



Sílica mesoporosa tipo MCM-41 amino-funcionalizada como suporte para a síntese de redes metalorgânicas ZIF-67

Amino-functionalized MCM-41 type mesoporous silica as support for the synthesis of ZIF-67 metal-organic networks

Donizeti Leonardo Mancini Tolari*, Murilo Pereira Moisés[‡], André Luiz Tessaro[†]

RESUMO

Plataformas multimodais chamam cada vez mais a atenção dos pesquisadores pela conjugação de funcionalidades, conferindo um potencial de aplicação muito amplo aos materiais desenvolvidos. Neste contexto, este trabalho visa a integração entre nanopartículas de sílica mesoporosa tipo MCM-41-NH₂ às estruturas metalorgânicas (MOFs) para aplicações nas áreas têxtil e ambiental. A sílica foi sintetizada seguindo uma rota básica e metodologia de co-condensação, seguido por uma extração do precursor micelar utilizando um sistema de refluxo. O material foi caracterizado por espectroscopia de infravermelho e difratometria de raio-X. Visando a obtenção de um material multifuncional avaliou-se as melhores condições de incorporação de Co²⁺ à MCM-41-NH₂. Os ensaios de cinética e isotermas de adsorção de cobalto mostraram que o processo segue uma cinética de pseudosegunda ordem, com um aumento na velocidade específica (k₂) quando realizado ativação dos grupos amino por tratamento básico. Com a definição de melhores condições foi possível a síntese de um composto com potencial multifuncional.

Palavras-chave: Adsorção, Cinética, Estruturas Metalorgânicas, Isoterma, Sílica mesoporosa.

ABSTRACT

Multimodal platforms are increasingly attracting researchers' attention due to the combination of functionalities, conferring a very wide potential of application to the developed materials. In this context, this work aims to integrate mesoporous silica nanoparticles type MCM-41-NH₂ to metal-organic frameworks (MOFs) for applications in the textile and environmental areas. Silica was firstly synthesized following a basic route and co-condensation methodology, followed by a micellar precursor extraction using a reflux system. The material was characterized by infrared spectroscopy and X-ray diffraction. In order to obtain a multifunctional porous material, the best conditions for incorporation of Co²⁺ to MCM-41-NH₂ was evaluated. The cobalt adsorption kinetics and isotherm assays showed that the process follows a pseudo-second order kinetics, with an increase in the specific velocity (k₂) when the amino groups are activated by basic treatment. With the definition of better conditions, it was possible to synthesize a composite with multifunctional potential.

Keywords: Adsorption, Isotherm, Kinetics, Mesoporous Silica, Metal organic framework.



1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de materiais com múltiplas funcionalidades tem despertado a atenção de diversos pesquisadores (ARAÚJO et al. 2021; TESSARO et al. 2019). Embora o design de plataformas multimodais pareça ser uma tarefa relativamente fácil, bastando apenas a conjugação de múltiplas funções, a concepção de nanosistemas com performances efetivas ainda é um desafio frequente. A funcionalização dos nanomateriais e/ou sua incorporação na matriz de interesse pode introduzir propriedades terapêuticas, antibacterianas, hidrofóbicas, antichama, dentre outras (HE et al. 2020; MASSELLA et al. 2019). Materiais com múltiplas funcionalidades podem ser aplicados nas mais diversas áreas, tais como, biomedicina, têxtil e ambiental.

Dentre os materiais mesoporosos, o escolhido para esse trabalho é a MCM-41, material que vem recebendo destaque desde sua descoberta, em 1992, pelos cientistas da Mobil Corporation. A sílica mesoporosa MCM-41 apresenta arranjos hexagonais de poros cilíndricos, sintetizadas por automontagem em micelas de surfactantes (VALLET-REGI et al., 2001, p. 382). Os arranjos da MCM-41 possuem um tamanho uniforme (15 a 100 Å) e uma enorme área superficial ($>1000 \text{ m}^2/\text{g}$), o que confere a este material um grande potencial para adsorção.

As MOFs (do inglês *metal-organic framework*) constituem uma extensa classe de materiais cristalinos que apresentam um átomo central (íon metálico) coordenado a moléculas orgânicas (ligantes), em que essa unidade metal-ligante se repete formando uma estrutura polimérica de complexos metálicos. Devido à sua estabilidade, estruturas cristalinas bem definidas, elevada área específica (entre 500 a $10.000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) e ampla funcionalidade, esses materiais têm se destacado há alguns anos como uma importante interface entre a ciência de materiais e a química sintética (FANG et al., 2013).

O objetivo deste estudo é sintetizar um compósito com característica multifuncional contendo a MCM-41 como suporte para a síntese da ZIF-67, uma MOF com propriedades fotocatalíticas. Serão apresentados e discutidos nesse trabalho apenas os resultados da cinética e isotermas de adsorção do cobalto à MCM-41

2 MÉTODO

2.1 Síntese de MCM-41-NH₂

A síntese da sílica amino-funcionalizada seguiu uma rota em meio básico por metodologia de condensação baseada no procedimento descrito por Vallet-Regi et al. (2001) e otimizado por Silva et al. (2019). Em um balão de fundo chato, adicionou-se 0,7g de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em 340 mL de água deionizada, seguidos da adição de NaOH (2,45 mL a 2,0 M). A mistura foi mantida a 80°C e sob agitação. Em seguida, 3,5 mL de tetraetoxisilano (TEOS) foram adicionados lentamente por gotejamento (frequência média de 1 gota/segundo) mantendo o meio reacional durante 2 horas. 0,43 mL de 3-aminopropiltriétoxissilano (APTES) foi adicionado por gotejamento aos 90 minutos do início do processo. Após 2 horas, a suspensão foi filtrada a vácuo em funil de Büchner, seguido de lavagens com álcool etílico e água deionizada e seco em estufa a 60 °C durante 24 horas.

A extração do CTAB foi realizada por sistema de refluxo (isopropanol acidificado) por 12 horas, através da metodologia apresentada por Silva et al. (2019). Após a extração, o sólido foi filtrado e seco a 60 °C. A MCM-41-NH₂ foi caracterizada por espectroscopia de infravermelho (Spectrum 100, Perkin Elmer) e difratometria de raio-X (D2 Phaser, Bruker).

2.2 Cinética e Isotermas de Adsorção de Cobalto

Para determinar a velocidade de incorporação de cobalto em MCM-41-NH₂ 10 mg da sílica foram suspensas em 10 mL de solução de nitrato de cobalto 400 mg L⁻¹. As amostras foram deixadas sob agitação em Shaker a 180 rpm e 25 °C durante diferentes tempos, variando de 5 a 200 minutos. As suspensões foram centrifugadas e o sobrenadante teve sua concentração mensurada.

Para avaliar a capacidade de adsorção da MCM-41-NH₂ foram preparadas suspensões contendo 10 mg de sílica e diferentes concentrações de nitrato de cobalto hexahidratado variando de 5 mg L⁻¹ a 1200 mg L⁻¹ mantendo a concentração de sílica a 1mg mL⁻¹. Os ensaios foram mantidos sob agitação em Shaker a 180 rpm e 25 °C durante 60 minutos, após este período as suspensões foram centrifugadas e o sobrenadante teve sua concentração mensurada.

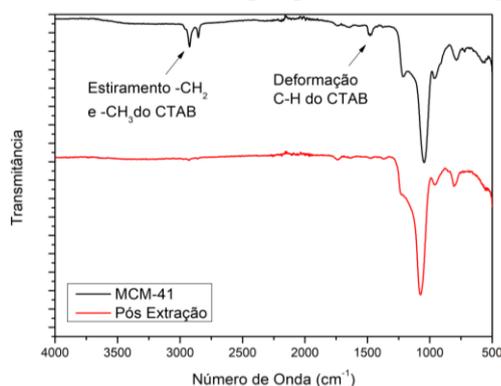
O material obtido após a adsorção de Co²⁺ foi novamente suspenso em água deionizada na razão de 1 mg ml⁻¹ de sílica, afim de verificar uma possível dessorção dos íons Co²⁺ previamente adsorvidos. As suspensões foram deixadas sob as mesmas condições supracitadas e o mesmo procedimento foi utilizado para determinar as concentrações. As concentrações de cobalto foram determinadas no Espectrômetro de Absorção Atômica, modelo ICE 3000, Thermo Scientific.

3 RESULTADOS

3.1 Caracterização da MCM-41 amino-funcionalizada

A confirmação da estrutura hexagonal dos poros da MCM-41-NH₂ foi constatada a partir dos três sinais característicos de DRX (não mostrados) que são indexados aos planos (100), (110) e (200) (BECK et al. 1992). A Figura 1 mostra os espectros de ATR antes e após o processo de extração do CTAB. Destacam-se a presença dos estiramentos dos grupos siloxanos (Si-O-Si) próximos à 1000 cm⁻¹. Adicionalmente, é possível observar a presença do CTAB na amostra de MCM-41 pela intensidade dos sinais próximos a 3000 cm⁻¹, que são referentes ao estiramento simétrico e assimétrico dos grupos de CH₂ e CH₃ do surfactante. Por volta de 1400 cm⁻¹ no espectro da MCM-41 se faz presente um sinal referente a deformação da vibração assimétrica dos grupos CH₃-(N⁺), também é presente os sinais de estiramento simétrico e assimétrico do siloxano, por volta de 1200 cm⁻¹ e 800 cm⁻¹, respectivamente.

Figura 1 – Espectros de ATR antes e após processo de extração de CTAB.



Fonte: Autoria Própria (2021).

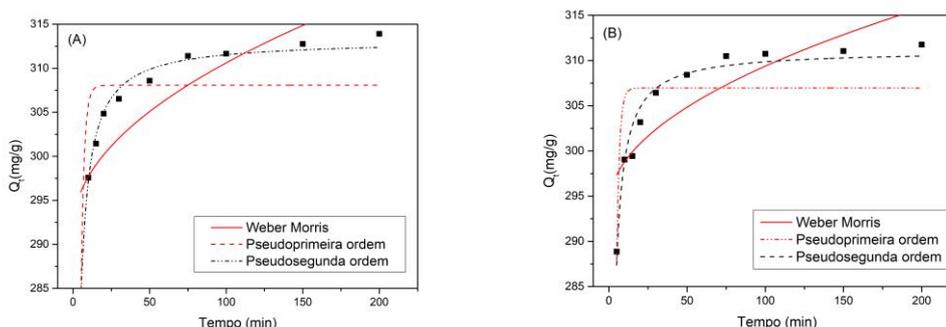
A ausência de grandes sinais do espectro apresentada para a amostra pós processo de extração demonstram a eficiência da técnica. Cabe o destaque a presença de TEOS e APTES pode levar a aparição de sinais que

pertencem a grupos de CH_2 e CH_3 , entretanto com a metodologia de co-condensação há uma diminuição considerável da presença destes grupos livres, apresentando sinais muito discretos.

3.2 Cinética de adsorção e isotermas de adsorção de Co^{2+}

Uma vez que o potencial zeta da MCM-41- NH_2 é positivo (SILVA et al., 2019) um pré-tratamento com NaOH foi realizado a fim de favorecer a adsorção do Co^{2+} . Assim, avaliou-se as amostras com e sem o pré-tratamento básico. Um fator determinante para compreensão da taxa em que o cobalto é transferido da fase fluida para o adsorvente é o tempo de contato. Assim, fez-se o estudo cinético para determinar o tempo necessário para promover uma boa incorporação. Existem diversos modelos para avaliar a cinética de adsorção, os mais usuais são os modelos de pseudo-primeira ordem (LAGERGREN, 1989), pseudo-segunda ordem (HO; WASE; FORSTER, 1996) e Weber e Morris (difusão intrapartícula) (WEBER JR; MORRIS, 1963). Estes modelos são empregados para a definição do mecanismo que controla a adsorção, como difusão e transferência de massa. A partir dos dados e aplicação dos modelos foram obtidos os gráficos apresentados na Fig. 2.

Figura 2 – Cinética de adsorção de cobalto em MCM-41: (A) MCM-41; e (B) MCM-41 pré-tratada com NaOH



Fonte: Autoria Própria (2021).

Como mostrado na Fig. 2., o modelo que mais se ajustou aos dados foi o de pseudo-segunda ordem. Este modelo pressupõe que os processos são controlados pela adsorção e não difusão, inicialmente a taxa de adsorção é proporcional à concentração de soluto. Conforme o tempo de processo aumenta a taxa de adsorção diminui o que faz com que o processo predominante seja a difusão intrapartícula. Desta maneira tem-se que a parte inicial da curva é referente aos efeitos da camada limite de fase fluida em torno da MCM-41- NH_2 e a parte final faz referência a difusão do cobalto no interior dos poros. Os parâmetros obtidos com a aplicação dos modelos estão dispostos no Tab. 1.

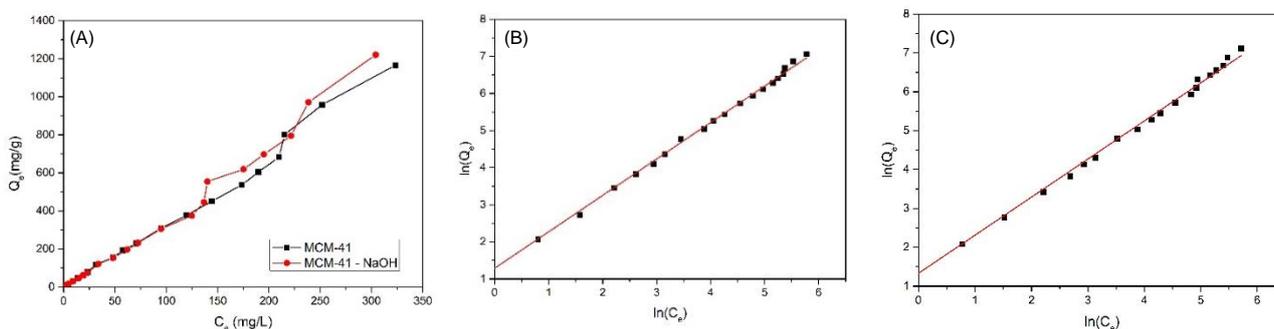
Tabela 1 – Parâmetros dos modelos cinéticos da adsorção de cobalto em MCM-41.

Modelo	MCM-41			MCM-41 Pré-Tratada		
	$k_d(\text{mg/g} \cdot \text{min}^{0,5})$	$C(\text{mg/g})$	R^2	$k_d(\text{mg/g} \cdot \text{min}^{0,5})$	$C(\text{mg/g})$	R^2
Weber e Morris	1,89	291,72	0,6293	1,55	293,89	0,6812
Pseudoprimeira ordem	$k_1(\text{min}^{-1})$	$q_e(\text{mg/g})$	R^2	$k_1(\text{min}^{-1})$	$q_e(\text{mg/g})$	R^2
	0,49	308,06	0,7031	0,56	306,96	0,5743
Pseudosegunda ordem	$k_2(\text{g/mg} \cdot \text{min})$	$q_e(\text{mg/g})$	R^2	$k_2(\text{g/mg} \cdot \text{min})$	$q_e(\text{mg/g})$	R^2
	0,0060	313,20	0,9893	0,0078	311,14	0,9524

Fonte: Autoria própria (2021).

O pré-tratamento da sílica com NaOH causou o aumento na constante de velocidade de pseudo-segunda ordem (k_2), indicando que a ativação dos grupos NH_2 da sílica acelera o processo de adsorção. A partir da cinética de adsorção determinou-se o tempo de equilíbrio para o ensaio da isoterma, sendo este de 50 minutos. As concentrações de equilíbrio foram medidas em espectro de absorção atômica e os dados de capacidades de adsorção estão apresentados na Fig. 3A. O perfil de adsorção é semelhante as isothermas do tipo L-4 (tipo Langmuir), em que um pequeno platô é identificado. Este perfil deve significar que as moléculas de soluto adsorvidas expõem uma superfície que tem quase a mesma afinidade por mais soluto que a superfície original. (GILES et al. 1960).

Figura 3 – Isothermas de adsorção de cobalto: (A) Dados obtidos; (B) MCM-41 e (C) MCM-41 (NaOH)



Fonte: Autoria Própria (2021).

A isoterma obtida pelo sistema MCM-41- NH_2 (sem tratamento com NaOH) não apresenta uma sinuosidade bem definida como a curva de sílica que recebeu o tratamento. Esta sinuosidade foi observada apenas para a MCM-41- NH_2 submetida a ativação e indica a formação de uma “monocamada” ao redor de 150 mg L^{-1} (discreto platô). De acordo com Benhamou et al. (2009), cada centro metálico se liga a dois grupos amino.

Os modelos escolhidos para os ajustes foram os modelos clássicos: Langmuir, Freundlich e de Bruanuer, Emmett e Teller (BET). Dos modelos aplicados o único que se ajustou foi o de Freundlich (Fig.3B e C), que indica a formação de multicamada de adsorvato. A constante de Freundlich (K_F , relacionada a capacidade de adsorção) e o parâmetro n estão apresentados na Tab.2. Os resultados mostram a maior capacidade de adsorção para o material que passou pela ativação dos grupos amino com o tratamento básico. Os ensaios de cinética de liberação do Co^{2+} , não mostraram concentrações significativas, isto é, detectáveis por espectroscopia de absorção atômica, ao menos no intervalo de tempo estudado.

Tabela 2 – Parâmetros do modelo de isoterma de Freundlich para adsorção de cobalto em MCM-41.

Parâmetros	MCM-41	MCM-41 Pré-tratada
$K_F (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	3,632	3,788
n	1,019	1,027
R^2	0,9973	0,9940

Fonte: Autoria própria (2021).

4 CONCLUSÃO

Através da realização dos ensaios de cinética e isothermas de adsorção foi possível definir boas condições para a realização da síntese de um material compósito. A cinética de adsorção de cobalto em MCM-41 amino



funcionalizada é característica de pseudosegunda ordem, sendo mostrado um aumento no valor da constante de velocidade específica (k_2) quando realizada uma ativação dos grupos funcionais da sílica.

Com os ensaios das isotermas de adsorção, também é evidenciado que o tratamento com NaOH é favorável, formando uma camada mais estável e uniforme do centro metálico. A partir da definição de melhores condições, foi possível a realização da síntese do compósito e a formação de um material poroso que pode ter características multifuncionais.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o Laboratório Multiusuário e COLIQ do Câmpus Londrina da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, assim como, ao LAMAP – Laboratórios Multiusuário de Apoio à Pesquisa do Câmpus Apucarana, pelas análises realizadas.

REFERÊNCIAS

- ARAÚJO, J. C. et al. In-situ synthesis of CaO and SiO₂ nanoparticles onto jute fabrics: exploring the multifunctionality. **Cellulose**, Springer, v. 28, n. 2, p. 1123–1138, 2021.
- BECK, J. S. et al. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquidcrystal templates. **Journal of the American Chemical Society**, ACS Publications, v. 114, n. 27, p. 10834–10843, 1992.
- BENHAMOU, A et al. Aqueous heavy metals removal on amine-functionalized Si-MCM-41 and Si-MCM-48. **Journal of Hazardous Materials**, Elsevier, v. 171, n. 1-3, p. 1001–1008, 2009.
- FANG Z. L.; ZHENG, S. R.; TAN, J. B.; CAI, S. L.; FAN, J.; YAN, X.; ZHANG, W. G. Tubular metal-organic framework-based capillary gas chromatography column for separation of alkanes and aromatic positional isomers. **Journal of Chromatography A**. 1285, 132-138, 2013
- GILES, CH et al. 786. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. **Journal of the Chemical Society (Resumed)**, Royal Society of Chemistry, p. 3973–3993, 1960.
- HE, W. et al. Flame-retardant polymeric nanocomposites through the combination of nanomaterials and conventional flame retardants. **Progress in Materials Science**, Elsevier, v. 114, p. 100687, 2020.
- HO, Y Shan; WASE, DA John; FORSTER, CF. Kinetic studies of competitive heavy metal adsorption by sphagnum moss peat. **Environmental Technology**, Taylor & Francis, v. 17, n. 1, p. 71–77, 1996.
- LAGERGREN, S. About the theory of so-called adsorption of solution substances. **Handlinge**, 1898.
- MASSELLA, D. et al. Bio-functional textiles: Combining pharmaceutical nanocarriers with fibrous materials for innovative dermatological therapies. **Pharmaceutics**, Multidisciplinary Digital Publishing Institute, v. 11, n. 8, p. 403, 2019.
- SILVA, Ana Claudia P da et al. Synthesis of Highly Ordered Mesoporous MCM-41: Selective External Functionalization by Time Control. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, SciELO Brasil, v. 30, p. 1599–1607, 2019.
- TESSARO, André Luiz et al. “Three-Bullets” Loaded Mesoporous Silica Nanoparticles for Combined Photo/Chemotherapy. **Nanomaterials**, Multidisciplinary Digital Publishing Institute, v. 9, n. 6, p. 823, 2019.
- VALLET-REGI, M et al. A new property of MCM-41: drug delivery system. **Chemistry of Materials**, ACS Publications, v. 13, n. 2, p. 308–311, 2001.
- WEBER JR, Walter J; MORRIS, J Carrell. Kinetics of adsorption on carbon from solution. **Journal of the sanitary engineering division**, American Society of Civil Engineers, v. 89, n. 2, p. 31–59, 1963.