

Obtenção de Nanoesferas Porosas de Silício e Alumínio com Diferentes Razões Si/Al pelo Método Soft template

Joanna G. G. Souza¹, Fernando R. D. Fernandes¹, Adriana P. B. Santos¹, Ana B. S. Girão¹, Sibele B. C. Pergher², Anne G. D. Santos¹

¹Laboratório de Catálise, ambiente e materiais, Universidade do Estado do Rio Grande do Norte (UERN), Mossoró-RN, Brasil.

²Laboratório de Peneiras Moleculares, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Instituto de Química, Natal/RN

¹*jjoanna.ggabrielly@gmail.com

Resumo/Abstract

RESUMO - As nanoesferas de sílica são materiais relatados na literatura em diversas aplicações e destacam-se por oferecerem vantagens como síntese rápida, estrutura ordenada e alta área específica. A incorporação de metais, como o Al surge como estratégia para melhorar suas propriedades ácidas. Este estudo tem como foco a síntese e de nanoesferas de Si e Al. A produção das esferas de sílica segue o método *soft template*, envolvendo a dissolução do direcionador orgânico, etanol e água em meio alcalino, seguida da adição da fonte de sílica. Para produzir o catalisador de Si/Al, o metal foi incorporado diretamente com a fonte de sílica nas proporções de 25 e 50. As esferas foram caracterizadas por DRX, FRX, MEV, EDS, adsorção e dessorção de N₂ e TG. Os materiais apresentaram caráter amorfo, com boa inserção do metal, possuindo partículas esféricas de tamanhos nanométricos uniformes, com variação de tamanho das partículas em razão da quantidade de alumínio e eficácia no espalhamento do metal, além de uma alta adsorção em baixas pressões, sugerindo presença de porosidade e alta área específica, evidenciando o potencial dessas nanoestruturas para aplicações como catalisadores ácidos.

Palavras-Chave: Nanopartículas de Silica porosas; *soft template*; aluminossilicato.

ABSTRACT - Silica nanospheres are widely reported in the literature for various applications, standing out for advantages such as rapid synthesis, ordered structure, and high specific surface area. The incorporation of metals such as aluminum has emerged as a strategy to enhance their acidic properties. This study focuses on the synthesis of Si and Al-based nanospheres. The production of silica spheres followed the soft-template method, involving the dissolution of the organic template, ethanol, and water in an alkaline medium, followed by the addition of the silica source. To produce the Si/Al catalyst, the metal was directly incorporated with the silica source in molar ratios of 25 and 50. The spheres were characterized by XRD, XRF, SEM, EDS, N₂ adsorption-desorption, and TGA. The materials exhibited an amorphous structure with good metal incorporation, spherical nanoparticles with uniform size, and particle size variation according to the aluminum content, as well as effective metal dispersion. High adsorption at low pressures indicated the presence of porosity and high surface area, highlighting the potential of these nanostructures for applications as acid catalysts.

Keywords: Porous silica nanoparticles; *soft template*; aluminosilicate.

Introdução

Com os avanços tecnológicos e a crescente exigência por processos mais sustentáveis, intensificou-se a busca por materiais com propriedades versáteis, adequados a aplicações na catálise. Um exemplo são as zeólitas, aluminossilicatos com poros menores que 2 nanômetros, que se destacam há décadas como catalisadores essenciais na indústria química devido à sua estrutura porosa e alta seletividade em reações químicas (1).

No entanto, a transferência de massa nos sítios ativos no interior dos seus poros é limitada pela microporosidade, resultando resistência à difusão de moléculas em seus

microporos, em algumas reações, e causam a redução da eficiência do catalisador (2).

Como alternativa para as zeólitas vem sendo estudados materiais com diâmetro de poros maior para outras aplicações, como as nanoesferas de sílica porosas, que são materiais que oferecem diversas vantagens destacando-se pela agilidade e facilidade na síntese, baixa densidade, ordenamento estrutural e alta área específica (3). Sendo relatadas na literatura em aplicações como agentes dispersantes, adsorventes, catalisadores de reações, transportadores, liberadores de fármacos e agentes biológicos (4).

A obtenção das nanoesferas apresentam a vantagem de permitir seguir algumas estratégias como *Hard template*,

Self template e *Soft template*, (5), no entanto, a estratégia *Soft-template* se destaca devido sua rapidez e utiliza um molde composto geralmente por surfactantes para guiar a formação da estrutura porosa final. Esse molde é fundamental para alcançar uma porosidade mais uniforme no material, sendo uma abordagem semelhante à descrita por Stöber e colaboradores (1968) (6), para síntese de partículas esféricas.

Embora as nanoesferas apresentem características interessantes, a parede de seus canais é composta predominantemente por SiO₂ amorfo, o que confere à superfície um caráter neutro e resulta na ausência de sítios ativos. Dessa forma, a modificação da estrutura com a incorporação de metais, que substitui parcialmente o silício (Si) na rede de sílica, é uma alternativa para melhorar as propriedades ácidas do material (7).

Um dos metais mais promissores para esse propósito é o alumínio (Al), devido às suas excelentes propriedades físico-químicas e à sua capacidade de interagir eficientemente com a rede de sílica. A modificação estrutural por meio da incorporação de alumínio (Al³⁺) via substituição isomórfica do silício tetravalente (Si⁴⁺) resulta na geração de sítios ácidos, podendo esses ser do Brønsted quando dentro da rede ou de Lewis, geralmente, espécies de alumínio extra rede na forma catiônica. Esses sítios adicionais aumentam significativamente a acidez da superfície e contribuem para a melhoria das propriedades catalíticas do material (8).

Dessa forma, o objetivo deste trabalho é a obtenção de nanoesferas porosas de silício e alumínio utilizando o método *soft template*, variando as razões Si/Al, e avaliar suas características físico-químicas, morfológicas e estruturais, explorando o potencial desses materiais em futuras aplicações.

Experimental

Síntese das nanoesferas de Sílica.

A produção das nanoesferas de Sílica foi realizada em meio alcalino, seguindo o método *soft template* descrito por Machoke et al. (2015) (9). O processo iniciou-se com a dissolução do CTAB em uma mistura de etanol e água destilada, sob agitação à temperatura ambiente. Após um período inicial de mistura, adicionou-se hidróxido de amônio e a agitação foi mantida. Posteriormente, foi introduzido o precursor de sílica (TEOS), continuando a agitação por mais tempo para completar a Síntese do material. Após esse período, o precipitado foi recuperado e lavado com água destilada, através do processo de centrifugação, seco à temperatura ambiente por aproximadamente 12 horas e, finalmente, calcinado a 550 °C, com uma rampa de aquecimento de 10 °C/min por 6 horas. A amostra obtida foi denominada através da sigla NE Si.

Síntese das nanoesferas de Si/Al.

A síntese das nanoesferas de silício/alumínio foi realizada seguindo o mesmo procedimento aplicado à produção das nanoesferas de Sílica pura, utilizando o método *soft template*. A principal diferença foi a adição do alumínio por meio de síntese direta, incorporando o isopropóxido de alumínio em uma segunda solução juntamente com o TEOS, na qual posteriormente foi adicionado na solução principal. O processo de calcinação também seguiu as mesmas condições, sendo realizado a 550 °C com rampa de 10 °C/min durante 6 horas para remoção do CTAB. As amostras foram denominadas NE Si/Al e suas respectivas razões, sendo elas 25 e 50

Caracterização dos materiais.

Os materiais sintetizados foram caracterizados por diversas técnicas físico-químicas nas instalações da UERN, no Laboratório de Catálise, Ambiente e Materiais. A estrutura foi avaliada por Difração de Raio X (DRX), utilizando um difratômetro Bruker D2 Phaser com radiação CuK α , operando a 30 kV e 10 mA. As análises foram realizadas em uma varredura de 10° a 80° (2 θ), com passo de 0,02° e tempo de aquisição de 0,2 s. A morfologia superficial e a composição elementar foram investigadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplada à espectroscopia por dispersão de energia (EDS), utilizando o equipamento TESCAN MIRA 3. As amostras foram previamente dispersas em acetona com ultrassom por 15 minutos, depositadas em fita de carbono e metalizadas com ouro para aumentar a condutividade elétrica e a qualidade das imagens. As propriedades texturais foram obtidas por adsorção de N₂ a 77 K, utilizando o equipamento Micromeritics ASAP 2020. As amostras foram previamente degaseificadas a 300 °C por 10 horas sob vácuo. A composição química foi determinada por Fluorescência de Raio X (FRX) com o espectrômetro Shimadzu EDX-7000, equipado com tubo de Rh e feixe de elétrons de 10 mm. Por fim, a análise termogravimétrica (TGA) foi conduzida no equipamento Netzsch STA 449 F3 Júpiter, sob atmosfera de nitrogênio, de 30 °C a 800 °C, permitindo a avaliação do perfil térmico dos materiais

Resultados e Discussão

Difração De Raio X

A técnica de Difração de Raios X foi realizada a alto ângulo para obter dados detalhados sobre a estrutura dos materiais sintetizados. Na figura 1 é apresentado os Difratogramas de Raio X a alto ângulo dos materiais.

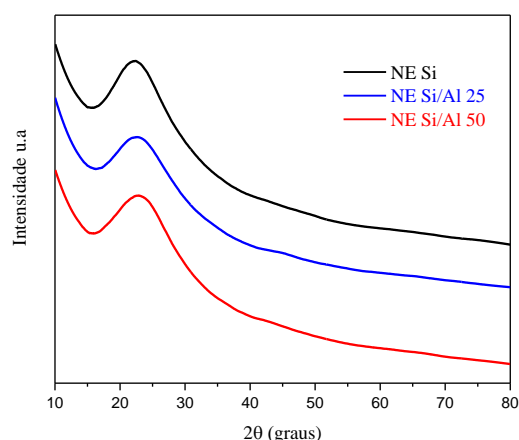


Figura 1. Difração de Raio X dos materiais a alto ângulo.

A análise por DRX revelou um único halo em torno de 22°, típico de materiais amorfos à base de sílica (10). As amostras com diferentes razões Si/Al apresentaram padrão semelhante, sem picos cristalinos definidos. Não foram observados sinais de óxido de alumínio, sugerindo que o alumínio está incorporado à estrutura das esferas, coordenado tetraédricamente com o silício (9).

Fluorescência De Raio X

Na tabela 1 é apresentado os valores obtidos na análise de FRX dos materiais, bem como as % de Al e Si obtidas.

Tabela 1. Fluorescência De Raio X das nanoesferas de Si/Al

Amostras	Si (%)	Al (%)	Razão Real Si/Al	Razão Teórica Si/Al
NE Si/Al 25	95,4	4,6	21	25
NE Si/Al 50	97,6	2,4	41	50

Os resultados obtidos por FRX indicam qualitativamente que a inserção direta do alumínio nas nanoesferas foi eficaz, uma vez que as porcentagens detectadas de alumínio ficaram relativamente próximas aos valores teóricos estabelecidos para cada razão Si/Al analisada.

Microscopia Eletrônica De Varredura

Na figura 2 são apresentados os MEV's das nanoesferas de Si e Si/Al obtidas.

As esferas formadas exclusivamente com silício (Figura 2a) apresentaram formato regular e tamanhos uniformes, com média em torno de 506 nm. Valor semelhante ao reportado na literatura para esse tipo de material (11). Essa uniformidade pode ser atribuída à presença exclusiva de

ligações Si-O-Si na estrutura, que não sofreram interferência de outras espécies químicas.

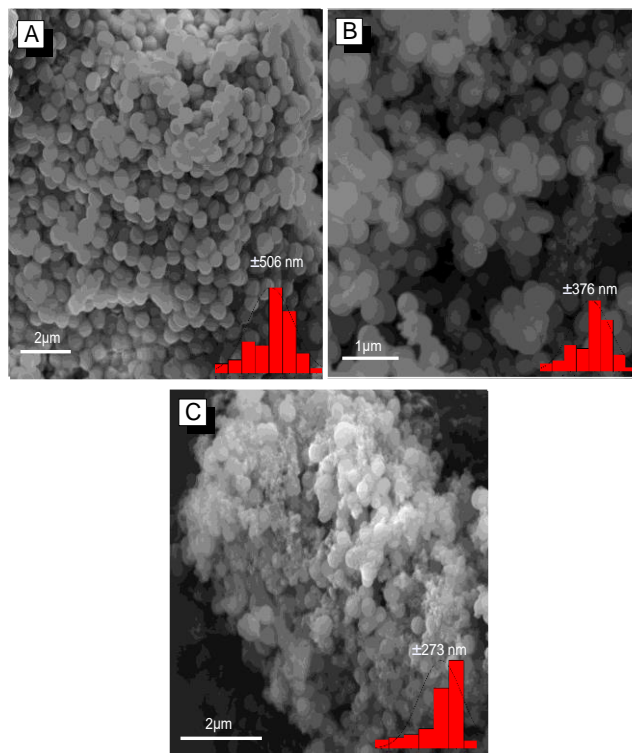


Figura 2. Imagens de a) MEV NE Si b) MEV NE Si/Al 50 c) MEV NE Si/Al 25

Na imagem de MEV da amostra NE Si/Al 50 (Figura 2b), observa-se a formação de esferas bem definidas e com tamanhos uniformes, embora algumas partículas menores também estejam presentes. Destaca-se uma redução significativa no tamanho médio das partículas, que ficou em torno de 376 nm, indicando a influência da adição de alumínio na estrutura final do material.

Na imagem de MEV da amostra NE Si/Al 25 (Figura 2c), observou-se a presença de algumas esferas bem definidas, mas com tamanhos não uniformes. Além disso, foram identificados a formação de aglomerados em regiões específicas, possivelmente devido à distribuição desigual do alumínio extra-rede. As partículas desta amostra apresentaram menor tamanho médio em comparação com as demais, atingindo cerca de 274 nm.

Ao analisar o tamanho das nanoesferas foi possível observar a redução do tamanho de forma inversamente proporcional a quantidade de Alumínio utilizada (Figura 3).

Tal comportamento pode estar relacionado à diferença nos raios atômicos de silício (111 pm) e alumínio (121 pm), exigindo maior espaçamento para formar ligações Si-O-Al nas redes das esferas (Figura 4) (12).



Figura 3. Representação da redução do tamanho das partículas em função da razão de Si/Al

Ao comparar as nanoesferas contendo alumínio com aquelas compostas apenas por silício (Figura 4), observa-se que a adição do alumínio, resulta em uma diminuição e variação no tamanho das partículas.

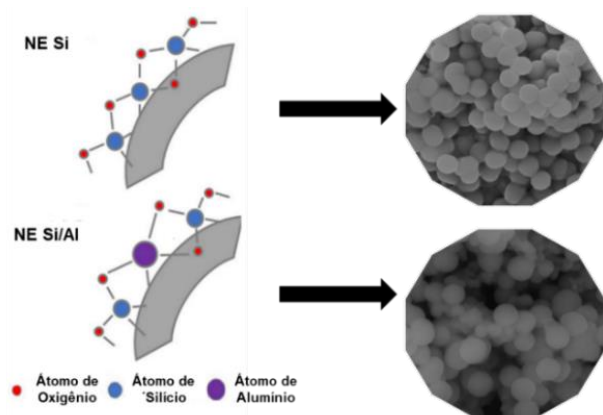


Figura 4. Representação da variação do tamanho das partículas em função da adição do alumínio

Esse comportamento pode estar relacionado a um melhor empacotamento atômico, em que a presença do alumínio contribui para reforçar as ligações estruturais, promovendo uma organização mais eficiente dos átomos e reduzindo o volume ocupado por cada partícula. Além disso, por ser um átomo de raio maior que o silício, o alumínio introduz variações nas distâncias dentro da rede, o que pode facilitar o rearranjo e compactação dos átomos durante a formação das esferas, resultando em partículas menores (13-14).

Espectroscopia de Raios X por Energia Dispersiva

Nas imagens 5 e 6 são apresentadas as micrografias contendo as quantidades provenientes das análises elementares das amostras, bem como a distribuição e espalhamento dos átomos de Si e Al.

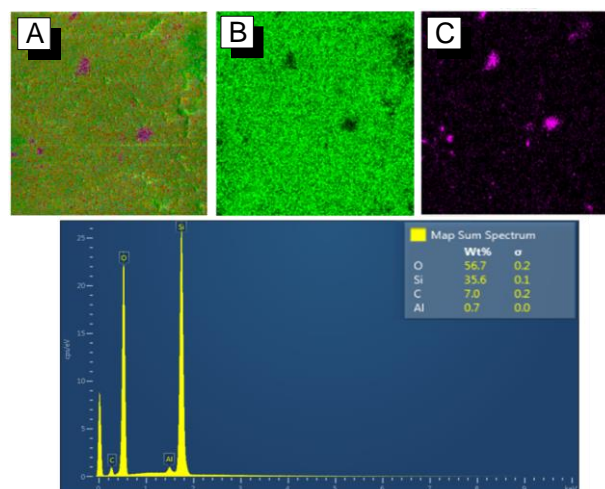


Figura 5. EDS com análise elementar da amostra NE Si/Al 50 com distribuição dos átomos de b) Si c) Al

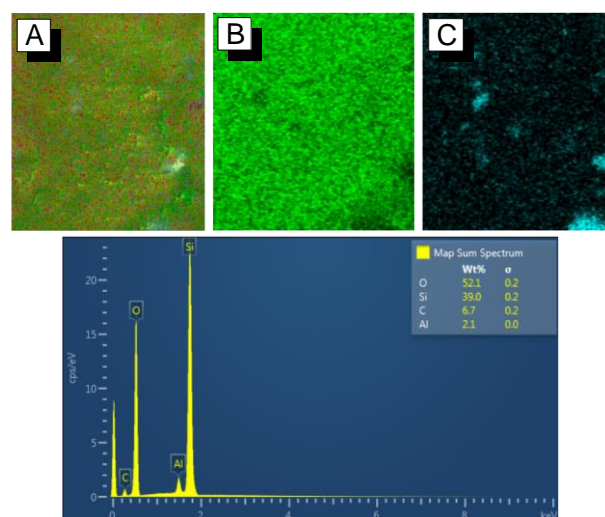


Figura 6. EDS com análise elementar da amostra NE Si/Al com distribuição dos átomos de b) Si c) Al

Nas micrografias obtidas por EDS (Figuras 5 e 6), foram identificados oxigênio, silício e alumínio, confirmando a presença desses elementos nas amostras. A distribuição elemental revelou silício homogêneo em todas as estruturas, indicando a eficácia da metodologia, que visa modificar gradualmente a rede Si–O–Si com a introdução de metais. Nas amostras com alumínio, observou-se boa uniformidade, embora algumas regiões apresentem acúmulo do elemento, possivelmente explicando os aglomerados vistos nas imagens de MEV devido à presença de alumínio extra na rede.

As quantidades observadas no EDS foram semelhantes às obtidas por FRX (Tabela 2), podendo relacionar a razão esperada com as quantidades obtidas nas partículas. A

diferença observada pode ser atribuída à variação na distribuição do alumínio, já que as imagens de EDS indicam regiões específicas podendo ter acúmulo desse elemento, na qual o metal pode estar presente em diferentes formas estruturais e possivelmente, em mais de um tipo de coordenação (15).

Tabela 2. Quantidades de Si e Al obtidas na análise de EDS.

Amostras	%Si	%Al	Si/Al EDS	Si/Al FRX
NE Si/Al 50	36	0,7	50	41
NE Si/Al 25	39	2,1	18	21

Adsorção e Dessorção de N₂

Na Figura 7 são apresentadas as isotermas de Adsorção e Dessorção de N₂

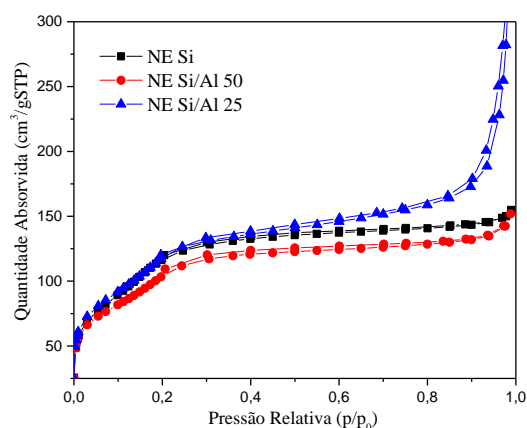


Figura 7. Isotermas de Adsorção e Dessorção de N₂ dos materiais

Na Análise de Adsorção e Dessorção de N₂ (Figura 7) observa-se uma considerável adsorção a baixas pressões, indicando que os materiais possuem alta área específica. Além disso, a grande adsorção observada em pressões entre 0,1 e 0,2, pode ser indicativo da presença de uma quantidade significativa de poros (16). No entanto, a ausência de condensação capilar sugere que o material não possui grande adsorção na faixa de Mesoporos (17)

A altas pressões, observa-se um aumento na adsorção, que pode estar relacionado à adsorção entre as partículas do material, justificada pelo formato esférico das partículas (18). Os materiais apresentam uma quantidade similar de adsorção a baixas pressões, no entanto a isoterma referente a amostra NE Si/Al 25 demonstra um grande aumento na adsorção a altas pressões em relação as outras amostras. Isso pode ser explicado pela adsorção ocorrendo não apenas entre as partículas esféricas, mas também entre os aglomerados

Em relação as propriedades texturais foi possível obter, na (Tabela 3), valores de áreas superficiais muito similares nesses materiais, no entanto é possível observar um grande aumento no volume total da amostra NE Si/Al 25 em relação aos outros materiais. Esse dado corrobora com a explicação previamente apresentada para a isoterma do material, visto que, existe um grande volume adsorvido por essa amostra devido à presença de aglomerados.

Tabela 3. Propriedades Texturais dos materiais obtidos.

Amostras	S _{BET} ^a (m ² /g)	V _T ^b (cm ³ /g)
NE Si	448	0,24
NE Si/Al 50	384	0,23
NE Si/Al 25	441	0,52

a- Área superficial b-Volume total

O tipo de isoterma e as propriedades relacionadas ao tamanho e diâmetro dos poros não foram determinados de forma confiável na análise de adsorção e dessorção com nitrogênio. Por isso, será necessário realizar a análise dos materiais utilizando a mesma técnica com gás argônio.

Análise Termogravimétrica

Na Figura 8 são apresentados os dados de TG e DTG dos materiais obtidos.

Todos os materiais analisados apresentaram um primeiro evento térmico, com maior perda de massa entre 20 e 200 °C, atribuída à liberação de água fisicamente adsorvida, conforme observado na curva DTG (Figura 8b). A amostra NE Si também apresentou uma degradação de aproximadamente 5% entre 150 e 800 °C, provavelmente relacionada à desidroxilação de grupos hidroxila não reagidos. Já as amostras NE Si/Al 25 e NE Si/Al 50 (Figura 8a) exibiram, além do primeiro evento, um segundo evento térmico em temperaturas mais elevadas, caracterizado por um leve ganho de massa, atribuído à oxidação do alumínio. Em torno de 600 °C, foi observada uma nova perda de massa, novamente associada à desidroxilação de grupos hidroxila residuais (19-21).

Agradecimentos

Agradeço à CAPES pelo apoio financeiro, ao CNPq pelo fornecimento de insumos, ao Laboratório Multiusuário CSAMA e ao Laboratório de Catálise, Ambiente e Materiais (LACAM) pela estrutura para realização dos experimentos e análises e à Universidade do Estado do Rio Grande do Norte (UERN) pelo apoio institucional ao longo deste trabalho.

Referências

1. M. Thommes; C. Schlumberger, Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng. 2021.
2. F. A. Oliveira et al., Rev. Bras. de Desenvolvimento 2021, 1, 3455–346
3. V. R. Oliveira; J. A. Gnoatto; T. A. S. Aguirre, Quím. Nova 2023, 46(4), 362–374.
4. P. Ghimire; M. Jaroniec, J. Colloid Interface Sci. 2021, 584, 838–865.
5. B. Guan et al., Nano Res. 2014, 7, 246–262
6. Stöber; A. Fink; E. Bohn, J. Colloid Interface Sci. 1968, 26, 62–69.
7. M. González-Nava Isabel; N. Nava-Mendoza, Ing. Investig. Tecnol. 2024, 25(4), 1–13.
8. D. R. Barrera et al., J. Phys. Chem. Solids 2024, 112403.
9. Machoke et al., Adv. Mater. 2015, 27(6), 1066–1070
10. G. N. M, Isabel; N. M, Rufino, Ingeniería Investigación y tecnología, 2024, v. 25, n. 4, p. 1-13.
11. V. Smeets; E. M. Gaigneaux; D. P. Debecker, Microporous Mesoporous Mater. 2020, 293, 109801.
12. R. K. Kankala et al., Adv. Mater. 2020, 32(23), 1907035.
13. S. Ali. Materials, 2022, v. 15, n. 17, p. 6054.
14. Z. Wang et al., Intermetallics, 2019, v. 109, p. 139-144.
15. J. Li et al, Chemical Science, v. 14, n. 8, p. 1935-1959, 2023.
16. E. A. Brescia; W. L. Vasconcelos, J. Eng. Exact Sci. 2022, 8(1), 13502–01.
17. F. R. D. Fernandes, Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2023.
18. M. A. Maximov; A. V. Galukhin; G. Y. Gor, Langmuir 2019, 35(47), 14975–14982.
19. Y. K. Ferreira, Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), 2004.
20. B. Yilmaz; O. Ozay, Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem. 2022, 197(9), 964–972.
21. L. Bouna et al. Mater. Chem. Phys., 2024, v. 314, p. 128858

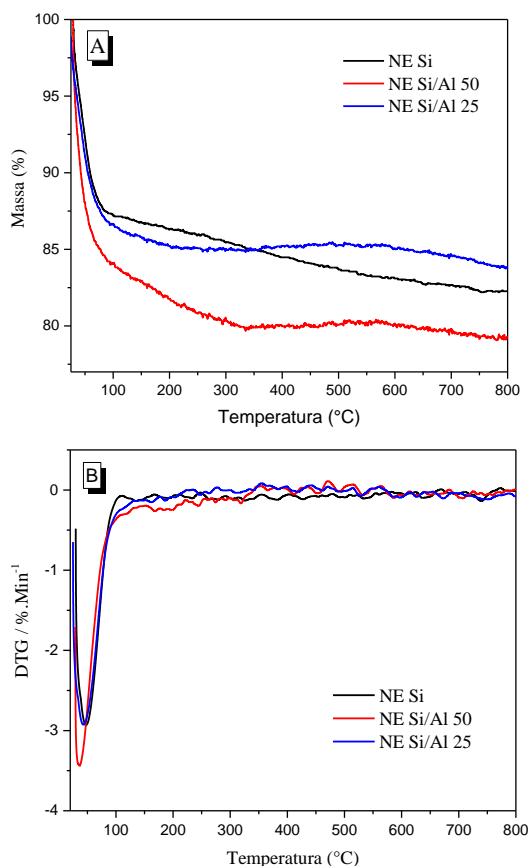


Figura 8. Curvas de a) Tg b) Dtg dos materiais obtidos.

Conclusões

As nanoesferas porosas de sílica e de silício/alumínio foram obtidas com sucesso por meio do método *soft-template*, apresentando morfologia esférica bem definida e tamanhos uniformes em escala nanométrica. As análises realizadas não evidenciaram reflexões típicas de óxido de alumínio, sugerindo uma maior incorporação do alumínio à estrutura da rede dos materiais.

As imagens obtidas por MEV indicaram fortemente que, com o aumento da quantidade de alumínio utilizada, há uma maior integração desse elemento na composição estrutural das nanoesferas, evidenciado pela redução das partículas. Os materiais desenvolvidos demonstraram elevada área específica, grande volume de poros e boa estabilidade térmica.

Dessa forma, a metodologia desenvolvida demonstrou ser eficiente e de fácil execução. No entanto, para a obtenção de resultados mais completos, será necessário realizar análises adicionais, como a adsorção e dessorção de argônio e RMN de alumínio para investigar a coordenação do Al, além da aplicação do material na reação de esterificação do glicerol.