

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE SÍLICA MESOPOROSA

ORGANOFUNCIONALIZADA. Erica Aparecida de Oliveira Santos, Gustavo Rocha de Castro, Marco Antonio Utrera Martines.- Química de Interfaces - Ciências Biológicas – Departamento de Física e Química – Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira – Campus de Ilha Solteira.

INTRODUÇÃO

Os materiais microporosos, como por exemplo, as zeólitas, têm sido utilizadas como suportes de catalisadores heterogêneos em adsorventes de moléculas em razão da grande área de superfície interfacial. No entanto, as aplicações destes materiais se restringem apenas as moléculas menos volumosas, devido ao seu limite do tamanho de poros. Muitos estudos foram realizados para o desenvolvimento de materiais capazes de fornecer catalisadores e adsorventes de um largo espectro de moléculas.

A partir de 1992 ^{1,2} com o desenvolvimento de aluminossilicatos mesoporosos preparados a partir da auto-organização de moléculas de surfactante e precursores inorgânicos despertou o interesse dos cientistas no controle e organização dos poros na rede inorgânica, cuja principal característica desses materiais é a elevada área de superfície e volume de poros. Todos os materiais sintetizados na presença de uma solução micelar e de uma fonte inorgânica são chamados de MTS (do inglês “*Micelle Templated Structures*”). A formação dos MTS resulta da precipitação e da condensação de uma fonte inorgânica, a mais utilizada é a sílica, ao redor das micelas de surfactante em solução aquosa e que exibem grande área de superfície específica (maior que $800\text{m}^2\text{g}^{-1}$) grande volume de poros monodispersa (2-10nm) e arranjo poroso regular.

A sílica é um polímero inorgânico que apresenta em sua composição grupos siloxanos, Si-O-Si, em seu interior e tem vários grupos silanóis, Si-OH cobrindo toda sua superfície, permitindo assim que esta seja modificada quimicamente por imobilização de grupos funcionais orgânicos, conseguindo-se assim aumentar a sua capacidade de adsorção e/ou troca iônica ³. Os grupos orgânicos que contêm átomos de nitrogênio e enxofre são os mais utilizados para funcionalização da superfície da sílica, devido a sua capacidade de coordenar íons metálicos. Neste trabalho tem como objetivo a preparação de sílica mesoporosa do tipo MSU-3 para funcionalização com 2-aminotiazol para aplicações em estudos de adsorção e pré-concentração de íons metálicos em águas naturais.

PARTE EXPERIMENTAL

Neste trabalho usou-se tetraetilortossilicato (TEOS, $(\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4)$ p.a. da Merk, como precursor de sílica; Pluronic P123 $((\text{EO})_{20}(\text{PO})_{70}(\text{EO})_{20})$ da BASF como agente direcionador de estrutura; ácido clorídrico (HCl) p.a. da Synth. A solução micelar foi preparada a temperatura ambiente misturando-se $2,58 \cdot 10^{-3}$ mols de Pluronic P123 com água, ajustou-se o pH em 2 e adicionou-se 0,32 mols de TEOS. A etapa final da condensação foi produzida pela adição de íons fluoreto e em seguida, a amostra foi colocada em banho termostatizado a 45°C por um período de 3 dias. Após as etapas de filtração, secagem em estufa a 100°C por 12 horas, o precipitado foi calcinado a 200°C e 620°C durante 6 horas cada. A sílica mesoporosa previamente clorada pela adição de POCl_3 (oxicloreto de fósforo), foi organofuncionalizada com 2-aminotiazol em atmosfera controlada. O material foi caracterizado por microscopia eletrônica de varredura, adsorção-dessorção de nitrogênio, difratometria de raios X. A funcionalização da sílica foi acompanhada espectrometria vibracional de absorção na região do infravermelho.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A síntese de MTS é um processo multiparâmetro que inclui condensação de surfactante ácido, pressão e temperatura, assim como a natureza e a condensação de precursores inorgânicos. As interações entre o molde orgânico e os precursores inorgânicos permanecem um fator chave que se aplica todo o tempo.

A síntese de sílica mesoporosa do tipo MSU-X é baseada na formação intermediária de micelas híbridas e é realizada em duas etapas: a primeira é a reunião que é controlada termicamente; a segunda é a condensação da sílica, uma etapa controlada cineticamente. No entanto, Pluronic P123 foi largamente usado para a preparação de sílica hexagonal SBA-15^{4,5} e é um agente direcionador de estrutura muito específico cujo comportamento não pode ser estendido para outras moléculas.

A imagem de microscopia eletrônica de varredura da amostra, apresentada na Figura 1, exibe partículas esféricas de dimensões micrométricas, no entanto, a morfologia das partículas observada na literatura para este tipo de agente direcionador de estrutura é do tipo bastonete rígido⁶. Nesta condição em que a sílica foi preparada próxima do IEP (ponto isoelétrico), onde o silício está próximo da neutralidade, resulta num enovelamento dos bastonetes de sílica⁷. A “nano-estrutura final e a morfologia do material MSU-X dependem fortemente dos parâmetros do meio reacional, tais como as interações locais criadas pelo equilíbrio lipofílico/hidrofílico que desloca com a temperatura, o movimento Browniano que destrói a rede, a presença de sais na vizinhança, assim como a cinética de hidrólise e de polimerização de sílica”⁵.

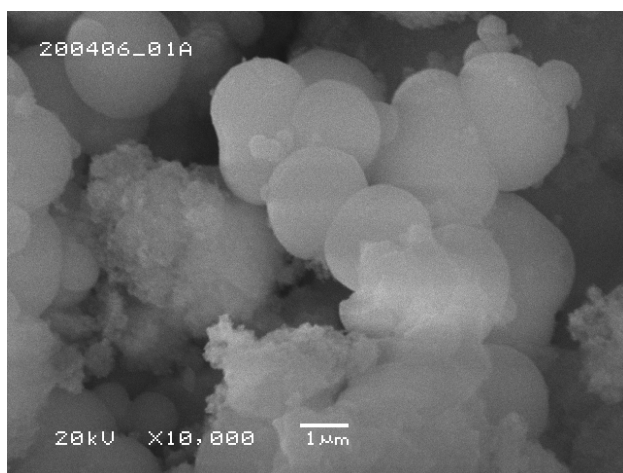


Figura 1. MEV da sílica mesoporosa preparada com P123 a 45°C.

A amostra de sílica mesoporosa exibe um padrão de DRX, Figura 2, de uma estrutura hexagonal bem definida com três picos posicionados a 0,96, 1,62 e 1,86° correspondendo a $d_{100} = 91,9 \text{ \AA}$ ($a = 2d_{100} = 106 \text{ \AA}$), $d_{110} = 54,5 \text{ \AA}$ ($a = 2d_{110} = 109 \text{ \AA}$) e $d_{200} = 47,4 \text{ \AA}$ ($a = 2d_{200} = 110 \text{ \AA}$), respectivamente.

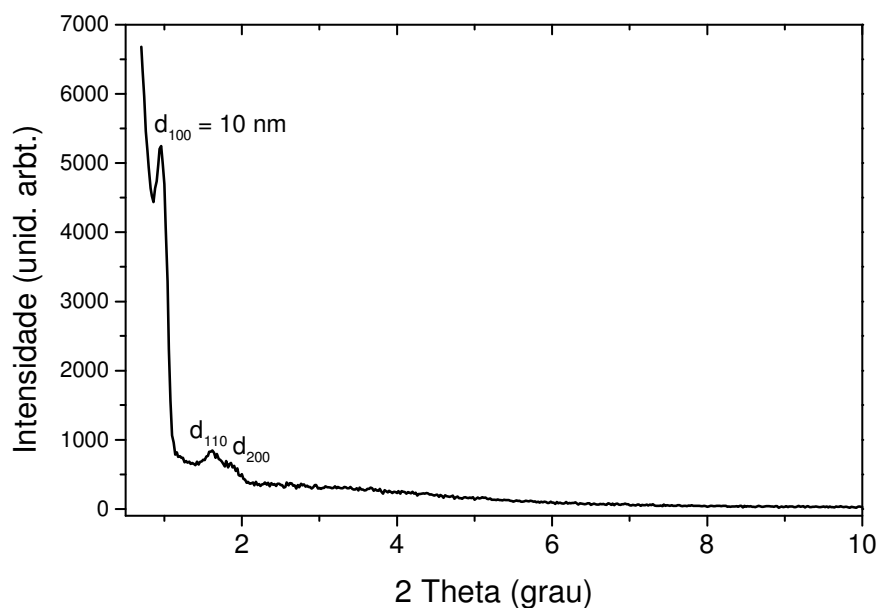


Figura 2. Difratograma de raios X da amostra de sílica mesoporosa.

A isoterma de adsorção de nitrogênio, apresentada na Figura 3, do tipo IV é característica de mesoporos, com a linha da curva de dessorção apresenta um deslocamento paralelo, na região de $P/P_0 = 0,4$ a $0,6$; o qual não foi interpretado com sucesso. Uma tendência paralela é observada para as isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio, com uma inflexão da adsorção para pressões relativas maiores, que é característica do aumento de tamanho de poros. O gráfico dD/dV versus D , inserido na Figura 3, apresenta a distribuição do diâmetro de poros da amostra de sílica mesoporosa que possui diâmetro médio de poros de 95 \AA . A sílica hexagonal preparada neste trabalho apresenta uma distribuição de tamanho de poros estreita, característica de sílica MTS.

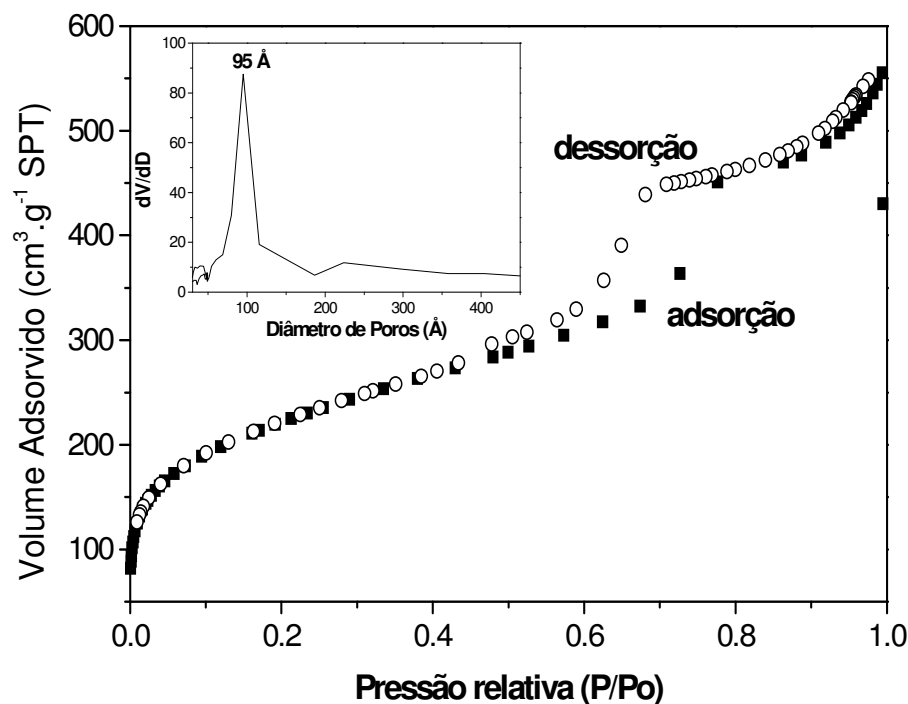


Figura 3. Isotermas de adsorção-dessorção de N_2 de sílica mesoporosa preparada com P123 com 45°C . Análise do tamanho de poros (inserido).

A parede inorgânica pode ser calculada a partir dos resultados de DRX e de isotermas de adsorção de nitrogênio, que apresenta valor de 11 \AA para a sílica hexagonal preparada neste trabalho.

O deslocamento das bandas fracas em 1470 cm^{-1} e 1393 cm^{-1} atribuídas à deformação axial da ligação C=N e/ou deformação angular da ligação N-H para frequências menores pode ser atribuído à deformação angular e/ou axial das ligações Si-O remanescentes na sílica mesoporosa que absorvem fortemente em 1630 cm^{-1} .

CONCLUSÃO

A preparação em duas etapas consiste em separar a mistura dos precursores e a condensação da sílica, permitindo o controle da síntese do material MSU-X. Esta via de síntese permite o controle das características macroscópicas do material como a sua porosidade, que pode ser modelada pelo ajuste dos seus parâmetros.

Finalmente, a característica importante que este composto exhibe é o tamanho de poros grande (9 nm) que o torna um bom candidato para estudos posteriores ou aplicações, como, por exemplo, este tipo de sílica hexagonal hierarquicamente organizada é potencial como material padrão para estudos de adsorção ou catalisador para moléculas volumosas.

REFERÊNCIAS

1. Kresge, C.T., Leonowics, M.E., Roth, W.J., Vartuli, J.C., Beck, J.S., *Nature* **1992**, 359, 710.
2. Beck, J.S., Vartuli, J.C., Roth, W.J., Leonowics, M.E., Kresge, C.T., Schmitt, k.D., Chu, C.T.W., Olson, D.H., Sheppard, D.H., McCullen, S.B., Higgins, J.B., Schlenker, J.L., *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 10834.
3. Iler, R.K., *The chemistry of sílica*, John Wiley & Sons, New York, 1979.
4. Zhao, D., Feng, J., Huo, Q., Melosh, N., Fredrickson, G. H., Chmelka, B.F., Stucky G. D., *Science*, **1998**, 279, 548.
5. Zhao, D., Huo, Q., Feng, J., Chmelka, B. F., Stucky, G. D., *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 6024.
6. Boissière, C., Larbot, A., Bourgaux, C., Prouzet, E., Bunton, C. A., *Chem. Mater.*, **2001**, 13, 3580.
7. Martines, M.A.U., Yeong, E., Larbot, A., Prouzet, E., *Micropor. Mesopor. Mater.* **2004**, 74, 213

AGRADECIMENTOS

FAPESP, LME-LNLS, UNESP

BOLSA: Bolsa de Extensão I