

## MODIFICAÇÃO DE SÍLICAS MESOPOROSAS COM 3-AMINOPROPILTRIETÓXISILANO (APTES)

ALDELAINY SILVA<sup>1</sup>; TAIANA BEHLING<sup>2</sup>; DANIELA BIANCHINI<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal de Pelotas – [aldelainy@gmail.com](mailto:aldelainy@gmail.com)

<sup>2</sup>Universidade Federal de Pelotas – [taianabehling@outlook.com](mailto:taianabehling@outlook.com)

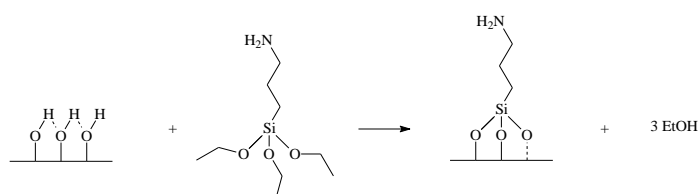
<sup>3</sup>Universidade Federal de Pelotas – [danielabianchini.ufpel@gmail.com](mailto:danielabianchini.ufpel@gmail.com)

### 1. INTRODUÇÃO

Sílicas são polímeros inorgânicos compostos por unidades tetraédricas de átomos de silício ligados a átomos de oxigênio, formando uma rede tridimensional. No *bulk* da sílica predominam estruturas condensadas de siloxanos, Si-O-Si, enquanto a superfície apresenta grupos silanóis, Si-OH, os quais possuem uma alta afinidade para adsorção de espécies metálicas, água ou outras moléculas hidrofílicas.

A modificação da superfície de sílicas com grupos funcionais orgânicos ou espécies inorgânicas busca melhorar as propriedades químicas dos materiais e permite uma ampla gama de aplicações desses materiais em diversas áreas, como catálise, entrega controlada de drogas, adsorventes de compostos poluentes, sensores e biossensores (MOTA, 2019). A modificação da superfície pós-síntese da sílica por espécies com menor afinidade por esta pode ser alcançada através do uso de moléculas bifuncionais, como os organosilanos, que se ligam tanto à superfície da sílica quanto à espécie com menor afinidade pela superfície.

Durante o período de iniciação científica, a sílica mesoporosa do tipo SBA-15 foi sintetizada e modificada com 3-aminopropiltriethoxissilano (APTES), de acordo com a Figura 1:



**Figura 1:** Esquema da reação entre a sílica e o APTES.

As sílicas mesoporosas dispõem de uma estreita distribuição de diâmetro dos poros, que variam de 2 a 50 nm, e uma área específica de 690 a 1040 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. São usados *templates* como agentes direcionadores da estrutura, sendo comum a utilização de surfactantes catiônicos, aniônicos ou neutros para esta finalidade (UENO, 2019).

Esses materiais são sintetizados pelo método sol-gel, que se destaca pelo seu baixo custo, uma vez que as reações de hidrólise e de condensação dos silanos ocorrem em baixas temperaturas, diferente das condições empregadas em outros métodos de síntese. Os materiais obtidos pelo método sol-gel apresentam uma alta homogeneidade e pureza, além de área superficial e porosidade que podem ser controladas, com tamanho e forma de poros específicos, conforme as condições empregadas durante o processo (MOTA, 2019).

Este trabalho tem por objetivo sintetizar uma sílica mesoporosa em meio ácido pelo processo sol-gel, posteriormente a modificação de sua estrutura com APTES e por fim caracterizá-la para aplicação como material adsorvente.

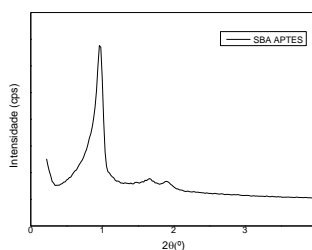
## 2. METODOLOGIA

Para a obtenção da SBA-15, utilizou-se uma metodologia adaptada da literatura (ZHAO, 1998). Nessa metodologia fez-se uso de tetraetilortossilicato (TEOS) e do surfactante poli(etileno glicol)-*b*-poli(propileno glicol)-*b*-poli(etileno glicol) (P-123), em meio ácido com uma solução de HCl 2 mol.L<sup>-1</sup>. Para essa reação, o P-123 foi dissolvido a 40°C na solução ácida sob agitação magnética constante por um período de 1 hora. Posteriormente, o TEOS foi adicionado gota-a-gota em uma relação molar TEOS:P-123 de 1:1,7×10<sup>-3</sup>, deixando-se reagir por 24 horas à mesma temperatura. Após este período, a mistura reacional foi submetida a aquecimento em estufa durante a noite a 80°C. O material foi filtrado a vácuo e lavado abundantemente com água destilada e álcool. O material filtrado foi submetido à secagem em estufa a 100°C durante a noite e calcinado a 550°C por 5 horas.

A modificação da SBA-15 com o APTES foi realizada em atmosfera inerte. Todo o material foi colocado na estufa por uma noite e a sílica, foi colocada na mufla a 200°C. A sílica foi esfriada sob vácuo em um Schlenk contendo placa sinterizada. Posteriormente, hexano e APTES foram adicionados ao Schlenk, deixando-se a suspensão sob agitação constante por 2 horas. Em seguida, a suspensão foi filtrada e o sólido foi lavado com 15 alíquotas de 2 mL de hexano. Por fim, o sólido foi seco na estufa a 100°C durante a noite. O material foi caracterizado por difração de raios-X (DRX), fisissorção de N<sub>2</sub>, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia na região do infravermelho (FT-IR).

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

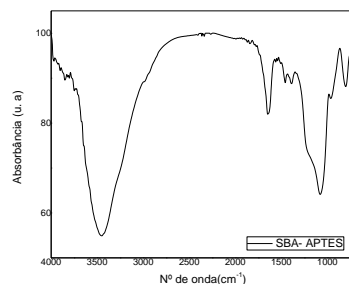
A sílica modificada com APTES foi caracterizada de modo a comprovar a estrutura proposta para a aplicação como material adsorvente por outro grupo de pesquisa. A Figura 2 mostra o difratograma da sílica modificada (SBA-APTES) obtido pela análise de DRX:



**Figura 1:** Difratograma da sílica SBA-15 modificada com APTES.

O espectro da Figura 2 mostra que a SBA-APTES apresenta um pico intenso em 0,9° e outros dois picos de menor intensidade em 1,6 e 1,9°. Estes picos correspondem aos planos cristalográficos (100), (110) e (200), respectivamente, e indicam a formação de um material com ordenamento de curto alcance, como ocorre nas sílicas do tipo SBA-15 (KRESGE, 1992).

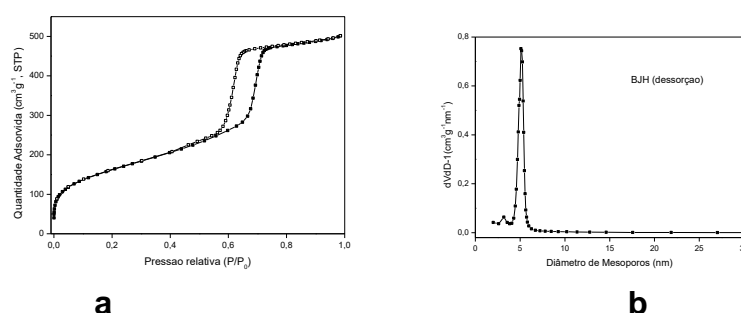
A Figura 3 mostra o espectro da sílica modificada obtido na região do infravermelho.



**Figura 3:** Espectro de FT-IR da sílica SBA-15 modificada com APTES.

O espectro da Figura 3 mostra as bandas atribuídas aos grupos funcionais presentes na sílica e aqueles provenientes do organosilano APTES. A banda intensa e larga centrada em aproximadamente  $3400\text{ cm}^{-1}$  é atribuída aos estiramentos O-H dos grupos silanóis presentes na superfície da sílica, associados por ligações de hidrogênio. A banda intensa em  $1047\text{ cm}^{-1}$  e a banda de menor intensidade em  $800\text{ cm}^{-1}$  tem origem nos estiramentos Si-O, assimétricos e simétricos, respectivamente, dos grupos siloxanos da sílica. Próximo a  $1000\text{ cm}^{-1}$  há uma banda parcialmente sobreposta pelos estiramentos dos grupos siloxanos que pode ser atribuída aos estiramentos Si-O dos silanóis presentes na superfície da sílica. A banda observada em aproximadamente  $1650\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuída a deformação H-O-H de moléculas de água adsorvidas na superfície da sílica. Os estiramentos N-H e C-H característicos do APTES não são observados no espectro, devido à sobreposição pela banda larga dos estiramentos O-H intensamente associados por ligações de hidrogênio, porém é possível observar a presença da matéria orgânica através das bandas em  $1450$  e  $1390\text{ cm}^{-1}$ , que podem ser atribuídas aos modos de deformação C-H dos grupos metilênicos do APTES.

As isotermas de adsorção-dessorção de  $\text{N}_2$  e a distribuição de tamanho dos poros do material sintetizado estão mostradas na Figura 4.

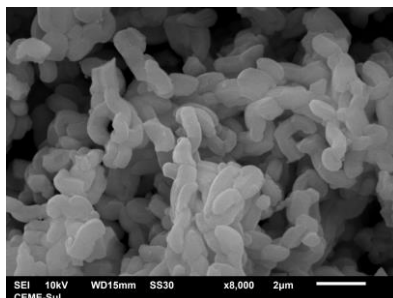


**Figura 4:** Análise de fisissorção: Isotermas de adsorção-dessorção de  $\text{N}_2$  (a) e distribuição de tamanho dos poros (b) da sílica SBA-APTES.

As isotermas da Figura 4a mostram dois pontos de inflexão, um deles próximo a pressão relativa zero e o outro, com pressão relativa entre 0,55 e 0,75. Estas inflexões indicam a presença de microporos próximos a zero e mesoporos em pressões relativas maiores, com a presença de histerese nesta região. Além disso, a inclinação acentuada das curvas em paralelo na região de mesoporos indica uma uniformidade no diâmetro destes, o que pode ser confirmado pela distribuição estreita observada na Figura 4b.

Através de tratamentos matemáticos dos dados pelos métodos BET e BJH obteve-se um volume de poros de  $0,710 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ , um diâmetro de poros de  $5,1 \text{ nm}$  e uma área superficial de  $429 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ . A área superficial obtida não é considerada alta para uma sílica do tipo SBA-15. Entretanto, deve ser considerado que a modificação da sílica pode reduzir a superfície específica devido ao recobrimento dos poros pelo APTES. Além disso, a sílica SBA-APTES apresenta um valor do diâmetro de poros,  $5,1 \text{ nm}$ , que a classifica com um material mesoporo.

A Figura 5 mostra a imagem da SBA-APTES obtida por microscopia eletrônica de varredura.



**Figura 5:** Imagem de MEV da sílica SBA-15 funcionalizada com APTES.

A imagem da Figura 5 mostra que a sílica modificada com APTES apresenta uma morfologia de polígonos irregulares e alongados, característicos de sílicas do tipo SBA-15.

#### 4. CONCLUSÕES

A síntese da sílica mesoporosa SBA-15 modificada com APTES foi bem-sucedida, tendo em vista que o material apresentou uma estreita distribuição de poros ordenados e com diâmetro dentro do intervalo característico para materiais mesoporosos. Além disso, foi observada a presença de matéria orgânica, o que indica a modificação química da superfície com o organosilano.

#### 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

KRESGE, C. T. et al. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. **Nature**, v. 359, n. 6397, p. 710-712, 1992.

MOTA, Thays Lorrane Rodrigues. **Influência de condições de síntese de sílica sol-gel sobre sua estrutura mesoporosa e comportamento de adsorção de azul metileno**. 2019. Dissertação - Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Minas Gerais.

UENO, Y. Mesoporous Silica. **Analytical Sciences**, v. 35, n. 2, p. 121-122, 2019.

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