenta o percentual de adsorção, uma vez que a quantidade de azul de metileno que pode ser adsorvida com sucesso na superfície da sílica é maior. Por outro lado, quanto maior a concentração de partículas de sílica na solução, maior a probabilidade de sua aglomeração. Consequentemente pode ocorrer a sobreposição de sítios de adsorção, o que diminui qt. Vale ressaltar que a massa de sílica não é levada em consideração para o cálculo do percentual de adsorção. Assim, o aumento da carga de sílica aumenta a aglomeração de partículas e diminui qt. Por outro lado, o percentual de adsorção de azul de metileno aumenta com o quanto maior a massa de sílica carregada, pois está relacionado apenas ao número de sítios ativos. A partir da Figura 7, pode-se notar também que a amostra examinada mostrou uma adsorção percentual de cerca de 80% quando uma carga de sílica de 0,75 g.L⁻¹ foi usada no teste de adsorção. Não houve aumento expressivo da

porcentagem de adsorção quando a carga de sílica foi alterada de 0,75 para 1,0 g L⁻¹. Por isso, a carga de sílica foi mantida constante em 0,75 g L⁻¹ nos testes adicionais de adsorção realizados neste trabalho, pois essa concentração representa a melhor condição considerando o percentual de adsorção e q_t ; a partir de tal concentração, aumentos da carga de sílica devem diminuir fortemente o q_t , enquanto o percentual de adsorção não deve ser muito alterado.

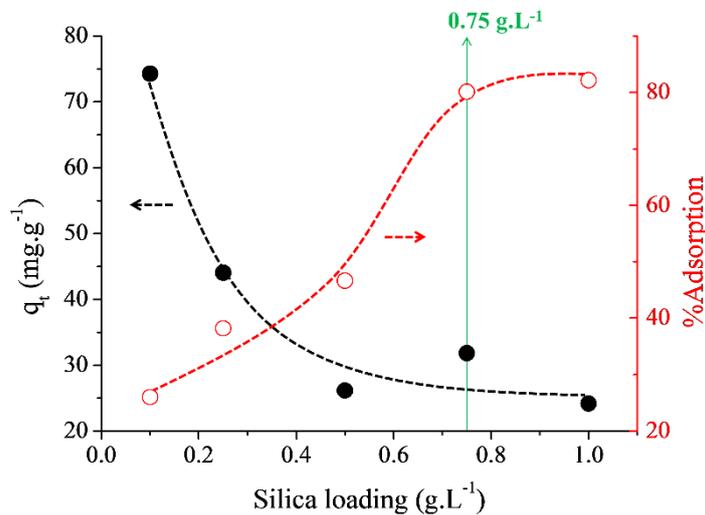


Figura 7 - Efeito da carga de sílica na quantidade de azul de metileno adsorvida por unidade de massa de sílica e no percentual de adsorção.

A Figura 8a mostra as curvas de adsorção de azul de metileno ao longo do tempo por amostras obtidas sem a adição do surfactante durante o preparo. S2 exibiu uma capacidade de adsorção de cerca de 15%. Como discutido anteriormente, este material apresenta uma estrutura de baixa porosidade (Tabela 2 e Figura 4), o que explica sua pequena capacidade de adsorção. Nenhuma diferença expressiva foi observada para a capacidade de adsorção de S1, S4 e S5; estas amostras atingiram um platô em torno de 80% de adsorção. Como registrado na Tabela 1, estes materiais foram preparados por rota livre de ácido. A amostra S3 exibiu um comportamento intermediário, atingindo cerca de 30% de capacidade de adsorção. A Figura 8b mostra as curvas de adsorção para amostras preparadas com adição de F127. A amostra de referência apresentou uma cinética rápida, atingindo um platô em 65% de adsorção. S7 exibiu uma cinética de adsorção lenta, porém esse material atingiu capacidade de até 74% de adsorção. Certamente que o uso de HCl para preparar S7 permitiu um arranjo mais eficaz de micelas F127, levando a um material com uma área superficial expressiva ($330 \pm 17 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). S6, S9 e S8 apresentaram capacidades de adsorção de aproximadamente 50%, 27% e 13%, respectivamente. Provavelmente a concentração de F127 nessas amostras estava um pouco acima da CMC, o que levou à formação de as micelas lamelares e, conseqüentemente, amostras com pequenas áreas superficiais (Tabela 2).

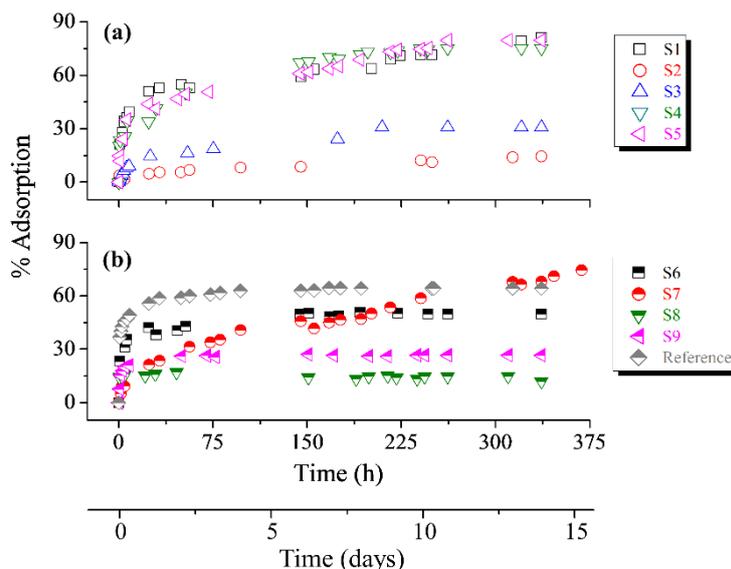


Figura 8 – Percentual de adsorção de azul de metileno ao longo do tempo.

3 CONCLUSÃO

As amostras de sílica sol-gel foram preparadas com sucesso neste estudo. Investigou-se o efeito de diferentes rotas de síntese tanto na estrutura de poros quanto no comportamento de adsorção desses materiais. O uso de F127 como direcionador de poros deu origem a amostras com redes de poros cúbicos ou semelhantes a vermes. Certamente a formação de estruturas semelhantes a vermes está associada à falta de água na solução sol-gel. Uma amostra preparada a partir de uma solução com pH próximo do ponto isoelétrico da sílica (S2) apresentou uma estrutura de baixa porosidade e fraca capacidade de adsorção. Por outro lado, as amostras obtidas sem o uso de um catalisador ácido (HCl) nem F127 exibiram áreas expressivas de superfície e capacidade de adsorção. Esta característica observada é de grande importância, uma vez que revela a eficiência da utilização de métodos simples. Foi demonstrado que a estrutura porosa de amostras isentas de HCl pode ser ajustada alterando a razão molar $H_2O:TEOS$. O uso de HCl permitiu um arranjo mais eficaz das micelas F127, o que deu origem a uma amostra (S7) com área superficial expressiva ($330 \pm 17 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), apesar da falta de água no sol de sílica.

REFERÊNCIAS

1. Gong R, Sun Y, Chen J, Liu H, Yang C. Effect of chemical modification on dye adsorption capacity of peanut hull. *Dye Pigment*. 2005;
2. Poots VJP, McKay G, Healy JJ. The removal of acid dye from effluent using natural adsorbents. I. *Peat. Water Res.* 1976;
3. Ghoreishi SM, Haghghi R. Chemical catalytic reaction and biological oxidation for treatment of non-biodegradable textile effluent. *Chem Eng J*. 2003;
4. Pereira MFR, Soares SF, Órfão JJM, Figueiredo JL. Adsorption of dyes on activated carbons: Influence of surface chemical groups. *Carbon N Y*. 2003;
5. Ghosh D, Bhattacharyya KG. Adsorption of methylene blue on kaolinite. *Appl Clay Sci*. 2002;
6. Kumar KV, Ramamurthi V, Sivanesan S. Modeling the mechanism involved during the sorption of methylene blue onto fly ash. *J Colloid Interface Sci*.

- 2005;
7. de Sales PF, Magriotis ZM, Rossi MALS, Resende RF, Nunes CA. Optimization by Response Surface Methodology of the adsorption of Coomassie Blue dye on natural and acid-treated clays. *J Environ Manage.* 2013;
 8. Saad N, Al-Mawla M, Moubarak E, Al-Ghoul M, El-Rassy H. Surface-functionalized silica aerogels and alcogels for methylene blue adsorption. *RSC Adv.* 2015;
 9. Liu G, Yang R, Li M. Liquid adsorption of basic dye using silica aerogels with different textural properties. *J Non Cryst Solids.* 2010;
 10. Alfaya AAS, Kubota LT. A utilização de materiais obtidos pelo processo de sol-gel na construção de biossensores. *Quim Nova.* 2002;
 11. Scherer C. B and GW. *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol- Gel Processing.* Sol- Gel Science. 1990.
 12. Venkateswara Rao A, Hegde ND, Hirashima H. Absorption and desorption of organic liquids in elastic superhydrophobic silica aerogels. *J Colloid Interface Sci.* 2007;
 13. Shi W, Tao S, Yu Y, Wang Y, Ma W. High performance adsorbents based on hierarchically porous silica for purifying multicomponent wastewater. *J Mater Chem.* 2011;
 14. Jung HY, Gupta RK, Oh EO, Kim YH, Whang CM. Vibrational spectroscopic studies of sol-gel derived physical and chemical bonded ORMOSILs. *J Non Cryst Solids.* 2005;
 15. Feliczak-Guzik A, Jadach B, Piotrowska H, Murias M, Lulek J, Nowak I. Synthesis and characterization of SBA-16 type mesoporous materials containing amine groups. *Microporous Mesoporous Mater.* 2016;
 16. Alexandridis P, Holzwarth JF, Hatton TA. Micellization of Poly(ethylene oxide)-Poly(propylene oxide)-Poly(ethylene oxide) Triblock Copolymers in Aqueous Solutions: Thermodynamics of Copolymer Association. *Macromolecules.* 1994;
 17. Rosen MJ, Kunjappu JT. Chapter 6. Wetting and its modification by surfactants. *Surfactants and Interfacial Phenomena.* 2012.
 18. Lu Y, Ganguli R, Drewien CA, Anderson MT, Jeffrey Brinker C, Gong W, et al. Continuous formation of supported cubic and hexagonal mesoporous films by sol-gel dip-coating. *Nature.* 1997;
 19. Castricum HL, Paradis GG, Mittelmeijer-Hazeleger MC, Bras W, Eeckhaut G, Vente JF, et al. Tuning the nanopore structure and separation behavior of hybrid organosilica membranes. *Microporous Mesoporous Mater.* 2014;
 20. Tomita T, Kawasaki S, Okada K. A novel preparation method for foamed silica ceramics by sol-gel reaction and mechanical foaming. *J Porous Mater.* 2004;