

Síntese e caracterização de sílica mesoporosa pelo método sol-gel hidrolítico e modificação com 3-(triethoxisililpropil) isocianato

Synthesis and characterization of mesoporous silica by the hydrolytic sol-gel method and functionalization using 3-(triethoxysilylpropyl) isocyanate

Bruna Maria Gobbo Gonçalves
brunag@alunos.utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, Paraná, Brasil

Alessandro Bail
alebail@utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, Paraná, Brasil

RESUMO

Devido à contaminação de águas subterrâneas, com espécies químicas nocivas, como o arsênio, surge a necessidade de desenvolver novas tecnologias para sua descontaminação. A sílica mesoporosa modificada tem sido investigada como adsorvente para situações que demandam seletividade. Com isso, o presente trabalho tem como propósito sintetizar e caracterizar a sílica mesoporosa com diferentes grupos funcionais. Utilizou-se, em meio ácido, metassilicato de sódio pentahidratado como precursor de sílica, brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB), surfactante direcionador de estrutura, acetato de etila e isopropanol. A remoção do surfactante ocorreu por tratamento térmico. A funcionalização do material foi realizada em atmosfera inerte, sob agitação magnética constante e adição lenta, primeiramente 3-(triethoxisililpropil)isocianato em tolueno, e numa segunda etapa, do dimercaprol em acetonitrila. A caracterização do material ocorreu por análise termogravimétrica, difratometria de raios X, espectroscopia vibracional no infravermelho e análise textural, indicando que o material teve sua superfície modificada e características de materiais mesoporosos. A sílica mesoporosa funcionalizada produzida apresenta características interessantes para atuar na remoção de contaminantes de água.

PALAVRAS-CHAVE: Sílica. Material mesoporoso. Funcionalização.

ABSTRACT

Due to the contamination of groundwater, mainly by harmful chemical species such as arsenic, there is a demand for the development of new technologies aiming its decontamination. Modified mesoporous silica has been investigated as a selective adsorbent for water treatment. The present work aims to synthesize and characterize mesoporous silica with different functional groups. Sodium metasilicate pentahydrate was used as the silica source, cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) was used as the structure directing surfactant, ethyl acetate and isopropanol were used in acidic aqueous medium. Removal of the surfactant occurred by thermal treatment. The functionalization of the material was performed under inert atmosphere, vigorous magnetic stirring and slow addition of the reactants. At the first step, 3-(triethoxysilylpropyl)isocyanate was added in toluene, and in a second step, dimercaprol was added in acetonitrile. The material characterization was performed by thermogravimetric analysis, X ray diffractometry, infrared vibrational spectroscopy and textural analysis, indicating that the material had its surface modified and showed most of the characteristics of mesoporous materials. The functionalized mesoporous silica produced presented an expressive potential to be applied as an adsorbent in the removal of water contaminants.

KEYWORDS: Silica. Mesoporous material. Functionalization.

Recebido: 27 set. 2018.

Aprovado: 04 set. 2018.

Direito autorial:

Este trabalho está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição 4.0 Internacional.



INTRODUÇÃO

Atualmente, a contaminação das águas representa um dos maiores riscos à saúde humana e ao meio ambiente. Para atuar na remoção de espécies químicas tóxicas da água e outras aplicações de cunho ambiental, é importante que existam materiais com elevada capacidade de adsorção, ou seja, alta área superficial combinada com a presença de sítios ativos. (AIROLDI, 2008)(SANTOS; RONCONI, 2014)

As sílicas mesoporosas, possuem destaque já que contém alta estabilidade mecânica, térmica e química, além de poderem ter algumas propriedades controladas, como a morfologia e a porosidade. Apesar de sua estabilidade química, a sílica mesoporosa possui, em sua superfície, sítios sensíveis ao pH, como os grupos silanóis (Si-OH), que possibilitam a funcionalização da sua superfície, por modificação devido à ligação de moléculas, geralmente, de organossilanos na superfície externa e no interior dos poros.(AIROLDI, 2008)(DAMASCENO, 2016). Estes silanos com grupos químicos permitem a interação da matriz funcionalizada com íons positivos e negativos, dependendo do agente funcionalizante empregado. (WYPYCH et al., 2005)

A síntese das sílicas mesoporosas é possível pelo método sol-gel, que ocorre em meio aquoso, na presença de um catalisador, de um precursor inorgânico ou orgânico, que possibilita a formação da rede de sílica e um agente direcionador de estrutura, podendo ser utilizado um surfactante. (SANTOS; RONCONI, 2014)

METODOLOGIA

De acordo com MELÉNDEZ-ORTIZ (2013), para a síntese foram feitas duas soluções, a primeira com a dissolução de cerca de 6 g de metassilicato de sódio pentahidratado ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) em 66 mL de água; a segunda foi preparada adicionando-se a 100 mL de água e 7 mL de 2-propanol, 2,83 g de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB). Após ambas as soluções terem sido arrefecidas, a solução de metassilicato foi adicionada lentamente, à solução de CTAB, sob agitação magnética. Posteriormente, a mistura foi sonicada por 2 h, adicionou-se 10 mL de acetato de etila e foi submetida à sonicação novamente por 5 minutos. Após isso, a mistura foi submetida à agitação magnética durante 5 h, transferida para um frasco de vidro com tampa e mantida em condições por 72 h a 80°C em estufa, após isso o sólido obtido foi separado por filtração e seco em temperatura ambiente. Para a remoção do CTAB o sólido foi tratado à 540 °C durante 5 horas com uma taxa de aquecimento de 1 °C por minuto.

Para a etapa da funcionalização, a sílica foi previamente tratada a 120 °C em estufa durante 1h e resfriada em dessecador. Posteriormente, foi adicionado 0,3 g da sílica a 30 mL de tolueno seco (tratado com peneira molecular) em um balão de reação imerso em banho de óleo com temperatura entre 58 e 62 °C. A atmosfera dentro do balão foi mantida inerte pela insuflação constante de gás nitrogênio. Em seguida, foi adicionado lentamente 1 mL de 3-(trietoxisililpropil)isocianato 95% ($\text{C}_7\text{H}_{15}\text{NO}_4\text{Si}$). O sistema foi mantido em agitação magnética durante 24 h. Após o desligamento do sistema, a sílica foi retirada e

lavada duas vezes com tolueno e uma vez com álcool etílico 99%. Em seguida, foi seca em estufa por 2h a 85°C.

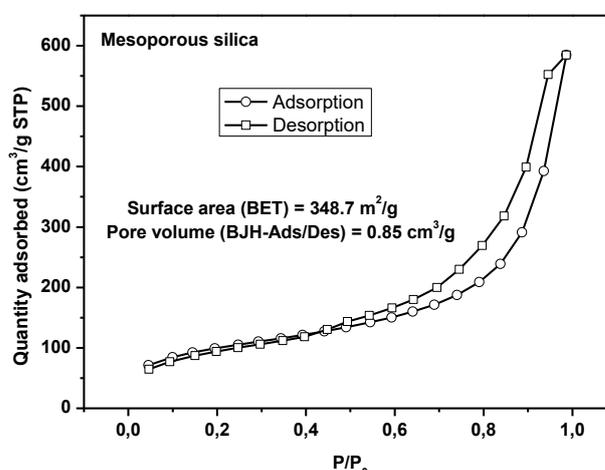
MATHEW et al (2015) propôs a metodologia para a modificação com dimercaprol(C₃H₈OS₂), assimfoi colocadosob agitação e em refluxo, 90 mL de acetonitrila com a sílica já funcionalizada. Posteriormente, adicionou-se uma mistura contendo 0,2 mL de dimercaprol e 10 mL de acetonitrila ao balão para a homogeneização da mistura.O balão foi mantido em banho de óleo a 82°C durante 24 h, conservando a atmosfera interna do balão inerte com o auxílio de nitrogênio.Assim que o sistema foi desligado, o sólido foi lavado com acetonitrila quatro vezes para a retirada do odor característico do dimercaprol. Após a lavagem, o sólido foi seco em estufa a 60°C durante 2 h. A caracterização dos materiais obtidos foi realizada por análise textural, espectroscopia vibracional no infravermelho (FTIR) e análise termogravimétrica (ATG).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

ANÁLISE TEXTURAL (FISIOSSORÇÃO DE N₂)

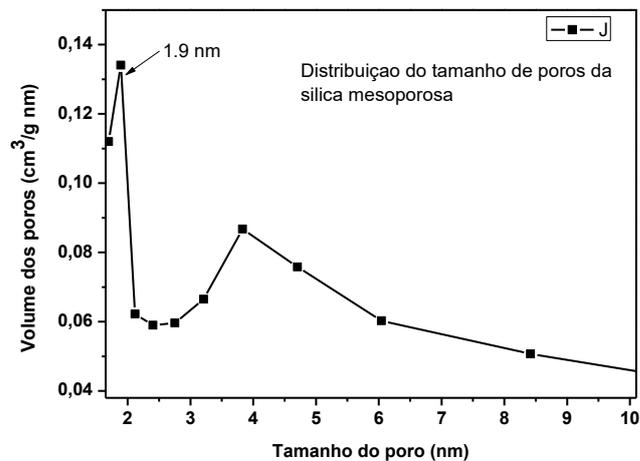
A partir da análise textural foi possível obter as isotermas de fiossorção de nitrogênio para a sílica não-funcionalizada, presentes na Figura 1. Já na Figura 2 tem-se a distribuição dos poros obtidos pelo método BJH. O perfil das isotermas corresponde ao tipo IV da classificação de isotermas segundo a IUPAC já que as curvas de fiossorção não coincidem, típico de materiais mesoporosos com preenchimento em multicamadas.(FERREIRA, 2012).Foram obtidos, por meio do método BET, os valores para área superficial, tamanho e volume dos poros, sendo, respectivamente 348,7 m²/g, 5,12 nm e 0,85 cm³/g.A distribuição do tamanho de poros indicou que os poros se mantiveram em duas faixas: em 1,9 e 4 nm, mostrando uma distribuição uniforme dos poros, que se encontram na faixa aceita para materiais mesoporosos (2 a 50 nm). Os parâmetros de área superficial e volume do poro são menores quando comparados aos valores encontrados na literatura, este fato pode ser atribuído à deficiência do controle de síntese pelo método solvotérmico. (GERMANO, 2012) (SILVA, 2015)

Figura 1—Isotermas para fiossorção de N₂



Fonte: Autoria própria (2018).

Figura 2–Distribuição do tamanho de poros



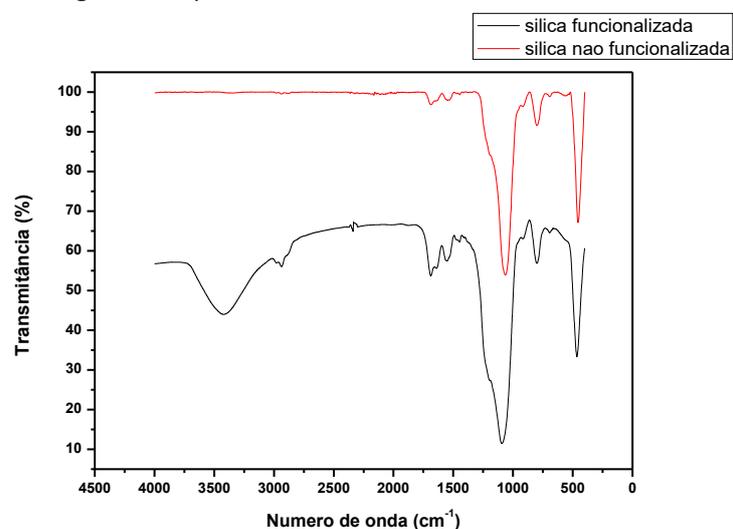
Fonte: Autoria própria (2018).

ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NO INFRAVERMELHO (FTIR)

Através da FTIR, observada na Figura 3, da sílica com a superfície não modificada e da sílica funcionalizada, observa-se uma banda por volta de 1100 cm⁻¹, atribuída aos estiramentos vibracionais dos grupos siloxano. Tem-se também uma banda larga de alta frequência, entre 3200 e 3700 cm⁻¹, que indica os estiramentos dos grupos O-H presentes na água adsorvida no material e alguns grupos silanóis, caracterizando as redes poliméricas inorgânicas.

Como particularidade da superfície modificada, pode-se indicar a banda entre 2800 e 3000 cm⁻¹ referente aos estiramentos simétricos e assimétricos dos grupos C-H presente em silanos. Espera-se para sílicas funcionalizadas com silanos, como o 3-(trietoxisililpropil)isocianato, bandas entre 2000 e 2280 cm⁻¹. No espectro abaixo é observada uma leve alteração próxima a esses valores, entre 2280 e 2370 cm⁻¹, o que indica que há uma alta probabilidade de funcionalização. (ALMEIDA, 2012) (SILVERSTEIN et al, 2007)

Figura 3 – Espectro vibracional no infravermelho

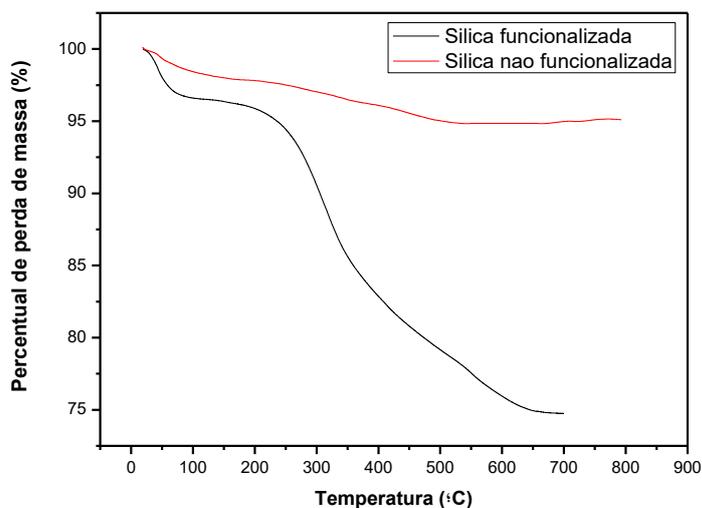


Fonte: Autoria própria (2018).

ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (ATG)

O perfil do ATG da sílica mesoporosa funcionalizada é ilustrado pela Figura 4. São observados dois estágios de perda massa: no primeiro há uma perda de 3,5% até a temperatura de 110°C enquanto que o segundo estágio é caracterizado por uma perda de massa de 20% de 180 a 650°C. A perda inicial pode ser atribuída à eliminação de água adsorvida fisicamente na superfície do material, ao passo que na segunda etapa ocorre a decomposição gradual de compostos orgânicos como osilano, na estrutura do material, confirmando sua presença. (MATHEWet al, 2015)(PAIM, 2007)

Figura 4 – Análise Termogravimétrica.



Fonte: Autoria própria (2018).

CONCLUSÃO

A caracterização do material indicou que o material teve sua superfície modificada e possui a maioria das características de materiais mesoporosos, assim sílica produzida apresenta características interessantes para atuar na remoção de contaminantes de água.



REFERÊNCIAS

AIROLDI, Claudio. A relevante potencialidade dos centros básicos nitrogenados disponíveis em polímeros inorgânicos e biopolímeros na remoção catiônica. **Quím. Nova**, São Paulo, v. 31, n. 1, p.144-153, 2008.

ALMEIDA, Ramon Kenned de Sousa. **Sílicas e Carbonos Mesoestruturados organofuncionalizados e aplicação à liberação controlada de fármacos**. 2012. 139 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2012. Disponível em: <http://repositorio.unicamp.br/bitstream/REPOSIP/250069/1/Almeida_RamonKenneddeSousa_D.pdf>. Acesso em: 08 ago. 2018.

DAMASCENO, João Paulo Vita. Sílicas mesoporosas organofuncionalizadas como plataformas para a obtenção controlada de nanopartículas metálicas: relação entre a nanoestruturação e a atividade catalítica. 2016. 118 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Departamento de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2016. Disponível em: <http://repositorio.unicamp.br/bitstream/REPOSIP/250540/1/Damasceno_JoaoPauloVita_M.pdf>. Acesso em: 12 jul. 2018.

FERREIRA, Guilherme Dominici. **SÍLICAS POROSAS: MÉTODOS DE SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO**. 2012. 44 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Química, Departamento de Engenharia Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012. Disponível em: <<http://sites.poli.usp.br/p/augusto.neiva/TCC/arquivos/1349295477.pdf>>. Acesso em: 09 ago. 2018.

GERMANO, Ana Fernanda de Souza. Sílicas mesoporosas HMS e MCM 41 modificadas com grupos contendo nitrogênio e enxofre como adsorventes para íons metálicos em solução. 2012. 142 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química, Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2012.

MATHEW, Aneesh et al. Adsorption of Cr(III) ions using 2-(ureylenemethyl)pyridine functionalized MCM-41. **Journal Of Porous Materials**, [s.l.], v. 22, n. 3, p.831-842, 5 abr. 2015.

MELÉNDEZ-ORTIZ, Héctor Iván et al. Hydrothermal Synthesis of Mesoporous Silica MCM-41 Using Commercial Sodium Silicate. **Journal Of The Mexican Chemical Society**. Saltillo, p. 73-79. 4 abr. 2013.

PAIM, Leonardo Lataro. **Preparação, caracterização e aplicação de materiais nanoestruturados suportados em sílica gel**. 2007. 115 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciência dos Materiais, Departamento de Física e Química, Universidade



Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2007. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/11449/92013>>. Acesso em: 01 ago. 2018.

SANTOS, Thiago C. dos; RONCONI, Célia M.. CO₂ Capture in Hybrid Materials. **Revista Virtual de Química**, [s.l.], v. 6, n. 1, p.112-130, 2014. Sociedade Brasileira de Química (SBQ). Disponível em: <<http://rvq-sub.sbq.org.br/index.php/rvq/article/view/507>>. Acesso em: 11 jul. 2018.

SILVA, Jessé Marques da. **Síntese e caracterização de sílica mesoporosa e estudo de liberação controlada de Emodina como substância bioativa**. 2015. 59 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Química, Universidade Federal do Mato Grosso do Sul, Campo Grande, 2015. Disponível em: <<https://posgraduacao.ufms.br/portal/trabalho-arquivos/download/2135>>. Acesso em: 30 jul. 2018.

SILVERSTEIN, Robert M.; WEBSTER, Francis X.; KIEMLE, David J.. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. 7. ed. Rio de Janeiro: Ltc, 2007. p. 104.

WYPYCH, Fernando; BAIL, Alesandro; HALMA, Matilde; NAKAGAKI, Shirley. Immobilization of iron(III) porphyrins on exfoliated MgAl layered double hydroxide, grafted with (3-aminopropyl)triethoxysilane. **JournalOfCatalysis**, v. 234, n. 2, p.431-437, 10 set. 2005.

AGRADECIMENTOS

Agradecimentos a Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) pela utilização da infraestrutura e demais equipamentos e à Fundação Araucária pelo auxílio financeiro.