

DESENVOLVIMENTO E APLICAÇÃO DE MATERIAIS MESOPOROS EM PROCESSOS ADSORTIVOS

Hiohana Rilary Moraes Sacon (PIBIC/CNPq/FA/UEM), Rogério dos Santos Maniezzo (PIC/UEM) Andrelson Wellington Rinaldi (Orientador),
e-mail: awrinaldi@uem.br

Universidade Estadual de Maringá / Centro de Ciências Exatas/Maringá, PR

Química/Química Inorgânica

Palavras-chave: SBA, Adsorção, Azul de metileno

Resumo:

A SBA-16 é um dos materiais mesoporosos mais explorados na atualidade. Presente trabalho apresenta os resultados de síntese e caracterização de SBA-16 dopada com íons Ni^{2+} . O material foi sintetizado, caracterizado através de difração de raio-X, espectroscopia de absorção na região do Ultra-violeta visível drift, microscopia eletrônica de transmissão e fisissorção de nitrogênio a 77K. A inserção dos íons metálicos na estrutura da SBA-16 não alterou seu ambiente cristalográfico, e as medidas de absorção molecular evidenciaram a inserção de íons Ni^{2+} na matriz. Através da morfologia, foi observado que não houve a formação de óxido metálico no interior dos poros da SBA-16-Ni, além disso, este material apresentou uma discreta diminuição de tamanho e volume de poros, relativa a inserção de íons Ni^{2+} no material, contudo, a inserção de íons Ni^{2+} na SBA-16, potencializou em ~14% a capacidade de adsorção de azul de metileno.

Introdução:

A SBA-16 é um dos materiais mesoporosos mais estudados desde a sua descoberta (1998) por Zhao *et al.*,^[1]. Obtiveram um material constituído por uma rede de silício e oxigênio organizados de forma hexagonal e bidimensional com diâmetro médio de poros superiores à 3 nm, obtidos a partir do tetraetoxissilano (TEOS) como fonte de Silício e do Pluronic F127 como *template*. O agente direcionador, Pluronic F127 é um surfactante não-iônico, atóxico, biodegradável e de baixo custo. É um copolímero, composto por três blocos, sendo eles poli(etileno glicol) e poli(óxido de etileno), com estrutura $(EO_{106}PO_{70}EO_{106})$. A cadeia interna deste polímero é hidrofóbica, capaz de interagir com fases oleosas, e suas extremidades são hidrofílicas, capazes de interagir com fase aquosa. Estas micelas em meio ácido se agregam, formando micelas esféricas que são termodinamicamente estáveis^[1,2]. Uma das vantagens da SBA-16, quando comparada a MCM-41, é a capacidade de ajuste de tamanho de poros e resistência a elevadas temperaturas, podendo ser considerado como um bom suporte para catalisadores^[1,3]. Além disso, a SBA-16 apresenta outras vantagens sobre sua antecessora da mesma classe, como *p.e.*, poros maiores, elevada

estabilidade hidrotérmica; paredes da estrutura mais espessa; elevada área específica; maior volume e uniformidade de poros.

A SBA-16 apresenta simetria cúbica de corpo centrado e poros correspondentes ao grupo espacial Im_3m em que, cada poro está conectado com oito vizinhos mais próximos. A matriz hexagonal do poro é formada por canais paralelos que estão interligados em forma tridimensional. Essa conformação permite que outras moléculas consigam acessar e difundir em todas as direções da SBA-16. O esquema de formação da SBA-16 encontra-se ilustrada na Figura 1. Foi realizada em meio ácido utilizando o Pluronic F127 como direcionador e o TEOS como fonte de Sílica.

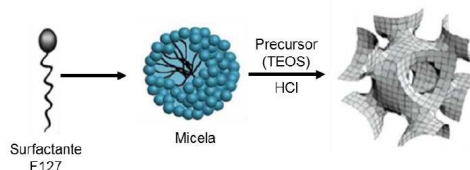


Figura 01. Esquema de síntese da SBA-16.

Uma aplicação ambientalmente correta deste material, é a aplicação no tratamento de efluentes, principalmente corantes, que muitas vezes são descartados de formas equivocadas no meio ambiente. Com o intuito de minimizar o descarte direto destas espécies no meio ambiente, diversos são os esforços realizados para desenvolver materiais que possam ser empregados em tecnologias para o tratamento destes efluentes. O presente trabalho avaliou a eficácia do processo de síntese e as características do material, com intuito de posteriormente emprega-los como adsorventes em processos de tratamento de águas contendo corante.

Materiais e métodos

Síntese da SBA-16 e SBA-16-Ni

Os materiais mesoporosos foram sintetizados conforme procedimento relatado por Zhao *et. al.*, (1998)^[1]. Adicionou-se 10,5 g de Pluronic F-127 em 525 mL de HCl (0,4 M), sob vigorosa agitação a 45°C por 60 min. Posteriormente, 39 mL de n-butanol, 1,7 g nitrato de níquel hexahidratado e 50,1 g de TEOS foram adicionados e a solução permaneceu sob agitação por 24 h a 45°C. O gel formado foi tratado termicamente a 98°C por 24 h. O precipitado obtido foi filtrado e seco em estufa a 100°C por 12 h. O material foi submetido a tratamento térmico a 550°C por 5 h (aquecimento 1°C/min), e o material final foi a SBA/16-Ni.

Caracterizações

Os padrões de difração de raio-X de baixo ângulo ($0,5^\circ < 2\theta < 5^\circ$) foram obtidos em um difratômetro Bruker D8-Advance e em ângulos de $20^\circ < 2\theta < 80^\circ$ foram obtidos em um difratômetro Shimadzu modelo XRD-6000, ambos com fonte de cobre (CuK_α , $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), operando em tensão de 40 kV e corrente de 30 mA. As imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) foram obtidas em um equipamento JEOL JEM-1400 operando a 120 kV. As propriedades texturais foram determinadas por fisissorção de N_2 a 77K em um equipamento ASAP 2020C-Micromeritics e analisado no

software Quantachrome NOVA-1200E. As áreas específicas foram avaliadas pelo método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) e a distribuição de tamanho de poros foi calculada usando o Barrett-Joyner-Halenda (BJH). Os espectros de refletância difusa foram obtidos em um espectrômetro Perkin Elmer Lambda-1050, faixa de varredura de 200 a 800 nm e passo de 1 nm. Os testes de adsorção foram realizados em um espectrômetro da Ocean Optics modelo USB2000.

Resultados e Discussão

As orientações estruturais dos materiais foram avaliadas através dos difratogramas de raio-X (DRX) (Figura 2A), foi observado que os materiais (SBA-16 e SBA-16-Ni) apresentam as mesmas características, ou seja, a inserção de íons Ni^{2+} não alterou a estrutura do material, como observa-se no *inset* da Figura 2A. Além disso, o DRX do material SBA/16-Ni não apresentou picos aparentes de NiO, segundo o cartão AMCSD 9008693. A Figura 2B apresenta os espectros de refletância difusa UV-Vis dos materiais, observa-se a presença do metal níquel na SBA/16-Ni através da banda de absorção em 240 e 310 nm, referente a transferência de carga ligante metal (O-Ni). Além disso, a presença de uma banda assimétrica na região de 400 a 650 nm pode ser atribuída às transições *d-d* da espécie Ni^{2+} ^[4]. O material SBA/16-Ni apresentou bandas *d-d* de baixa intensidade em 650 e 720 nm, que são características de íons Ni^{2+} coordenados octaédricamente no material^[5]. A morfologia do material foi analisada através de microscopia eletrônica de transmissão, e observa-se na Figura 2C, que a SBA/16-Ni não apresentou formação de partículas, ou seja, não ocorreu a formação de óxido em sua estrutura corroborando com os dados de DRX. Os materiais apresentaram morfologia característica da SBA/16 com poros ao longo da direção [1 1 1] e ao longo da direção [1 0 0], atestando que a estrutura é tridimensional cúbica de corpo centrado referente ao grupo espacial Im_3m ^[6]. A presença de íons Ni^{2+} no material foi determinada por espectrometria de absorção atômica Chama-AAS e determinou-se ca. 0,44% (w/w). As isotermas de fisissorção dos materiais estão ilustradas na Figura 2D, e os materiais apresentam isotermas de tipo IV(a) com histerese do tipo H2 de acordo com a classificação da IUPAC^[1]. A Tabela 1 apresenta as propriedades texturais dos materiais. Observa-se que os valores de área específica, diâmetro médio de poro, volume e tamanho médio de poros são semelhantes, sendo apenas o diâmetro médio de poro igual.

Tabela 1 Propriedades texturais dos materiais mesoporosos^a.

Materiais	2θ (°)	d_{110} (nm)	a_0 (nm)	d_w (nm)	S_{BET} (m^2/g^{-1})	V_t (cm^3/g)	V_m (cm^3/g)	V_m/V_t (%)	D_p (nm)
SBA/16	9.81	9.81	13.87	6,34	649.101	0.22	0.16	72.72	5.67
SBA/16-Ni	10.27	10.27	14,52	6.90	662,026	0.26	0.16	61.53	5.67

^a d_{110} : Índices de Miller; a_0 : Parâmetro de cela unitária ($a_0 = \sqrt{2}d_{110}$); d_w : distância interplanar ($d_w = \sqrt{3}a_0/2 - D_p$); S_{BET} : Área específica; V_t : BJH volume de poros; V_m : volume médio de tamanho de poros; D_p : diâmetro médio de poros. Através da lei de Bragg determinou-se a distância interplanar (d_{hkl}), sendo que (hkl) são os índices de Miller referentes ao primeiro pico da fase cúbica (110).

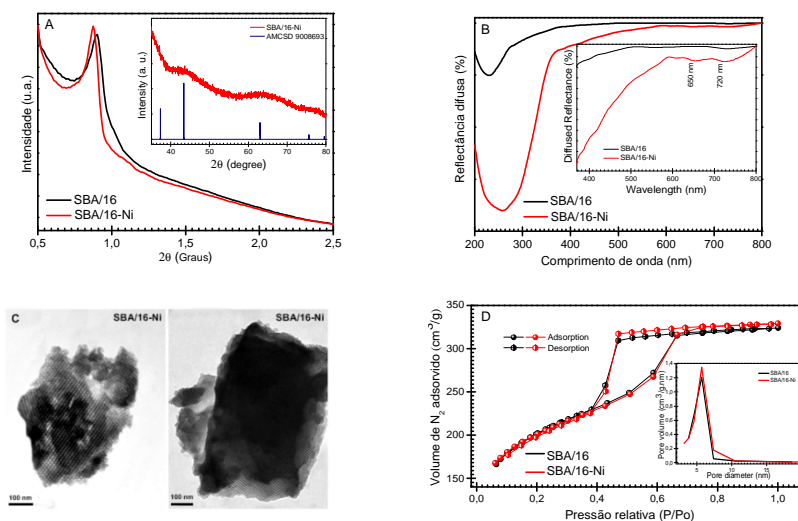


Figura 2. (A) DRX de baixo ângulo ($2\theta=0,5-2,5$) e *inset* DRX com ângulo de ($2\theta=30,0-80,0$). (B) Espectro de UV-Vis reflectância difusa e *inset* expansão da região. (C) Imagens de TEM para a SBA-16-Ni. (D) Isotermas de adsorção de N_2 e *inset* distribuição de tamanho (BJH).

Conclusões

No estudo desenvolvido foi observado que o material mesoporoso com baixa concentração de Ni^{2+} (SBA/16-Ni) não apresentou alterações estruturais quando comparada com o material mesoporoso sem a presença do metal (SBA/) conforme resultados demonstrados por DRX, BET e TEM. Neste estudo ainda pode-se evidenciar que a baixa concentração de Ni^{2+} no material não foi suficiente para levar a formação de óxido no material, que obstruiria os canais. Além disso, o níquel presente no material mesoporoso apresentou um efeito sinérgico nos parâmetros físicos químicos, promovendo maior interação com o corante azul de metileno em pH 7,0. O material SBA/16-Ni adsorveu $375,61 \text{ mg g}^{-1}$, valor que foi considerado satisfatório para processos adsortivos de azul de metileno, uma vez que, este valor é superior a valores de adsorção apresentado por muitos materiais empregados nestes processos.

Agradecimentos

A CAPES/CNPq, à Fundação Araucária, UEM, LMSen e COMCAP/UEM.

Referências

- 1 - Zhao, D. *et. al.*, **JACS**, 120, (1998), 6024-6036.
- 2 - Min, B-H. *et. al.*, **Chem. Commun.**, 47, (2011), 4673-4675.
- 3 - Katiyar, A. *et. al.*, **J. Chromatogr. A**, 1122, (2006), 13-20.
- 4 - Rives, V.; Kannan, S., **J. Mater. Chem.** 10 (2000) 489-495.
- 5 - Cheng, C.F. *et. al.*, **Chem. Phys. Lett.** 382 (2003) 496-501.
- 6 - Thommes, M. *et. al.*, **Pure Appl. Chem.** 87 (2015) 1051-1069.