

SÍNTESE E MODIFICAÇÃO DE SÍLICAS NANOESTRUTURADAS

ALDELAINY SILVA (IC)¹; TAIANA BEHLING (IC)²;
EMANUEL BERTIZZOLO (IC)³; DANIELA BIANCHINI (PQ)⁴

¹Universidade Federal de Pelotas – aldelainy@hotmail.com

²Universidade Federal de Pelotas – taianabehling@outlook.com

³Universidade Federal de Pelotas – emanuel.gbertizzolo@gmail.com

⁴Universidade Federal de Pelotas – danielabianchini.ufpel@gmail.com

1. INTRODUÇÃO

Em 1998 uma nova classe de matérias silicáticos foi sintetizado em meio ácido utilizando um copolímero em bloco como direcionador da estrutura de poros. Vários materiais sintetizados com diferentes arranjos foram denominados SBA (Santa Barbara Amorphous). A SBA-15, por sua vez, possui poros cilíndricos ordenados em um arranjo hexagonal, podendo variar de 2 a 30 nm. De acordo com a IUPAC, essas dimensões caracterizam o material como mesoporoso. Além disso, a SBA-15 apresenta uma área superficial grande, usualmente entre 690 e 1040 m²/g (CHONG, 2003). Esse material possui uma maior estabilidade hidrotérmica frente a outros materiais mesoporosos devido a maior espessura da sua parede, que pode variar de 3 a 6 nm (MEYNEN, 2009).

A SBA-15 pode ser obtida a partir do método sol-gel, que viabiliza a síntese de sílicas a partir do controle cinético da reação, permitindo assim controlar propriedades como a área superficial e a porosidade do material, além da possibilidade de modificação da sua estrutura (HIRATSUKA, 1995). O método sol-gel consiste em hidrolisar e condensar um precursor inorgânico, geralmente o tetraetilortossilicato (TEOS) para a síntese de sílicas, na presença de um solvente orgânico, de água e de um catalisador. As reações podem ser catalisadas por ácidos, bases ou um nucleófilo com o íon fluoreto (BENVENUTTI et al., 2009).

A modificação da superfície da SBA-15 com moléculas orgânicas contendo grupos funcionais permite ampliar a gama de aplicações deste material, tornando-o, por exemplo, um adsorvente mais seletivo. A imina, ou base de Schiff, faz parte do grupo de compostos orgânicos que apresentam o grupo funcional C=N. A síntese de iminas pode ocorrer pela reação de condensação de uma amina primária e um aldeído, ou uma cetona (MONTENEGRO, 2012). A Figura 1 mostra esquematicamente a reação de condensação de uma amina primária e um aldeído:

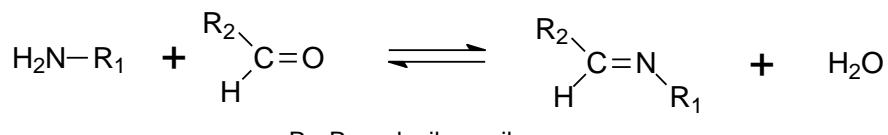


Figura 1: Reação de condensação entre uma amina primária e um aldeído.

Neste trabalho, a imina foi sintetizada a partir do citronelal, um aldeído presente no óleo essencial de *Eucalyptus citriodora*, e do 3-aminopropiltriethoxsilano (APTES). A condensação dos grupos alcóxidos do amino-organossilano com os silanóis da superfície da sílica garante que a imina esteja quimicamente ligada à superfície da SBA-15. A modificação da superfície com a imina torna o material um melhor adsorvente para metais devido ao fato

que as bases de Schiff apresentam uma forte tendência a formar complexos com metais de transição (MAIA, 2015).

2. METODOLOGIA

A síntese da SBA-15 foi realizada de acordo com a metodologia de ZHAO et al. (1998), a qual é extensamente relatada na literatura. A imina foi sintetizada previamente à imobilização na sílica. O óleo essencial de *Eucalyptus citriodora* e o APTES foram mantidos sob agitação magnética constante e atmosfera inerte de argônio durante 15 minutos. Uma alíquota desta imina foi adicionada a SBA-15 previamente ativada a 200 °C por uma noite. A suspensão foi agitada à temperatura ambiente por 2 h, filtrada e seca em estufa. A sílica pura e a sílica modificada, denominadas SBA-15 e imina-SBA, respectivamente, foram caracterizadas por fisssorção de N₂, difração de raios-X (DRX), espectroscopia na região do infravermelho (FT-IR) e espectroscopia de reflectância difusa na região do ultravioleta-visível (UV-Vis-DRS).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A SBA-15 foi caracterizada inicialmente para identificar as características desejadas no material sintetizado pelo método sol-gel. A Figura 2 mostra o resultado das análises da SBA-15 por DRX e fisssorção de N₂:

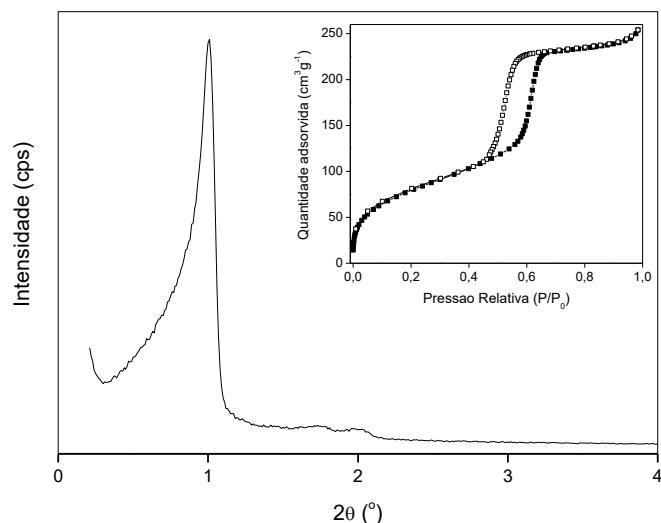


Figura 2: Difratograma da sílica SBA-15 obtido por DRX. Na inserção: isoterma de adsorção-dessorção de N₂ da SBA-15.

A Figura 2 mostra o difratograma da SBA-15 com um pico intenso próximo a 1° , o qual corresponde ao plano cristalográfico (100). A presença do pico nesta região indica um ordenamento de curto alcance no material sintetizado. A histerese mostrada na isoterma inserida na Figura 2, entre $0,45$ e $0,65^{\circ}$, indica a formação de mesoporos ordenados.

A imina sintetizada a partir da reação de condensação do APTES com o citronelal presente no óleo essencial foi analisada por espectroscopia na região do infravermelho (Figura 3) antes da modificação da SBA-15.

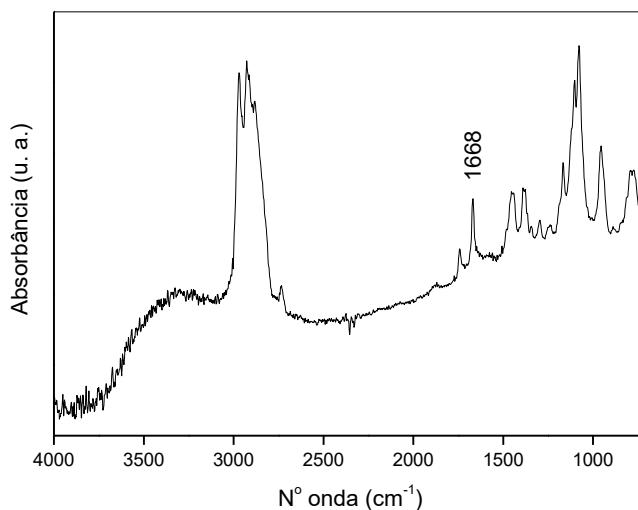


Figura 3: Espectro na região do infravermelho para a imina sintetizada a partir do APTES e do citronelal.

A Figura 3 mostra o espectro da imina, onde os modos de estiramento $\nu(\text{C}=\text{N})$ podem ser observados como uma banda estreita em 1668 cm^{-1} . Entretanto, esta banda característica não foi observada no espectro da imina-SBA (espectro não mostrado). Cabe salientar que a sílica apresenta absorções na mesma região do infravermelho, correspondentes às deformações $\delta(\text{H}-\text{O}-\text{H})$ da água adsorvida na superfície. Dessa forma, não é possível confirmar por FT-IR a presença de grupamentos imina na superfície da sílica, sendo necessárias outras técnicas de caracterização para este fim. Apesar de não ser possível identificar a presença da imina na superfície da SBA-15, a análise de fissuração de N_2 da imina-SBA mostrou uma modificação significativa nas propriedades texturais, como área superficial, volume de poros e diâmetro de poros. A Tabela 1 mostra as propriedades texturais analisadas para a SBA-15 e a imina-SBA:

Amostra	Área superficial ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Volume de poros ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	Diâmetro de poros (nm)
SBA	640 ± 5	$0,610 \pm 0,001$	4,7
Imina-SBA	291 ± 3	$0,360 \pm 0,001$	3,9

Tabela 1: Propriedades texturais da SBA-15 e da imina-SBA.

Através dos resultados da Tabela 1 é possível observar que todas as propriedades texturais analisadas diminuíram os seus valores após a modificação da SBA-15, o que indica recobrimento da superfície e consequentemente, a redução da área superficial, do volume e do diâmetro dos poros.

4. CONCLUSÕES

A SBA-15 foi obtida com sucesso, de acordo com o que foi proposto no trabalho. Entretanto, apesar do recobrimento da superfície, ainda não é possível comprovar que a superfície esteja efetivamente modificada com grupamentos imina. Mais estudos são necessários para identificar a natureza do recobrimento

da SBA-15, tendo em vista que as caracterizações realizadas não foram conclusivas.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BENVENUTTI, E. V.; MORO, C. C.; COSTA, T. M. H.; GALLAS, M. R. Materiais híbridos à base de sílica obtidos pelo método sol-gel. **Química Nova**, v. 32, n. 7, p. 1926 - 1933, 2009.
- CHONG, A. S. M.; ZHAO, X. S. Functionalization of SBA-15 with APTES and characterization of functionalized materials. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, n. 46, p. 12650–12657, 2003.
- HIRATSUKA, Renato Satoshi; SANTILLI, Celso Valentim; PULCINELLI, Sandra Helena. O processo sol-gel: uma visão físico-química. **Química Nova**, v 18(2), p. 171-180, 1995.
- MAIA, D. O. **Síntese e caracterização de complexos de base de schiff com níquel (II) ancorados no material mesoporoso SBA-15**. 2015. Tese (Doutorado em Química) – Curso Pós-graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte.
- MEYNEN, V.; COOL, P.; VANSANT, E. F. Verified syntheses of mesoporous materials. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 125, p. 170–223, 2009.
- MONTENEGRO, L. M. **Síntese de iminas suportadas a partir da sílica funcionalizada com APTES e óleo essencial de Eucalyptus citriodora**. 2012 Dissertação, (Mestrado em Química) Curso de Pós-graduação em Química, Universidade Federal de Pelotas
- YAN, Xinlong; KOMARNENI, Sridhar; YAN, Zifeng. CO₂ adsorption on Santa Barbara Amorphous-15 (SBA-15) and amine-modified Santa Barbara Amorphous-15 (SBA-15) with and without controlled microporosity. **Journal of colloid and interface science**, v. 390, n. 1, p. 217-224, 2013.
- ZHAO, D.; HUO, Q.; FENG, J.; CHMELKA, B. F.; STUCKY, G. D. Tri-, Tetra-, and Octablock Copolymer and Nonionic Surfactant Syntheses of Highly Ordered, Hydrothermally Stable, Mesoporous Silica Structures. **Journal. American Chemistry Society**, v. 120, n. 24, p. 6024–6036, 1998.