

Obtenção de Dióxido de Silício pelo Método dos Precursores Poliméricos.

C. T. Oliveira*, S.R. Granado, S. A. Lopes, A. A.Cavalheiro.
CPTREN/UEMS - Centro de Pesquisas Tecnológicas em Recursos Naturais
R. Emílio Mascoli, 275 – Centro. Naviraí/MS, CEP: 79.950-000
Unidade de Naviraí- Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul
Fone/Fax: (67) 3924-4300. *E-mail: cinthia_quimica@hotmail.com

RESUMO

O Método dos Precursores Poliméricos é hábil para obtenção de vários tipos de óxidos com grande reatividade superficial quando obtido na forma particulada. Vários tipos de óxidos tipo MO_2 como os de titânio, zircônio e silício, podem ser obtidos por esta metodologia. Neste trabalho, a síntese de dióxido de silício foi monitorada por análise térmica, DRX e análise de área superficial, demonstrando a influência de vários parâmetros de síntese e calcinação. Áreas superficiais tão altas quanto $370m^2/g$ e aumento no volume de microporos foram obtidas para o material obtido com etileno glicol como agente polimerizante. O material se mostrou amorfo quando calcinado a $600\text{ }^\circ\text{C}$ em qualquer tempo de calcinação, mas a morfologia do material é fortemente influenciada pela composição da resina polimérica. Com glicerol como polimerizante, o tamanho de poro aumenta e a área superficial se reduz com o tempo de tratamento térmico, quando comparado ao etileno glicol.

Palavras-chaves: SiO_2 , Precursores Poliméricos, Análise Térmica, Porosimetria.

INTRODUÇÃO

Muitos materiais cerâmicos são estudados do ponto de vista da rota de síntese. O dióxido de titânio é um importante material semicondutor aplicado em fotocatalise, e o silício é um dos modificadores estudados para inserção no dióxido de titânio. O interesse no estudo do dióxido de titânio se dá pelos níveis elevados de poluição presentes tanto em ambientes aquáticos como atmosféricos. Os micro-poluentes orgânicos são carcinogênico e mutagênico. Este tipo de poluente advém de efluentes industriais, farmacêuticas, têxteis ou de atividades agropecuárias.

O dióxido de titânio é muito utilizado em catálise heterogênea, pois as técnicas convencionais de tratamento não são eficazes para despoluição deste micropoluentes⁽¹⁻⁴⁾. A fotocatalise heterogênea vem merecendo destaque em pesquisas recentes, sendo um processo que utiliza um semicondutor irradiado por luz ultravioleta. Neste processo, ocorre a geração de espécies oxidantes, como o radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$), que tem alto poder oxidante e leva a mineralização dos poluentes. O dióxido de silício é empregado como modificador em várias matrizes utilizadas em catálise e adsorventes⁽⁵⁻⁸⁾. Por isso, é interessante investigar o comportamento deste tipo de material segundo a metodologia proposta, visando adquirir conhecimento na metodologia de síntese de fases mistas de óxido de titânio e silício obtidas pelo método dos precursores poliméricos.

O Método dos Precursores Poliméricos tem vantagens de preparo da solução e alta homogeneidade, demonstrando obtenção de pós cristalinos e nanométricos com tamanho de partícula controlados. Devido a maior quantidade de matéria orgânica nos poliésteres precursores, os pós resultam em maior área superficial, o que aumenta a eficiência em fotocatalise heterogênea. O método baseia-se na formação de uma resina polimérica produzida pela poliesterificação entre um complexo metálico, usando ácidos hidroxicarboxílicos e um poliálcool. A escolha deste último influencia a formação de poros e a área superficial do material, pois suas estruturas diferentes se complexam de formas distintas com o ácido^(9,10).

Dentro deste contexto, uma cerâmica mesoporosa pode ser sintetizada a partir de precursores organometálicos, onde a etapa crítica se encontra no tratamento térmico. Materiais com alta difusividade iônica, quando obtidos por esta metodologia, podem resultar em pós aglomerados e sinterizados, devido a reação exotérmica na queima da cadeia carbônica. Entretanto, ao utilizar atmosfera inerte, a matéria orgânica residual permanece como fase mista na matriz, elevando a reatividade superficial das partículas. Materiais inorgânicos podem ser utilizados como suporte para matrizes de carbono mesoporoso, com potencial para uso como adsorventes em muitos processos de separação e purificação. O carbono exibe predominância para matriz microporosa, o que faz de suportes inorgânicos, em geral a sílica, serem adequados para ajustar o tamanho de poros. Um material contendo carbono e cerâmica pode ser usado como precursor para obtenção de material inorgânico com porosidade e tamanho de partículas controladas, mediante combustão da matéria orgânica residual, levando a um material predominantemente mesoporoso⁽¹¹⁾.

MATERIAIS E MÉTODOS

A rota de síntese utilizada para a obtenção dos materiais aqui investigados foi o método dos precursores poliméricos. A rota engloba etapas de complexação dos cátions com ácido cítrico 99,5%, marca Synth, homogeneização e posterior poliesterificação com um poliol. Este poliéster é então polimerizado antes da decomposição térmica para obtenção do material. O uso do agente polimerizante, normalmente constituído por moléculas pequenas de poliol, é capaz de gerar uma matriz polimérica precursora de fácil degradação térmica. Em todas as amostras investigadas neste trabalho, foi utilizado o ácido cítrico como complexante e o precursor de silício Tetraortossilicato de etila 99% (TEOS), Aldrich, que é dissolvido em uma mistura de ácido cítrico em etanol absoluto. O agente polimerizante é adicionado após homogeneização desta mistura prévia. A razão molar de 1 mol de TEOS para 2,5 mols de ácido cítrico foi mantida em todas as amostras.

Depois da homogeneização da solução, o agente polimerizante é adicionado para promover a reação de poliesterificação entre 90-120 °C e polimerização a 250 °C por 2 horas, em forno tipo mufla, com atmosfera estática. Foi estudada a influência de dois tipos distintos de poliol: etileno glicol (EG) e glicerol (GL). Para a amostra com etileno glicol, relação entre o ácido cítrico e o poliol foi de 1:2 e para o glicerol, foi de 2:3, devido à diferença no número de grupos funcionais da molécula poliol. As resinas poliésteres obtidas são então trituradas em almofariz e levadas a decomposição a 600 °C por tempos de 1, 3 e 7 horas em atmosfera de nitrogênio com fluxo de 30cc/min.

Ambas as resinas foram caracterizadas por Análise Termogravimétrica (TG) utilizando um equipamento da Netzsch - Thermische Analyse, operando com padrão de alfa alumina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) e termopar de Pt 10 (Pt/Pt-Rh 10%). Utilizou-se velocidade de aquecimento de 10 °C/min e fluxo de gás N_2 de 30cc/min. Os materiais obtidos após tratamento térmico foram analisados quanto a adsorção/dessorção de N_2 , utilizando um medidor de superfície específica da marca Micromeritics mod. ASAP 2010. A análise da energia superficial (E/k) foi feita utilizando um modelo baseado em Mecânica Estatística (MDFT – Modified Non-Local Density Functional Theory). A análise morfológica dos nanocompósitos foi executada mediante o uso de um Microscópio Eletrônico de Transmissão da marca Phillips modelo CM200.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Com o propósito de investigar a influência da cadeia poliéster na morfologia do material e no mecanismo de formação de poros, a resina poliéster foi preparada com dois tipos de agentes polimerizantes, o diol etileno glicol e triol glicerol. Na Figura 1.a são mostrados os resultados obtidos por análise termogravimétrica para os dois tipos de poliésteres. O quadro interno traz a curva dTG. A perda de massa ocorre mais pronunciadamente entre 250°C e 400°C e apresenta uma porcentagem maior de perda para o etileno glicol em temperaturas mais altas, a partir de 600°C.

Tanto pelas curvas TG como dTG, observa-se que a estabilidade térmica é 25°C maior para o poliéster contendo glicerol, o que pode estar associado ao caráter tridimensional da cadeia formada a partir dos três pontos de esterificação que o glicerol possui, diferente do etileno glicol, um diol com polimerização linear. Esta maior estabilidade está relacionada ao início da degradação, localizado em torno de 225°C para o Etileno Glicol e em 250°C, para glicerol. Ambas as matrizes assumem o mesmo patamar de perda de massa entre 450°C e 550°C, mostrando que esta etapa envolve uma matriz que independe da natureza do polioli. A partir de 550°C, verifica-se as conseqüências das diferentes estruturas do material e o poliéster contendo etileno glicol tem perda de massa mais acentuada.

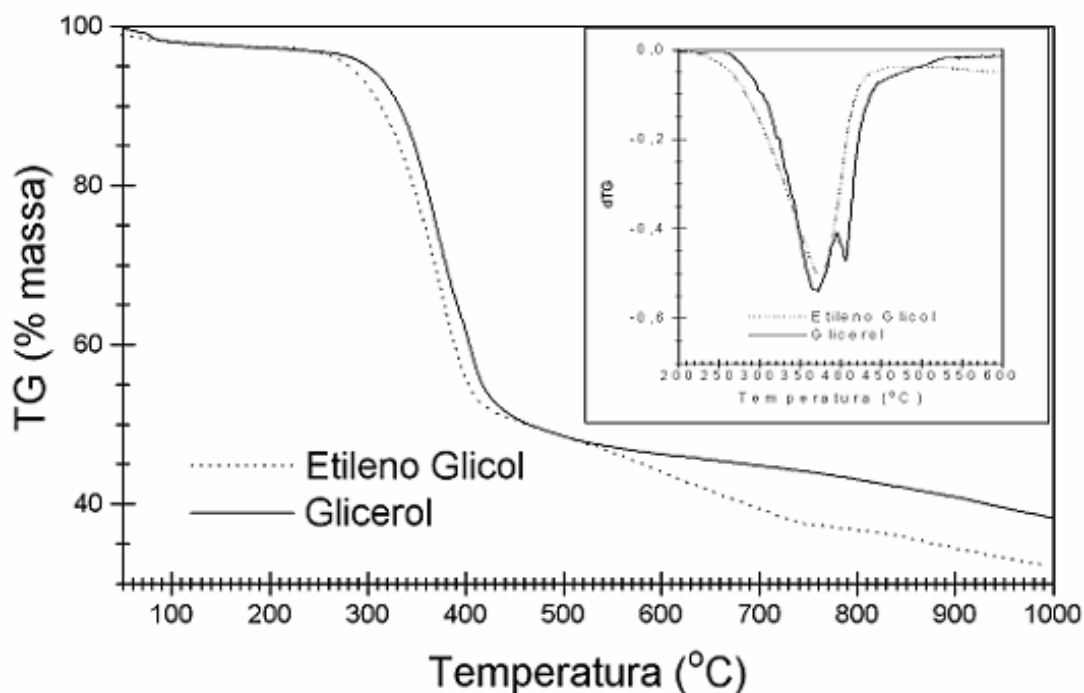


Figura 1. Análise Termogravimétrica (TG) em atmosfera de nitrogênio (30 cc/min) dos poliésteres obtidos por calcinação a 250°C por 2 horas.

Pela curva dTG do glicerol, observa-se uma segunda decomposição em 410 °C, ausente na curva dTG do etileno glicol e mais aguda que a primeira decomposição. Isto parece estar relacionado à presença de um segundo tipo de ligação na cadeia poliéster, mais estável que a primeira, levando a suspeita que a formação do poliéster não isotrópica em relação ao triol, havendo duas hidroxilas complexadas de maneira diferente que a terceira hidroxila, talvez por um efeito de impedimento estérico, já que a molécula do complexo citrato de silício é muito grande em relação ao tamanho do glicerol. Apesar do empirismo da observação, esta transformação parece estar relacionada com a formação de ligação alcóxido com silício, devido ao aparecimento de partículas esféricas de sílica nesta amostra (Figura 2).

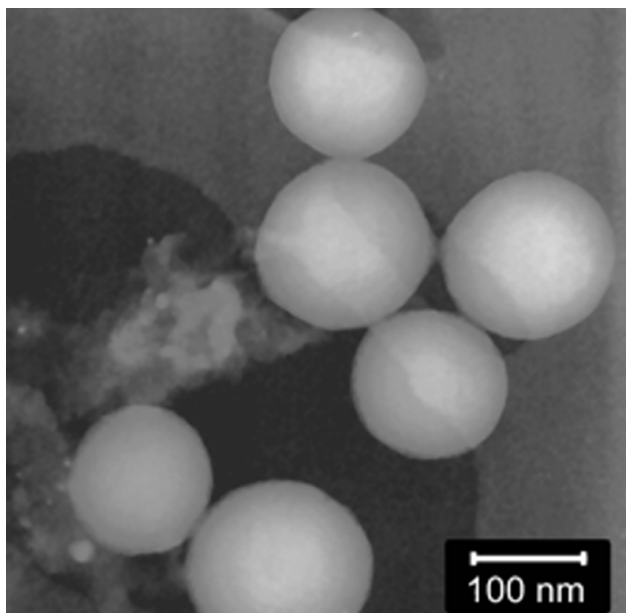


Figura 2: Microscopia Eletrônica de Transmissão da amostra obtida com o agente polimerizante glicerol: detalhe para a ocorrência de nanopartículas esféricas de SiO₂.

Após tratamento térmico a 600 °C por 1, 3 e 7 horas em atmosfera de nitrogênio, as amostras provenientes dos dois tipos de agentes polimerizantes foram caracterizadas por adsorção/dessorção de N₂. (Figura 3). O tipo de isoterma nestes dois casos, segundo classificação IUPAC ⁽¹²⁾, parecem um híbrido entre os tipos I e II, assim como a histerese das curvas de adsorção/dessorção, é um híbrido entre os tipos H3 e H4. No entanto, ao contrário das amostras provenientes do glicerol, as provenientes do etileno glicol apresentam um aumento da histerese com o tempo. A histerese em pressões relativas intermediárias está relacionada à presença de mesoporos e o etileno glicol parece favorecer esta característica morfológica.

Na Figura 4, observa-se a distribuição de poros, segundo a classificação IUPAC. Há volume de poros em três intervalos de tamanhos. O volume acumulado até 2 nm é classificado como microporo, de 2 a 50 nm, como mesoporo, e acima de 50 nm, como macroporo. Para o etileno glicol, observa-se que o volume de microporo aumenta com o tempo, de ausente inicialmente (1 hora) até $0,01\text{cm}^3/\text{g}$ para 7 horas, comportamento similar ao dos mesoporos, onde o volume quase dobra de 1 para 7 horas. Por outro lado, o volume de macroporos é estável entre 1 e 3 horas, mas sofre aumento para 7 horas. Para as amostra provenientes do glicerol, o volume de microporos decresce com o tempo, mas os volumes de mesoporos e macroporos sofrem aumento.

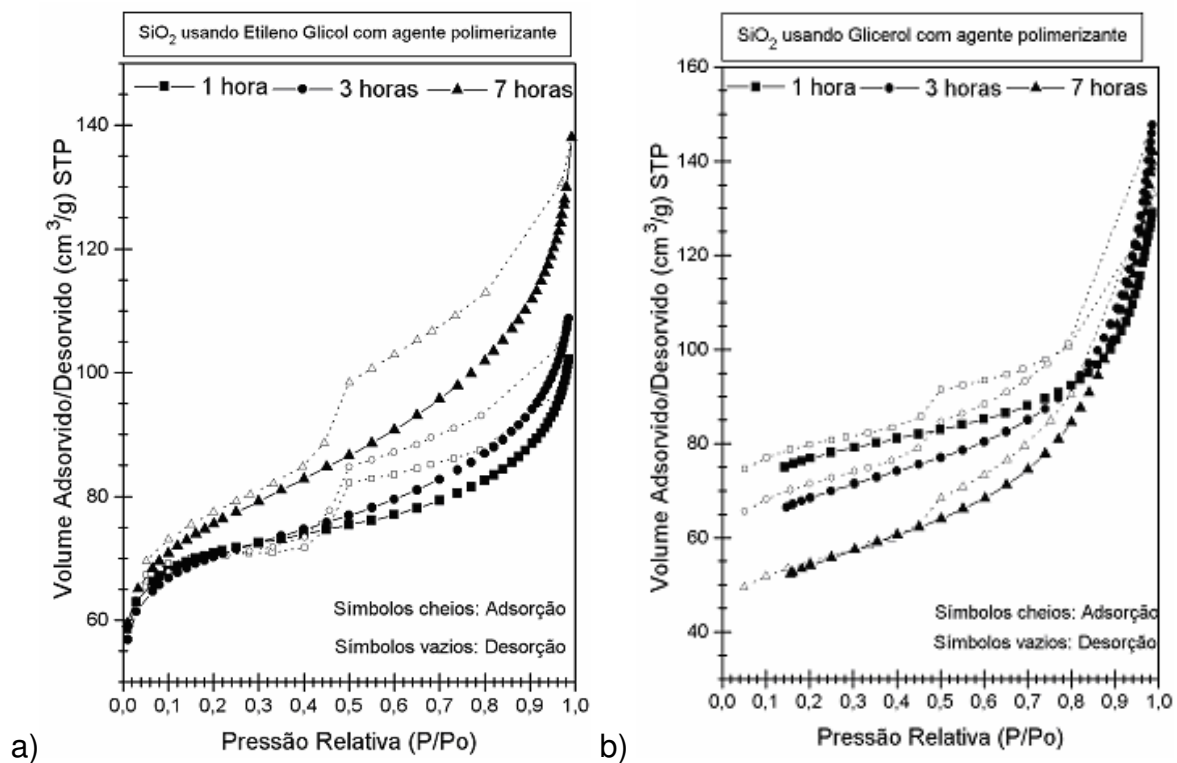


Figura 3. Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio a 77K para as amostras de pós calcinadas a 600°C por 1, 3 e 7 horas em atmosfera de nitrogênio, a partir dos poliésteres contendo: a) etileno glicol e b) glicerol.

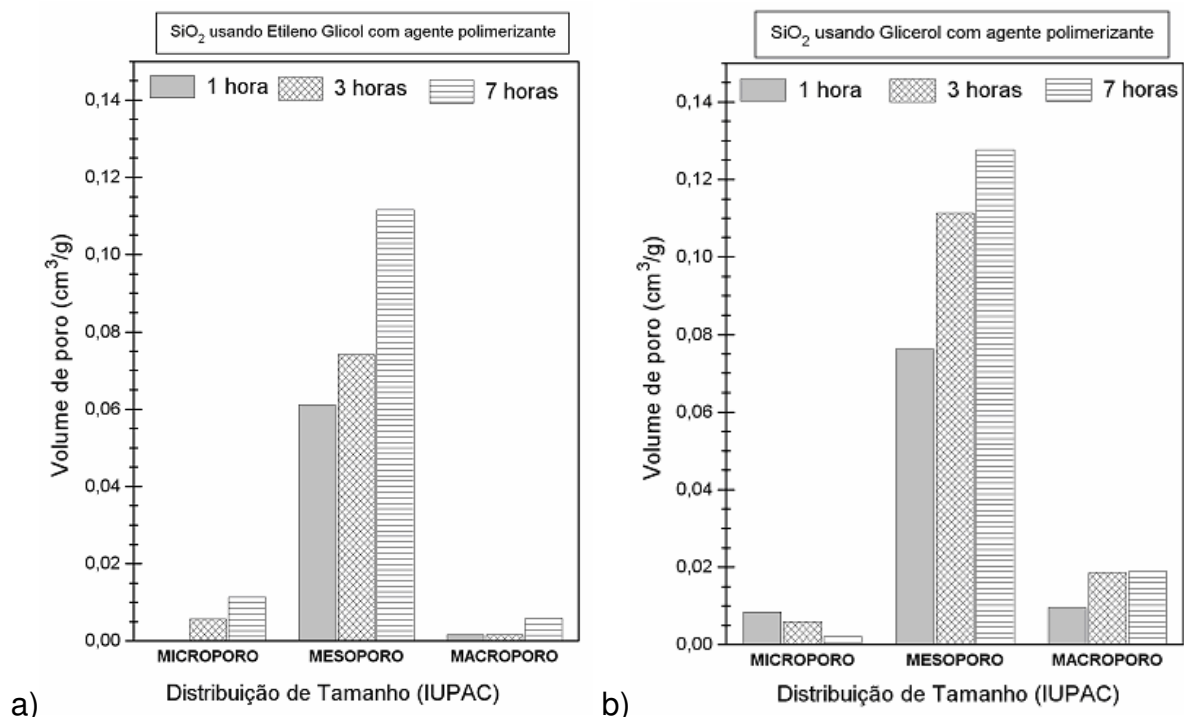


Fig. 4: Diagrama da natureza dos poros, segundo classificação IUPAC, presentes nos pós calcinados a 600 °C por 1, 3 e 7 horas em atmosfera de nitrogênio, obtidos a partir dos poliésteres contendo: a) etileno glicol e b) glicerol.

O deslocamento da distribuição de energia superficial para valores menores pode estar relacionado diretamente a presença de maior quantidade de carbono amorfo ou com a morfologia apresentada por esta fase em cada compósito. O carbono amorfo possui maior energia superficial do que a fase amorfa da sílica, o que leva a conclusão de que na superfície dos compósitos do etileno glicol predomina a presença de carbono amorfo, resultado condizente com o observado para a microporosidade na Figura 5. O incremento de área superficial em 40 K parece estar associado as partículas esféricas de sílica, pois seu valor é menor e crescente com o tempo.

A estrutura tridimensional do poliéster proveniente do glicerol talvez não seja favorável à formação de porções contínuas de carbono amorfo, por aumentar o volume livre na resina poliéster. Logo, o carbono não se distribui homoganeamente na matriz. O rearranjo do carbono residual promove então uma mudança interfacial da sílica e do carbono amorfo, de forma a predominar a presença da matriz porosa composta predominantemente por sílica. A redução no volume de microporos também é indicativa deste rearranjo no componente carbono, pois o rearranjo tende a eliminar a presença dos microporos, característicos da matriz orgânica.

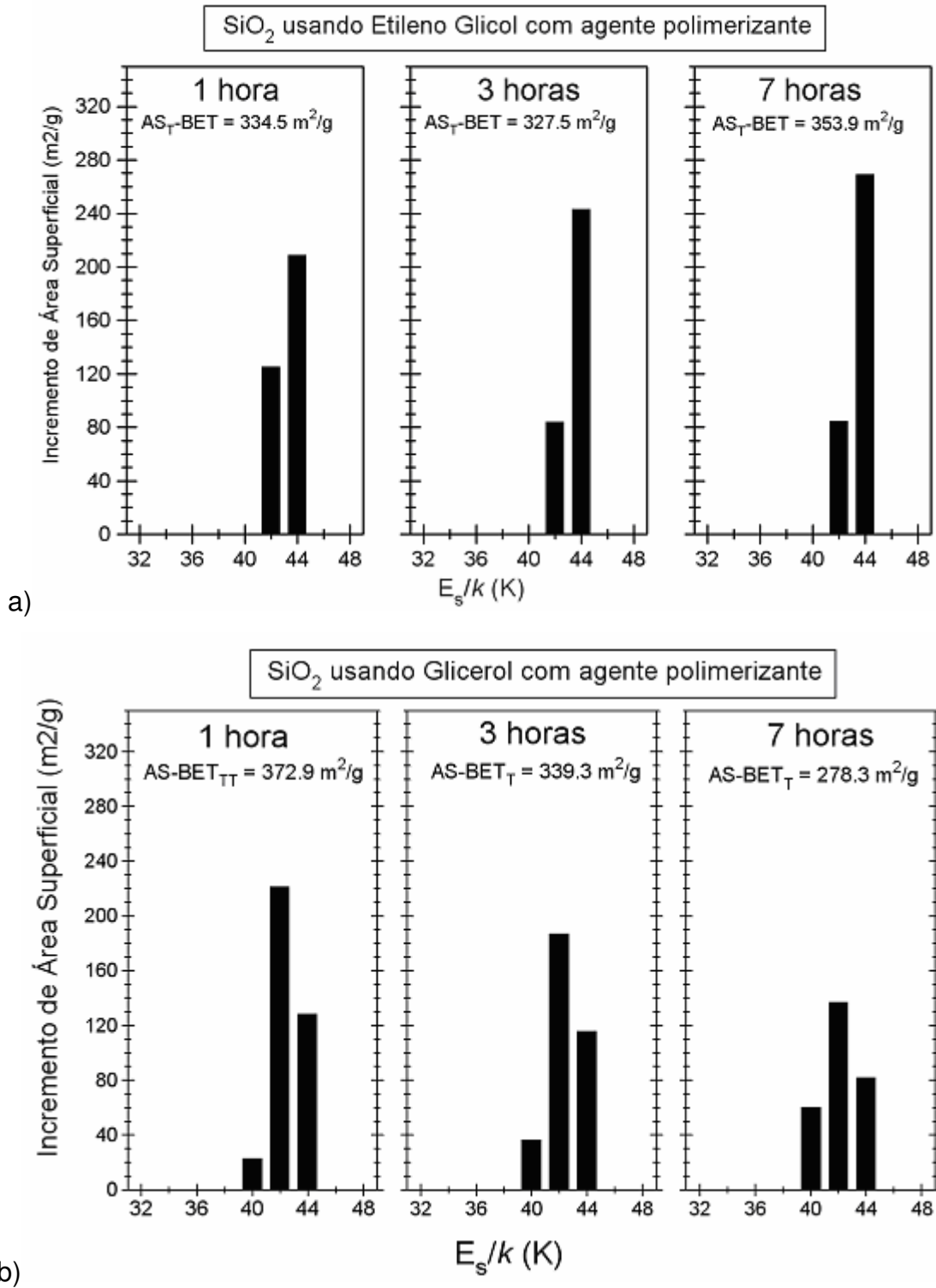


Figura 5: Distribuição de E_s/k obtida através do modelo MDFT, para os pós calcinados a 600°C por 1, 3 e 7 horas em atmosfera de nitrogênio, obtidos a partir dos poliésteres contendo: a) etileno glicol e b) glicerol.

CONCLUSÕES

O Método dos Precursores Poliméricos se mostrou hábil para obtenção de pós de dióxido de silício com grande porosidade. A matriz do poliéster se mostrou determinante na reatividade superficial dos materiais, pois o uso de glicerol como agente polimerizante permitiu maior área superficial por tempos menores de tratamento térmico, além de gerar um material mais heterogêneo com relação a energia de adsorção. Áreas superficiais tão altas quanto 250m²/g e poros tão pequenos quanto 4nm foram obtidas para o material obtido com etileno glicol como agente polimerizante. O material se mostrou amorfo quando calcinado a 600 °C em qualquer tempo de calcinação, mas a morfologia do material é fortemente influenciada pela composição da resina polimérica. Com glicerol como polimerizante, o tamanho de poro quase dobra (7nm) e a área superficial cai abaixo da metade (100m²/g) quando comparado ao etileno glicol.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação da Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul, pelas bolsas PIBIC e ao CNPq, através da Ação Transversal (Nanotecnologia) processo 577409/2008-5 pelo auxílio financeiro e bolsas de ITI.

REFERÊNCIAS

1. KOOL, H. J.; KUPER, F.; HAERINGER, H. V.; KOEMAN, J. H. A carcinogenicity study with mutagenic organic concentrates of drinking-water in the Netherlands. **Food and Chemical Toxicology**, v.23, n.1, p.79-85, 1985.
2. VERLIEFDE, A.; CORNELISSEN, E.; AMY, G.; BRUGGEN, B. V. D.; DIJK, H. V. Priority organic micropollutants in water sources in Flanders and the Netherlands and assessment of removal possibilities with nanofiltration. **Environmental Pollution**, v.146, n.1, p.281-289, 2007.
3. REDDY, V. R.; BEHERA, B. Impacto f water pollution on rural communities: Na economic analysis. **Ecological Economics**, v.58, n.3, p.520-537, 2006.

4. LACEY, M. E. Q.; SCHIRMER, W. N. O uso da fotocatalise para a desinfecção e desodorização do ar interno. **Ambiência**, v.4, n.2, p.309-325, 2008.
5. NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A fotocatalise heterogênea e a sua aplicação ambiental. **Química Nova**, v.21, n.1, p.69-72, 1998.
6. HALLAVER, C. **Modeling of Thermal Oxidation and Stress Effects**. 2007, Tese (Doutorado em Ciências Técnicas) Technische Universität Wien. Österreich, Wien, Áustria.
7. SANTOS, S. A. L.; CAVALHEIRO, A. A.; AMORES, R. A. C. Estudos da Adição de Silício na Estabilidade Estrutural em Pós de TiO₂ Obtidos pelo Método Sol-Gel. *In*: 1º ENCONTRO DE PESQUISA E EXTENSÃO E 8º ENCONTRO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA -UEMS, Dourados, 2010. **Anais...** Mato Grosso do Sul, v.1, n.1. Disponível em: <http://periodicos.uems.br/index.php/enic8/article/view/960/281>. Acesso em: 13 de abril de 2011.
8. OLIVEIRA, H. G. **Tratamento de efluente por energia solar: Fotocatálise heterogênea eletro-assistida utilizando eletrodos de TiO₂ nanocristalino e células solares**. 2008, 115p. Tese (mestrado em Química na área de Físico-Química) Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, Campinas.
9. COSTA, A. C. F. M.; RAMALHO, M. A. F.; NEIVA, L. S.; ALVES-JR, S.; KIMINAMI, R. H. G. A.; GAMA, L. Avaliação do tamanho da partícula do ZnO obtido pelo método Pechini. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v.2, n.3, p.14-19, 2007.
10. RODRIGUES, D. C. M. **Síntese de filmes finos do sistema PMN-PT pelo Método dos Precursores Óxidos**. 2009, 86p. Tese (Mestrado em Ciência dos Materiais). UNESP. São Paulo, Ilha Solteira.
11. DISKIN, A.M.; CUNNINGHAM, R.H.; ORMEROD, R.M. "The Oxidative Chemistry of Methane over Supported Nickel Catalysts". **Catalysis Today**, v.46, n.2-3, p.147-154, 1998.
12. IUPAC Commission on Colloid and Surface Chemistry Including Catalysis. **Pure Appl. Chem.** V.57, pp. 603, 1985.

Silicon Dioxide Obtained by Polymeric Precursor Method

ABSTRACT

The polymeric precursor method é able for obtaining several oxide material types with high surface area even obtained in particle form. Several MO₂ oxide types such as titanium, silicon and zirconium ones can be obtained by this methodology. In this work, the synthesis of silicon oxide was monitored by thermal analysis, XRD and surface area analysis in order to demonstrate the influence of the several synthesis and calcining parameters. Surface area values as higher as 370m²/g and increasing in the micropore volume nm were obtained when the material was synthesized by using ethylene glycol as polymerizing agent. XRD analyis showed that the material is amorphous when calcinated at 600 °C in despite of the time of calcining, but the material morphology is strongly influenced by the polymeric resin composition. Using Glycerol as polymerizing agent, the pore size increase and the surface area goes down with the increasing in decomposition time, when compared to ethylene glycol.

Key-words: SiO₂, Polymeric precursor, thermal analysis, Porosimetry.