

SÍNTESE DE SÍLICA MODIFICADA COM APTES A PARTIR DO PROCESSO SOL-GEL: INFLUÊNCIA DA CATÁLISE ÁCIDA E BÁSICA

MONTENEGRO, Lara¹; GRIEP, Jordana²; TAVARES, Fabiele²; BIANCHINI, Daniela²;

¹Programa de Pós- Graduação em Química- Laboratório de Sólidos Inorgânicos (LASIR)-
Universidade Federal de Pelotas- Campus Capão do Leão- mp_lara@yahoo.com.br

²Centro de Ciências Químicas, Farmaceuticas e de Alimentos- Laboratório de Sólidos Inorgânicos
(LASIR)- Universidade Federal de Pelotas- Campus Capão do Leão- danibi@terra.com.br

1. INTRODUÇÃO

A sílica é um polímero inorgânico, constituído de grupos siloxanos (Si-O-Si) em seu interior, e grupos silanóis (Si-OH) na superfície. Forma uma das classes de substâncias inorgânicas mais utilizadas como suporte de uma variedade de sistemas com diferentes ramos de aplicações, como na indústria (NASSAR, 2002).

As sílicas podem ser sintetizadas pelo processo sol-gel, cujo controle dos parâmetros reacionais permite obter sílicas com características desejadas. A síntese de sílicas pelo processo sol-gel demanda um precursor inorgânico, como o tetraetilortossilicato (TEOS), um catalisador ácido ou básico, água e etanol. A água promove a hidrólise do precursor inorgânico, enquanto o etanol atua como solvente e estabilizante do mesmo.

Por este processo, as sílicas são obtidas com alta pureza, homogeneidade e temperaturas mais baixas, quando comparadas aos métodos tradicionais de obtenção. Contudo, o processo sol-gel é muito sensível às variações do meio reacional e a parâmetros como: a quantidade e o tipo de solvente e catalisador, pH, ordem, e velocidade de adição dos reagentes, temperatura, tempo de reação e razão molar dos reagentes. Assim, estes parâmetros, podem ser manipulados de modo a se obter produtos com propriedades morfológicas e texturais controladas (VRANCKEN, *et al* 1995).

A principal propriedade estudada na sílica está relacionada à sua superfície, a qual possui um considerável interesse quanto ao estudo das propriedades de adsorção de moléculas ou íons (NASSAR, 2002). A modificação da superfície da sílica com um grupamento amino pode servir como sítio ativo na superfície da sílica, e essas moléculas podem conferir novas capacidades de interação para a superfície modificada da sílica (RAHMAN, *et al* 2009). Essa modificação pode ser feita através da condensação de alcóxissilanos funcionalizados sobre a superfície da sílica ou durante a síntese da mesma pelo processo sol-gel (DASH, *et al.* 2008).

A proposta para esse trabalho é funcionalizar a sílica com grupamentos amina oriundos do 3-aminopropiltrióxissilano (APTES) através do processo sol-gel, comparando a influência de catalisadores básico e ácido na modificação da mesma.

2. MATERIAL E MÉTODOS

A síntese da sílica pelo processo sol-gel foi realizada em um frasco Schlenk, com atmosfera inerte de N₂, ao qual foi adicionado o TEOS 98% (Sigma-

Aldrich), o etanol absoluto P.A 99,5% (Synth), H₂O destilada e o catalisador, HCl ou NH₄OH. Duas reações foram realizadas, **R1** em meio ácido (HCl) e **R2** em meio básico (NH₄OH). O etanol utilizado foi previamente destilado a fim de garantir sua pureza e ausência de água. A Tabela 1 mostra o número de mols de cada reagente utilizado na síntese. O precursor TEOS foi adicionado por último, gota-a-gota. As reações foram mantidas sob agitação constante durante 1 h e 30min, e após este período, foi realizada a filtração a vácuo em funil de Buchner. Em seguida as reações foram lavadas com etanol, para eliminação do reagente aminopropil não funcionalizado na superfície da sílica modificada. O sólido foi submetido à secagem em estufa a 120°C por 2 h.

Tabela 1- Quantidade em mols dos reagentes utilizados para a síntese da sílica modificada.

Amostras	EtOH	APTES	H ₂ O	HCl	NH ₄ OH	TEOS
R1	0,25	0,025	0,1	1,25x10 ⁻⁴	-	0,025
R2	0,25	0,025	0,1	-	1,25x10 ⁻⁴	0,025

Os sólidos foram caracterizados por equipamento de infra-vermelho com transformada de Fourier (FT-IR Shimadzu, IR-Prestige-21) e por espectroscopia de reflectância difusa no ultravioleta-visível (UV-DRS) (Varian, Cary-100).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As Figuras 1 e 2 mostram os espectros de FT-IR das sílicas modificadas com APTES e as bandas que caracterizam **R1** e **R2**.

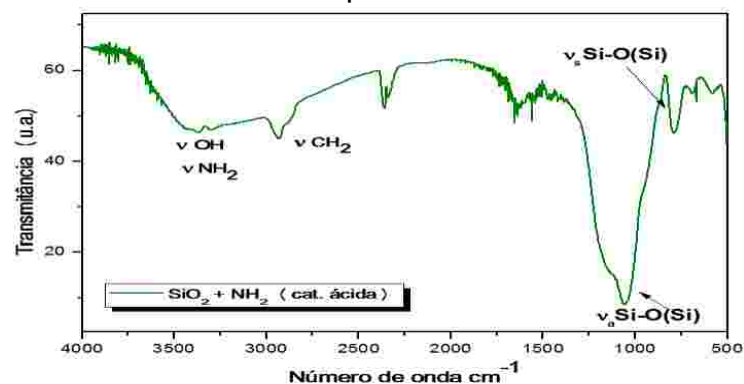


Figura 1-FT-IR da sílica funcionalizada pelo processo R1.

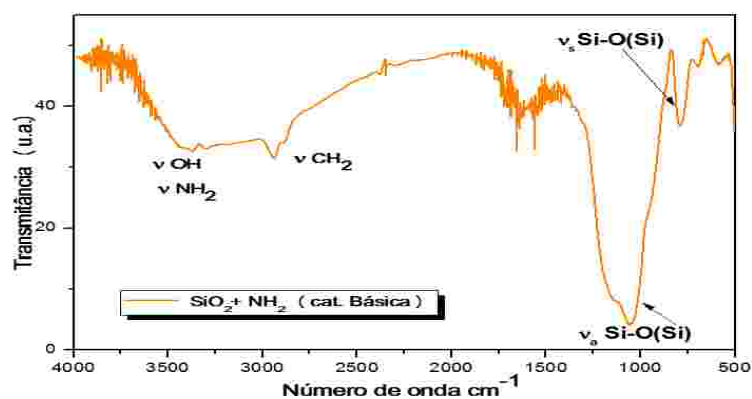


Figura 2 -FT-IR da sílica funcionalizada pelo processo R2.

A banda de absorção em 3350 cm^{-1} pode ser atribuída a sobreposição dos estiramentos OH e NH_2 . Entre 3000 e 2800 cm^{-1} pode ser observado o estiramento CH dos metilenos, oriundo do APTES. As bandas em 1060 e 768 cm^{-1} correspondem aos estiramentos $\nu_{\text{as}}(\text{Si-O}(\text{Si}))$ e $\nu_{\text{s}}(\text{Si-O}(\text{Si}))$, de siloxanos. Estas bandas foram evidenciadas em ambas as reações.

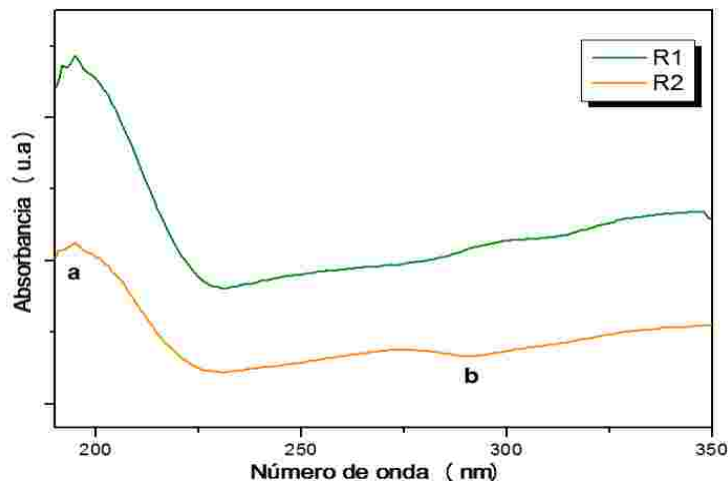


Figura 3- Espectro obtido por UV- VIS das amostras R1 e R2.

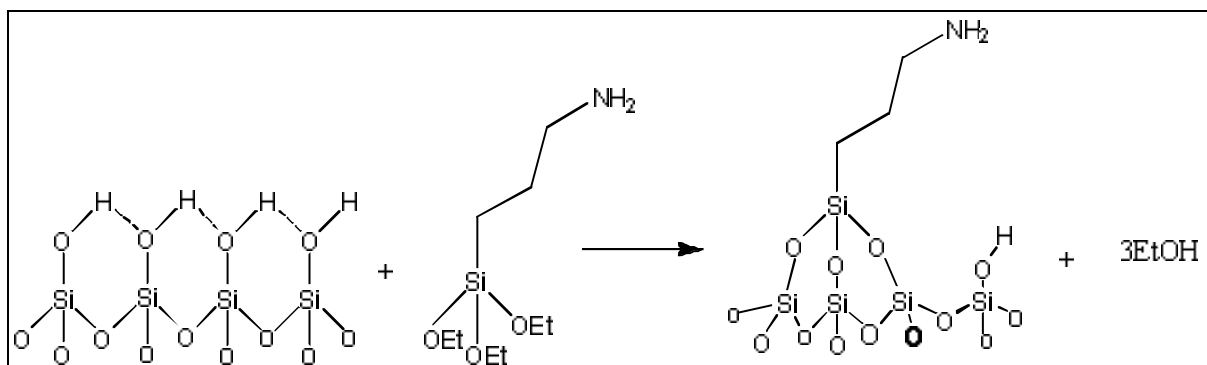


Figura 4- Reação proposta para a funcionalização da superfície da sílica modificada com APTES.

Através do espectrômetro obtido no UV visível foi possível verificar a absorção de SiO_2 nas regiões “a” que corresponde a 195 nm , pode-se também observar um ombro na região em 291 nm indicada por “b”. Em ambas as reações, confirmando novamente que tanto com a utilização de um catalisador ácido quanto o básico ocorrerá a formação da superfície da sílica modificada.

Com base nas análises dos espectros de FT-IR das amostras **R1** e **R2** é possível afirmar que, com a utilização do APTES ocorreu a introdução de grupos amina na superfície da sílica, como esquematizado na Figura 4, tanto em meio ácido quanto em meio básico. Porém, o uso de catalisadores ácidos e básicos parece não causar modificações significativas na superfície da sílica.

4. CONCLUSÃO

O processo sol-gel mostrou-se muito eficaz, para a introdução de grupos amina na superfície modificada da sílica. A síntese da sílica modificada com o APTES foi eficiente, tanto em meio ácido quanto em meio básico, e os sólidos obtidos podem ser testados em reações futuras como agente sequestrante de grupos carbonílicos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

NASSAR, E. J. *Influência da catálise ácida e básica na preparação da sílica funcionalizada pelo método sol-gel*. **Quím. Nova**, v.25 n.1, p. 27- 31, 2002.

VRANCKEN, K.C., POSSEMIERS, K., VAN DER VOORT, P. *Surface modification of silica gels with aminoorganosilanes*. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 98, p.234-241, 1995.

RAHMAN, I.A., JAFARZADEH, M., SIPAUT C.S. *Synthesis of organofunctionalized nanosilica via a co-condensation modification using γ -aminopropyltriethoxysilane (APTES)*. **Ceramics International**, Elsevier, v. 35, p. 1883- 1888, 2009.

DASH, S.; MISHRA, S.; PATEL, S.; MISHRA, B. K. *Organically modified silica: Synthesis and applications due to its surface interaction with organic molecules*. **Advances in Colloid and Interface Science**, Elsevier, v.140, p. 77 - 94, 2008.