

## Síntese e Caracterização de sílicas mesoporosas

EMANUEL GOMES BERTIZZOLO (IC)<sup>1</sup>; DANIELA BIANCHINI (PQ)<sup>2</sup>

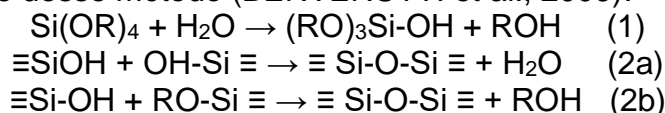
<sup>1</sup>Universidade Federal de Pelotas – emanuel.bertizzolo@hotmail.com

<sup>2</sup>Universidade Federal de Pelotas – daniela.bianchini@ufpel.edu.br

### 1. INTRODUÇÃO

A sílica é um polímero inorgânico, tendo como base o dióxido de silício. É um material inerte, que pode apresentar uma alta porosidade e uma área superficial considerável (PASCOA, 2011). A sílica pode ser utilizada na fabricação de vidros, isolantes térmicos, materiais cerâmicos, entre outros (PRADO et al., 2005).

Dentre os métodos existentes para síntese de sílicas, o processo sol-gel é o mais utilizado, pois permite que a sílica seja sintetizada em condições brandas, fazendo uso de poucas vidrarias e reagentes, além de permitir o controle de propriedades como área superficial, porosidade e a possibilidade de modificação de sua estrutura pela adição de compostos orgânicos ou inorgânicos, a fim de aumentar a eficiência e seletividade destes materiais como adsorventes, catalisadores, carreadores de medicamentos, entre outros. O método sol-gel consiste em reações de hidrólise e de condensação de um precursor inorgânico, usualmente o tetraetilortossilicato (TEOS) para a síntese de sílicas, catalisadas por um ácido ou uma base. A figura abaixo mostra as reações químicas envolvidas na síntese desse método (BENVENUTTI et al., 2009).



**Figura 1:** Reações de hidrólise (1) e condensação (2a, 2b) envolvidas na síntese de sílicas pelo processo sol-gel.

Sílicas com elevada área superficial, grande volume de poros e estreita distribuição do diâmetro de poros, como a MCM-41 e a SBA-15, despertam o interesse em áreas como a catálise, onde suportes inertes são utilizados na imobilização de espécies catalíticas. A estruturação dos poros na sílica é realizada pela adição de um *template* durante a reação, o qual é posteriormente removido por calcinação.

As sílicas do tipo SBA-15 são sintetizadas em meio ácido utilizando-se um copolímero em bloco como direcionador da estrutura de poros. Os poros deste tipo de sílica caracterizam-se por apresentar um arranjo hexagonal, que pode variar de 2 a 30 nm de diâmetro. Essas dimensões caracterizam o material como mesoporoso, de acordo com a IUPAC. Além disso, esta sílica possui uma área específica que varia entre 690 e 1040 m<sup>2</sup>/g (ZHAO et al., 1998)(CHONG; ZHAO, 2003). Na literatura, esse material é largamente descrito para utilização como suportes para catalisadores, adsorventes para poluentes, carreadores para medicamentos, sensores tecnológicos, colunas cromatográficas, entre outros (HOFFMANN, et al., 2006).

Este trabalho tem por objetivo sintetizar uma sílica mesoporosa pelo processo sol-gel e caracterizá-la para posterior aplicação como material adsorvente.

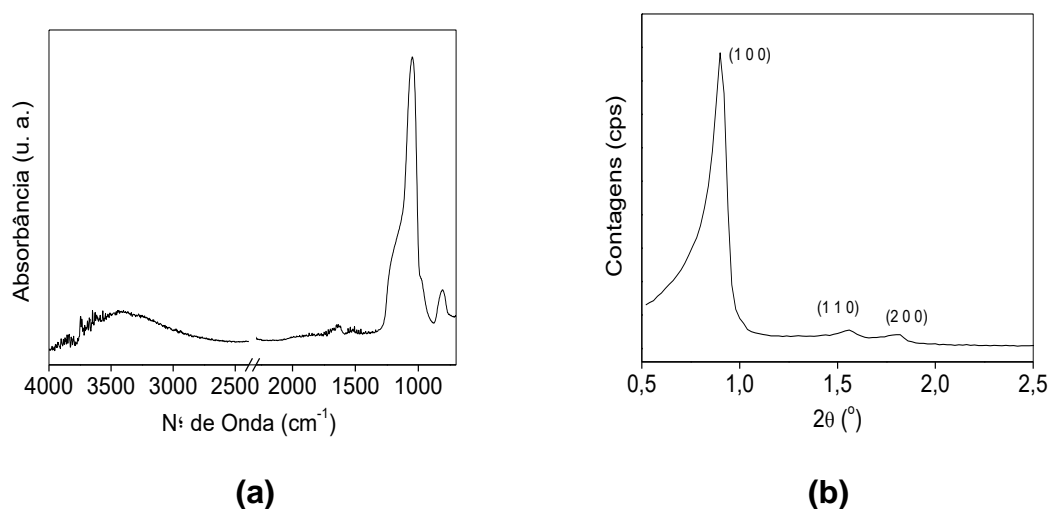
## 2. METODOLOGIA

Para a obtenção da SBA-15 mencionada, utilizou-se uma metodologia adaptada da literatura (ZHAO et al., 1998). Nessa metodologia fez-se uso de tetraetilortossilicato (TEOS) como precursor de sílica e o surfactante Poli(etileno glicol)-b-poli(propileno glicol)-b-poli(etileno glicol) (P-123) como direcionador da estrutura de poros, em meio ácido com uma solução de HCl 2 mol/L. Para essa reação, o P-123 foi dissolvido na solução ácida sob agitação magnética constante por 1 hora, ou até dissolver completamente o polímero, a aproximadamente 40 °C. Posteriormente, o TEOS foi adicionado gota-a-gota em uma relação molar TEOS:P-123 de  $1:1,7 \times 10^{-3}$ , e deixou-se reagindo por 24 horas à mesma temperatura. Após este período, a mistura reacional foi submetida a aquecimento em estufa durante a noite a 80 °C para favorecer a evaporação do solvente. O material foi filtrado à vácuo e lavado abundantemente com água destilada e álcool para remover o excesso de P-123. A lavagem e a filtração a vácuo foram realizadas até que a formação de espuma cessasse. O material filtrado foi submetido à secagem em estufa a 100 °C durante a noite, e calcinado a 550 °C por 5 horas para remoção do *template*. Foram realizadas duas pesagens, uma antes e a outra após a calcinação do material.

As amostras obtidas foram caracterizadas por espectroscopia na região do infravermelho por reflectância total atenuada (FT-IR-ATR), difração de raios-X (DRX) e fisissorção de N<sub>2</sub>.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Com a síntese da sílica SBA-15 pelo método sol-gel obteve-se massa anterior a calcinação de 3,52 g e posterior de 2,38 g, originando um percentual de perda de massa de 32,39%. A sílica resultante foi caracterizada de modo a comprovar a estrutura desejada para posterior aplicação do material. A Figura 2 mostra os resultados das duas primeiras caracterizações.



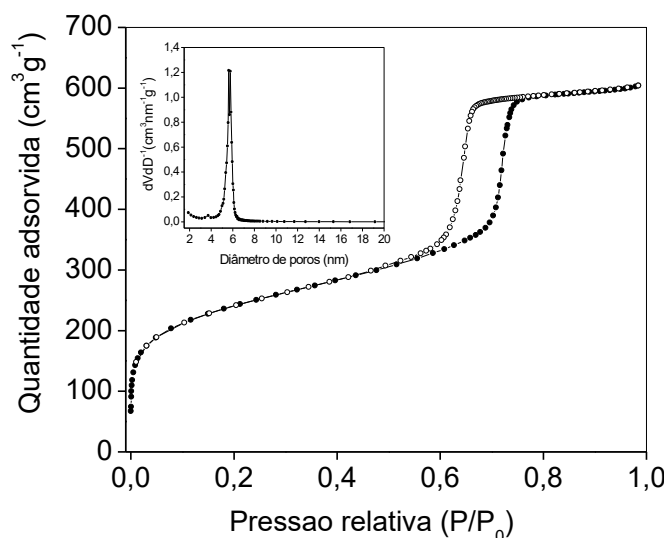
**Figura 2:** a) Espectro da sílica SBA-15 obtido por FT-IR-ATR e b) Difratoograma da SBA-15 obtido por DRX.

O espectro da Figura 2a mostra bandas que podem ser atribuídas aos grupos funcionais presentes em materiais à base de sílica. A banda larga centrada em 3400 cm<sup>-1</sup> pode ser atribuída aos estiramentos  $\nu(\text{OH})$  dos grupos

silanóis (Si-OH) presentes na superfície da sílica. A banda intensa em  $1047\text{ cm}^{-1}$  e a banda de menor intensidade em  $810\text{ cm}^{-1}$  tem origem nos estiramentos  $\nu(\text{SiO})$ , assimétricos e simétricos, respectivamente, dos grupos siloxanos (Si-O-Si) da sílica. A ausência de bandas de estiramento  $\nu(\text{CH})$  entre  $3000$  e  $2800\text{ cm}^{-1}$  indica que a matéria orgânica do *template* foi completamente eliminada na etapa de calcinação.

Com o difratograma da Figura 2b foi possível avaliar as propriedades estruturais da sílica, onde o mesmo mostra um pico de difração intenso em  $0,90^\circ$ , o qual pode ser atribuído ao plano cristalográfico (100). Os picos de difração menos intensos em  $1,55$  e  $1,80^\circ$  são atribuídos aos planos (110) e (200), respectivamente. Esse conjunto de picos é característico de sílicas com poros mesoestruturados de arranjo hexagonal (ZHAO et al., 1998), como a SBA-15 cuja síntese foi proposta neste trabalho.

A sílica sintetizada foi caracterizada também quanto as suas propriedades texturais. A partir da análise de fisissorção de  $\text{N}_2$  foi obtida a isoterma de adsorção-dessorção do material e a curva de distribuição de diâmetro dos poros, mostradas na Figura 3.



**Figura 3:** Isoterma de adsorção-dessorção e, dentro da figura, a distribuição de diâmetro dos poros da sílica SBA-15.

A isoterma da Figura 3 mostra um ponto de inflexão próximo à pressão relativa zero e outro, com pressão relativa entre 0,6 e 0,7. A posição destes pontos de inflexão indica o tamanho dos poros. Assim, foi observada a presença de microporos em pressão relativa próxima a zero e mesoporos em pressões relativas maiores. Além disso, a inclinação acentuada da curva nessas regiões indica uma uniformidade no diâmetro destes poros. A histerese observada na Figura 2 também é característica de sólidos mesoporosos.

A curva de distribuição de diâmetro dos poros na SBA-15, mostrada dentro da Figura 3, apresenta um perfil estreito com valores em torno de  $5,7\text{ nm}$ , característicos de materiais classificados como mesoporosos pela IUPAC (ZHAO et al., 1998).

A análise de fisissorção de  $\text{N}_2$  permite também determinar a área superficial e o volume de poros. A área superficial foi obtida pelo método BET (Brunauer, Emmett, Teller), enquanto o volume de poros foi obtido pelo método BJH (Barrett, Joyner e Halenda). A sílica SBA-15 sintetizada neste trabalho apresentou uma área superficial de  $799 \pm 6\text{ m}^2\text{g}^{-1}$  e volume de poros de  $0,844 \pm$

0,001 cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup>. Estes resultados são satisfatórios para aplicação do material com adsorvente.

#### 4. CONCLUSÕES

Frente a todos os resultados expostos, conclui-se que a síntese da sílica mesoporosa SBA-15 foi bem-sucedida já que a amostra analisada está de acordo com as propriedades deste tipo de sílica relatadas na literatura, apresentando diâmetro de poros de aproximadamente 5,7 nm e área superficial de 799 ± 6 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>. Com isso, agora o grupo de pesquisa dispõe de um material adequado para uso na adsorção química de sensores eletroquímicos e outras aplicações.

#### 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BENVENUTTI, E. V.; MORO, C. C.; COSTA, T. M. H.; GALLAS, M. R. Materiais híbridos à base de sílica obtidos pelo método sol-gel. **Química Nova**, v. 32, n. 7, p. 1926 - 1933, 2009.
- CHONG, A. S. M.; ZHAO, X. S. Functionalization of SBA-15 with APTES and characterization of functionalized materials. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, n. 46, p. 12650 – 12657, 2003.
- HOFFMANN, F.; CORNELIUS, M.; MORELL, J.; FRÖBA, M. Silica-Based Mesoporous Organic-Inorganic Hybrid Materials. **Angewandte Chemie**, v. 45, p. 3216 - 3251, 2006.
- PASCOA, L. **Update on Silica- based Mesoporous Materials for Biomedical Application**. 1a Ed. ed. United Kingdom: iSmithers, 2011.
- PRADO, A. G.; FARIA, E. A.; PADILHA, P. M. Aplicação e Modificação Química da Sílica Gel obtida de Areia. **Química Nova**, v. 28, n. 3, p. 544– 547, 2005.
- ZHAO, D.; HUO, Q.; FENG, J.; CHMELKA, B. F.; STUCKY, G. D. Tri-, Tetra-, and Octablock Copolymer and Nonionic Surfactant Syntheses of Highly Ordered, Hydrothermally Stable, Mesoporous Silica Structures. **Journal American Chemistry Society**, v. 120, n. 24, p. 6024 – 6036, 1998.