

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DE SÍLICA MESOPOROSA ORDENADA INCORPORADA COM ÓXIDO DE MAGNÉSIO (SBA-15/MgO)

I. C. Cosentino⁽¹⁾, J. R. Matos⁽²⁾

⁽¹⁾CCTM -- IPEN/CNEN, ⁽²⁾ Departamento de Química Fundamental –IQUSP

Av. Prof. Lineu Prestes 2242, São Paulo - SP - Brasil 05508-000

iconte@ipen.br

A SBA-15/MgO foi obtida a partir da mistura de SBA-15 pura [1] e $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ sob agitação por 12 h, seguida da secagem a 100°C e da calcinação a 540°C/3h. Tanto a amostra de SBA-15 pura como de SBA-15/MgO - foram caracterizadas por medidas de adsorção/dessorção de N_2 , MEV e MET. As isotermas de adsorção/dessorção para SBA-15 e SBA-15/MgO são do tipo IV (segundo classificação da IUPAC) mostrando que a estrutura mesoporosa ordenada da SBA-15 foi mantida mesmo após a incorporação de MgO. A diminuição no valor da superfície específica de 742 m²/g para 346 m²/g, e também a redução no volume de poros de 1,17 cm³/g para 0,57 cm³/g confirmam que houve a incorporação do MgO na superfície e nos poros da SBA-15. A incorporação de MgO na SBA-15 tem por objetivo aumentar a sensibilidade à umidade da sílica pura, com a vantagem de que os óxidos metálicos apresentam boa estabilidade térmica e química.

Palavras chave: sílica mesoporosa, SBA-15, MgO, adsorção gasosa, análise térmica

INTRODUÇÃO

A descoberta, em 1992, das sílicas mesoporosas ordenadas (SMOs) pelos cientistas da Mobil Corporation[2] despertou grande interesse para esses materiais por apresentarem alta superfície específica, distribuição estreita e uniforme de poros e estrutura de poros altamente ordenada. A descoberta desses materiais empregando surfatantes iônicos foi um marco na síntese dos materiais porosos, promovendo uma ampliação das estruturas microporosas ordenadas das zeólitas para a faixa de mesoporos. De acordo com a classificação da IUPAC, são definidos como materiais mesoporosos aqueles que apresentam porosidade entre 2 e 50 nm.

Materiais mesoporosos com geometrias regulares tem recebido muita atenção por causa de seu potencial em aplicações práticas para a catálise, adsorção, separação, sensores, medicina e nanotecnologia [3]. Entre os materiais mesoporosos ordenados (MMOs), destaca-se a família da sílica mesoporosa amorfa Santa Barbara (SBA), sintetizada através do uso de surfatantes oligoméricos de poli(óxidos de etileno) (PEO), alquilenos não iônicos e copolímeros bloco em meio ácido, podendo apresentar estrutura cúbica (SBA-11), hexagonal 3D (SBA-12), hexagonal (SBA-15) 2D e cúbica em forma de gaiola (SBA-16)[4,5]. Essas mesoestruturas apresentam um arranjo altamente ordenado de poros com diâmetros ajustados na faixa de 5-30 nm, com paredes mais espessas, e por consequência maior estabilidade hidrotérmica quando comparados a outras SMOs. A SBA-15 apresenta um arranjo ordenado hexagonal e é obtida com superfície específica que varia de 690 a 1040 m²/g e espessura de parede de 3,1 a 6,4 nm[6].

Os altos valores de área superficial específica dessas SMOs resultam em um aumento na adsorção de umidade na superfície, possibilitando seu uso em mecanismos sensores de umidade. A SBA-15 dopada com LiCl já foi estudada como sensor de umidade [7-9] mas o LiCl pode reagir com as paredes do material durante a preparação, destruindo sua estrutura, além disso a quantidade de LiCl é reduzida em atmosfera de alta umidade por causa de sua solubilidade em água [7]. Com o intuito de resolver esses problemas, são adicionados óxidos metálicos à SBA-15, para obter um material sensível à umidade e que também apresente boa estabilidade térmica e química [10].

O objetivo deste trabalho consiste na obtenção e caracterização físico-química e microestrutural de uma sílica mesoporosa do tipo SBA-15 com a incorporação de uma grande quantidade de MgO, ainda com alta área superficial e mantendo a estrutura ordenada de poros.

MATERIAIS E MÉTODOS

Síntese da sílica SBA-15

Pluronic P123 poli (óxido de etileno)-poli(Óxido de propileno)-poli (óxido de etileno) copolímero tribloco (EO₂₀-PO₇₀EO₂₀, M_{média} 5800) foi doado pela BASF, ortossilicato de tetraetila (TEOS) foi adquirido da Sigma-Aldrich Co. e ácido

clorídrico foi adquirido da Merck. Todos os reagentes foram utilizados como recebidos. A síntese de SBA-15 sílica foi semelhante à descrita por MATOS[1]. Na síntese, o Pluronic P123 foi disperso em solução aquosa de HCl sob agitação magnética na temperatura de 25°C. Em seguida, foi adicionado TEOS gota a gota, sob agitação mecânica e magnética. A seguinte composição do gel de síntese foi utilizada: 1,0 TEOS/0,0167 P123/5,82 HCl/190 H₂O. O gel de síntese foi mantido sob agitação durante 24 h, e depois foi transferido para frasco de Teflon, hermeticamente fechado, e mantido sob aquecimento a 100°C por 2 dias. Em seguida, o produto sólido foi filtrado, lavado exaustivamente com água deionizada e seco ao ar à temperatura ambiente. Finalmente, a amostra conforme sintetizada foi calcinada sob atmosfera dinâmica de N₂ em 540°C por 5 h e em seguida sob atmosfera dinâmica de ar na mesma temperatura por mais 3 h.

Síntese da sílica SBA-15/MgO

A uma suspensão aquosa contendo 1,7 g de SBA-15 calcinados foram adicionados 4,24 g de Mg(NO₃)₂.6H₂O. A mistura foi mantida sob agitação magnética na temperatura de 80°C até evaporação completa da água e obtenção do material na forma de um pó branco que foi identificado como SBA-15/Mg(NO₃)₂.xH₂O. Esse material foi submetido à calcinação sob atmosfera dinâmica de N₂ na temperatura de 600°C.

Os materiais SBA-15, SBA-15/Mg(NO₃)₂.xH₂O e SBA-15/MgO foram caracterizados por análise elementar, termogravimetria, microscopia de eletrônica de varredura, microscopia eletrônica de transmissão e isotermas de adsorção/dessorção de N₂.

As curvas de termogravimetria e termogravimetria derivada (TG/DTG) foram obtidas a partir da termobalança modelo TGA51 (Shimadzu) usando razão de aquecimento de 10°C/min, atmosfera dinâmica de ar (50 mL / min) e cadinho de Pt contendo 25 mg de amostra. A determinação de nitrogênio foi executada por análise elementar empregando o equipamento Elemental Analyser 2400 CHN (Perkin-Elmer). Microscopia eletrônica de varredura foi feita com um microscópio PhilipsXL30, a microscopia eletrônica de transmissão foi feita com um microscópio JEOL JEM2100. Foi realizada análise por adsorção de N₂ utilizando um equipamento ASAP2000 da Micromeritics.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As curvas TG/DTG (Figura 1) evidenciaram duas etapas principais de perda de massa. A primeira ocorreu entre 25 e 230°C ($\Delta m = 53,5\%$) como consequência da liberação de água de umidade e água de cristalização do $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ incorporado na SBA-15. A segunda etapa corresponde à decomposição térmica ($\Delta m = 19,7\%$) do sal anidro, $Mg(NO_3)_2$, para formação MgO . Após o processo de decomposição térmica foi obtido 27% do material SBA-15/ MgO .

O resultado da análise elementar desta amostra indicou 5,5% de nitrogênio. A associação dos resultados de análise elementar e TG/DTG indicou a presença de cerca de 8% (m/m) de MgO nesta amostra. Portanto, após a calcinação a 600°C, o material obtido tem cerca de 70% em peso de SiO_2 e 30% em peso de MgO .

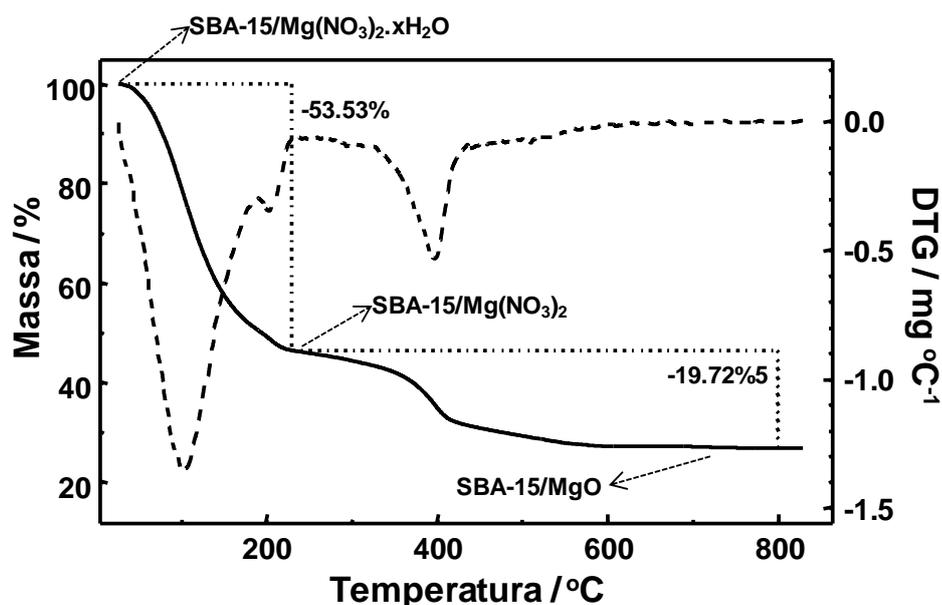


Figura 1 – Curvas TG/DTG obtidas a 10 °C/min e sob atmosfera dinâmica de ar da amostra SBA-15 / $Mg(NO_3)_2 \cdot xH_2O$.

As micrografias obtidas por MEV (Figura 2) mostram que tanto a SBA-15 pura como a SBA-15/ MgO apresentaram uma estrutura do tipo bastonete, que é típica do SBA-15.

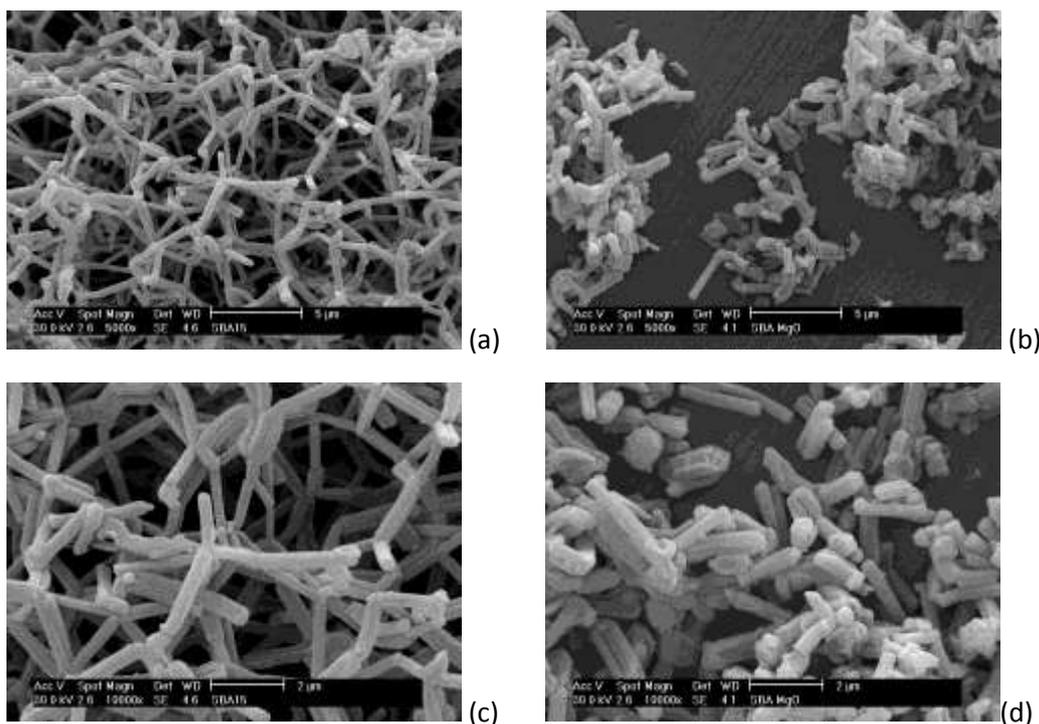


Figura 2 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura: SBA-15(a) e (c), SBA-15/MgO (b) e (d).

A Figura 3 apresenta as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão. As micrografias mostram os poros com vista do topo (a) e (c) onde podemos ver que tanto a SBA-15 pura como a SBA-15/MgO apresentam um arranjo de poros altamente simétricos formando uma estrutura hexagonal com tamanhos menores que 10 nm, e com vista lateral (b) e (d) com estrutura lamelar, que seria a projeção da lateral dos poros cilíndricos. As amostras de SBA-15/MgO apresentam uma redução no contraste em comparação com a SBA-15 pura, com o escurecimento dos poros, o que indica que o MgO foi incorporado na SBA-15 preenchendo os poros.

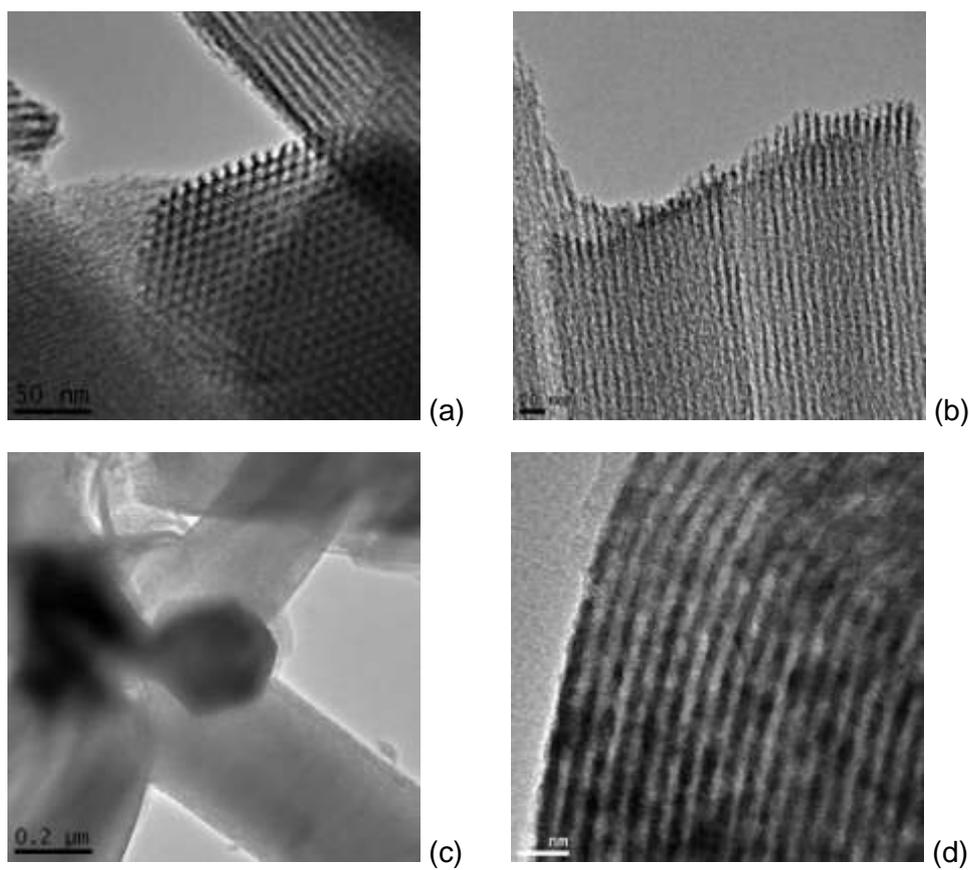


Figura 3: Micrografias obtidas por MET de pós de SBA-15 (a) e (b) e SBA-15/MgO (c) e (d).

A superfície específica, volume de poros e distribuição de tamanho de poros foram obtidas por medidas de adsorção de N_2 . As amostras foram degaseificadas sob pressão reduzida a $100\text{ }^\circ\text{C}$ por 10h, e em seguida foram submetidas as medidas de adsorção/dessorção para obtenção das isotermas na temperatura de nitrogênio líquido. A curva de distribuição de tamanho de poros foi obtida a partir dos dados de dessorção da isoterma pelo método BJH e a área superficial específica a partir dos dados de volume adsorvido na faixa de 0,05 a 0,30 de P/P_0 .

A Figura 4 apresenta as isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio obtidas para SBA15 (a) e SBA15/MgO (b).

A partir dos resultados de dessorção e aplicando o método BJH foi obtida a curva de distribuição de tamanho de poros, assumindo uma geometria cilíndrica dos

poros. A Figura 5 apresenta as curvas de distribuição de tamanho de poros dos pós SBA-15 (a) e SBA-15/MgO (b).

Com os resultados obtidos de adsorção na faixa de pressões parciais P/P_0 de 0,05 a 0,30 e aplicando o método BET foram obtidos os valores de superfície específica dos pós SBA-15 (a) e SBA-15/MgO (b), os valores de volume total de poros foram estimados a partir do volume de N_2 adsorvido a uma pressão relativa $P/P_0 = 0,99$. A Tabela 1 lista os resultados de área superficial específica, diâmetro médio de poros e volume de poros dos pós SBA-15 e SBA-15/MgO.

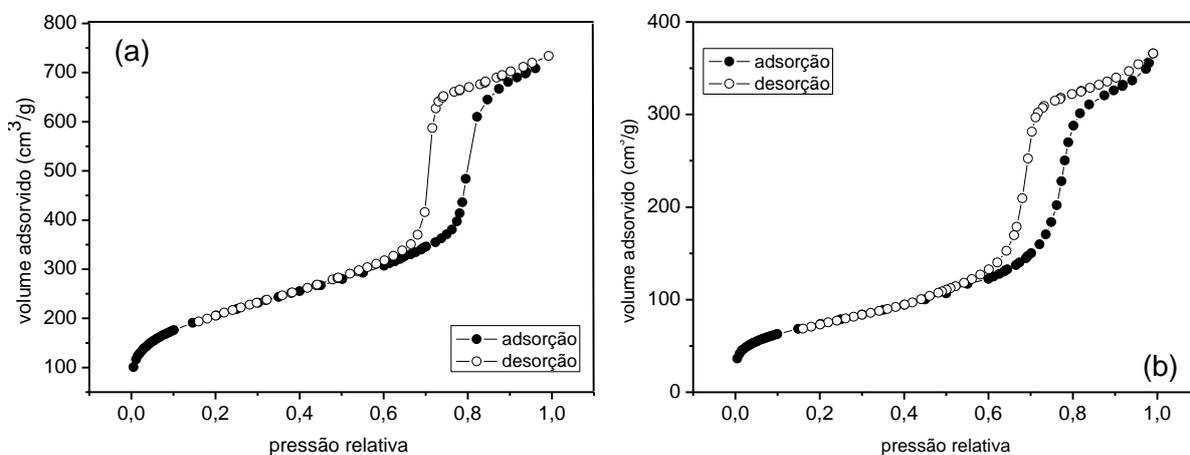


Figura 4: Isotermas de adsorção/dessorção dos pós de SBA-15 (a) e SBA-15/MgO (b)

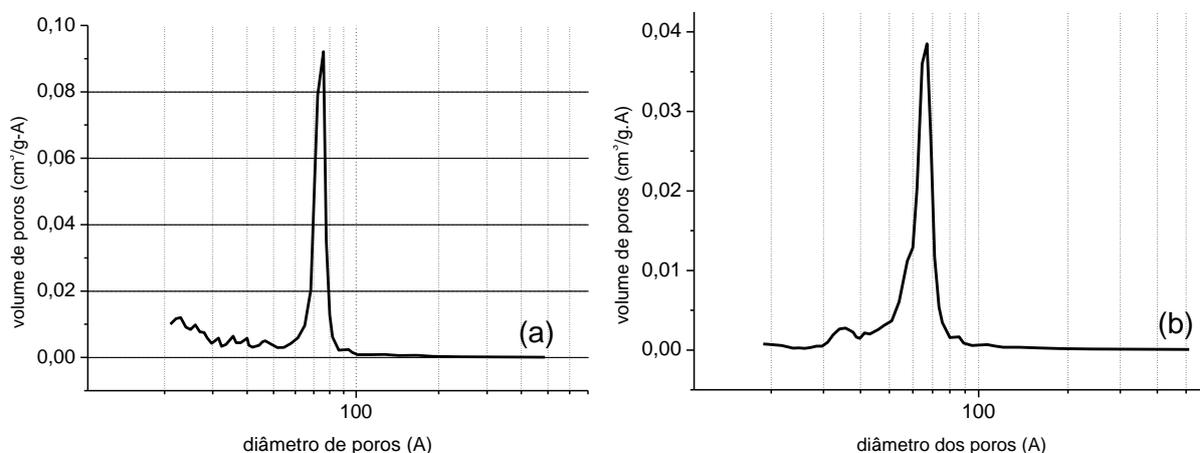


Figura 5: Curvas de distribuição de tamanho de poros dos pós de SBA-15 (a) e SBA-15/MgO (b).

Tabela1: Valores de área superficial específica (S_{BET}), diâmetro médio de poros (ϕ_{poros}) e volume de poros (V_{poros}) dos pós SBA-15 e SBA-15/MgO.

Amostra	S_{BET} (m ² /g)	ϕ_{poros} (Å)	V_{poros} (cm ³ /g)
SBA-15	742	63	1,17
SBA-15/MgO	346	66	0,57

As isotermas de adsorção de nitrogênio (Figura 4) de ambos os materiais são do tipo IV, típicas de estrutura mesoporosa. Então se pode concluir que quando o MgO foi adicionado à matriz de sílica, a estrutura mesoporosa foi preservada. A histerese mostrada nas isotermas é do tipo H1, que é associada a sólidos meso e macroporosos regulares de formato cilíndrico. A medida de adsorção de N₂ também mostrou que com a introdução do alto teor de MgO na sílica houve redução no valor da área superficial específica e no volume de poros (Tabela 1), indicando que o MgO foi incorporado à sílica na superfície e dentro dos poros. A Figura 5 evidencia que a distribuição do tamanho de poros, para ambos os materiais, é estreita e monomodal.

CONCLUSÃO

Os resultados revelaram que apesar da grande quantidade de MgO (30% em peso) incorporada na matriz de SBA-15, a estrutura mesoporosa ordenada da sílica foi preservada. Como consequência da incorporação desse alto teor de MgO houve a diminuição no valor da área superficial específica de 742 m²/g para 346 m²/g, e também a redução no volume de poros de 1,17 cm³/g para 0,57 cm³/g. Apesar dessas alterações nas propriedades texturais e de superfície da SBA-15 com a incorporação do MgO, o material apresenta potencialidade para ser testado como sensor de umidade, principalmente porque a área superficial específica ainda é alta e o óxido presente na SBA-15 é estável química e termicamente.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Matos, J. R.; Mercuri, L. P.; KRUK, M.; Jaroniec, M. Toward the synthesis of extra-large-pore MCM-41 analogues. *Chemical Materials*. v. 13, p. 1726 – 1731, 2001.
- [2] Kresge, C.T.; Leonowicz, M.E.; Roth, W.J.; Vartuli, J. C.; Beck, J.S., Ordered Mesoporous Molecular Sieves Synthesized by a liquid-crystal template mechanism, *Nature*, v. 359, p.710-712, 1992.
- [3] Vinua, A.; Moria, T.; Arigab, K., New families of mesoporous materials, *Science and Technology of Advanced Materials*, v. 7, p. 753–771, 2006.
- [4] Zhao, D.; Feng, J.; Huo, Q.; Melosh, N.; Fredrickson, G. H.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D., Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstroms Pores, *Science*, v. 279, p. 548-552, 1998.
- [5] Zhao, D.; Huo, Q.; Feng, J.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D., Nonionic Triblock and Star Diblock Copolymer and Oligomeric Surfactant Synthesis of Highly Ordered, Hydrothermally Stable, Mesoporous Silica Structures, *J. Am. Chem. Soc.*, v.120, n. 24, p. 6024-6036, 1998.
- [6] Magalhães, D., Síntese, Caracterização e Aplicação de sílica Mesoporosa Esférica como Adsorvente. 2011, 104p. Tese (Doutorado) – Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo.
- [7] Geng, W. C., Wang, R.; Li, X. T.; Zhou, Y. G.; Zhang, T.; Tu, J. C.; He, Y.; Li, N., Humidity Sensitive Property of Li-Doped Mesoporous SBA-15, *Sens. Actuators B:Chem.*, v.127, p. 323-329, 2007.
- [8] Zhang, T.; Wang, R.; Geng, W. C., Li, X. T.; Qi, Q.; He, Y.; Wang, S. J., Study on Humidity Sensing Properties Based on Composite Materials of Li-Doped Mesoporous Silica A-SBA-15, *Sens. Actuators B: Chem*, v. 128, p. 482-487, 2008.
- [9] Tu, J. C.; Wang, R.; Geng, W. C.; Lai, X. Y.; Zhang, T.; Li, N.; Yue, N. Y.; Li, X. T., Humidity Sensitive Property of Li-doped 3D Periodic Mesoporous Silica SBA-16, *Sens. Actuators B:Chem.*, v. 136, p.392-398, 2009.
- [10] Wang, R.; Liu, X.; He, Y.; Yuan, Q.; Xiaotian, L.; Geyu, L.; Zhang, T., The Humidity-Sensitive Property of MgO-SBA-15 Composites in One-Pot Synthesis, *Sens. Actuators B:Chem.*, v. 145, p. 386-393, 2010.

AGRADECIMENTOS

FAPESP, CNPq e CAPES