

Síntese e caracterização de organosílicas mesoporosas periódicas (PMOs) funcionalizadas para estudo de reatividade em catálise.

Luelc Souza da Costa(IC)^{1*}, Daniel Góes de Almeida(PG)¹, Luiz Constantino Grombone Vasconcellos(PQ)¹, Francisco Santos Dias(PQ)¹

¹Universidade Federal do Ceará; Departamento de Química Orgânica e Inorgânica; Av. Humberto monte, s/n; CEP: 60451970; Fortaleza-Ce; Brasil; E-mail: luelc_souza@yahoo.com.br

Palavras Chave: PMO, Organosílica, P123, Mesoporos.

Introdução

O desenvolvimento de materiais porosos com potencial de aplicações é um campo da pesquisa em ascensão. As organosílicas mesoporosas periódicas (PMOs), possuem área superficial maior que $250 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ e tamanhos de poros de 20 à 500 Å, apresentando uma estrutura molecular organizada devido à distribuição periódica dos grupos orgânicos no material. O surfactante Pluronic 123 funciona como agente direcionador de estrutura, e pode ser removido do material por extração com solvente ou calcinação¹. Os PMOs estudados possuem sítios de coordenação possibilitando o encapsulamento de metais à sua estrutura, para uso em catálise. Esses materiais foram obtidos de duas organosílicas, o 1,4-bis(trietoxisilil)benzeno (BTEB), e o tetraquis[3-(trimetoxisilil)propil]cyclam (TTMPC) pelo processo de síntese direta. Variou-se as proporções molares de BTEB e TTMPC, gerando os materiais: OSCY01, OSCY02 e OSCY03 contendo 10%, 20% e 30% de TTMPC respectivamente.

Resultados e Discussão

As análises termogravimétricas (TG e DTG) dos PMOs, realizadas sob atmosfera de nitrogênio, mostraram eventos de perda de massa abaixo de 100°C, devido à remoção de água adsorvida. Os demais eventos correspondem à decomposição dos grupos orgânicos nos PMOs, sendo estáveis até 280°C. Não foi observado nenhum evento de perda de massa entre 120-280°C indicando a remoção do surfactante^{2,3}. Os espectros de absorção na região do infravermelho confirmaram as principais ligações entre os átomos constituintes dos PMOs, atribuídas as bandas de deformação. Foi observado o aumento da intensidade das bandas referentes à ligação C-N do cyclam, em torno de 1470 cm^{-1} com o aumento da concentração de TTMPC nos materiais³. A ausência de bandas referentes à deformação C-H de alifáticos, concorda com a análise termogravimétrica no que se refere a ausência do surfactante. Os resultados de difração de raios-X dos PMOs mostraram um pico em baixo ângulo de difração, em torno de 2,0 (2θ graus), atribuído a formação de uma estrutura conhecida como “wormhole”, traduzido como “buraco de

minhoca”, sugerindo que todos os materiais apresentam mesoporos distribuídos em arranjo com tendência hexagonal. Foram observados outros três picos de difração na região de $10 < 2\theta \text{ (graus)} < 40$ atribuídos a uma organização periódica dos grupos orgânicos e inorgânicos na parede mesoporosa. Esses picos estão em torno de 11, 23 e 36 2θ (graus), atribuídos aos espaçamentos entre os átomos de silício, entre os anéis benzênicos, e entre os átomos de silício e oxigênio respectivamente. As isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio são do tipo IV de acordo com a classificação da IUPAC, apresentando curvas de histerese, indicando que os PMOs possuem mesoporosidade^{2,3}. Percebe-se um aumento da área superficial (S_{BET}) com a diminuição da concentração de TTMPC nos materiais, e variações de diâmetro e volume de poro (D_p e V_p) como pode ser observado na tabela 1.

Tabela 1. Dados texturais dos PMOs.

Amostra	$S_{\text{BET}} (\text{m}^2/\text{g})$	$D_p (\text{Å})$	$V_p (\text{cm}^3/\text{g})$
OSCY01	501	71, 43	0, 94
OSCY02	437	57, 79	1, 07
OSCY03	299	124, 86	0, 80

Conclusões

Os resultados revelaram que todos os PMOs possuem uma estrutura do tipo “buraco de minhoca”, indicando uma tendência para um arranjo hexagonal dos mesoporos, com elevadas áreas superficiais, e boas estabilidades térmicas, sendo estáveis até 280 °C sob atmosfera de nitrogênio. Os espectros de infravermelho confirmaram as principais ligações dos átomos constituintes. Esses materiais possuem diferentes proporções do monômero contendo cyclam, conferindo modificações estruturais que altera a área superficial, diâmetro e volume do poro, assim todos serão utilizados nas etapas de testes catalíticos.

Agradecimentos

UFC, FUNCAP, CNPq-PIBIC, LaFQMInC, IFGW

¹ Hoffmann, F., et al.; *Angew. Chem. Int. Ed.* 45, **2006**, 3216.

² Bion, N., et al.; *J. Mater. Chem.*; v. 13, **2003**, p. 1990.

³ Sujandi, et al.; *Journal of Catalysis*, v. 243, **2006**, p. 410.