

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NOVOS MATERIAIS DE SÍLICA PARA FORMAÇÃO DE COMPLEXOS COM ÍONS LANTANÍDEOS

José Roberto de Lima Júnior¹; Ana Paula Souza²

¹Estudante do Curso de Engenharia Química - CTG – UFPE; E-mail: jrlima.pe@gmail.com,

²Docente/pesquisador do Núcleo de Formação Docente – CAA – UFPE. E-mail: anasouza.ufpecaa@yahoo.com.br.

Sumário: Neste trabalho foram sintetizadas quatro sílicas de acordo com a metodologia de Stöber, variando-se a concentração de hidróxido de amônio em 0,50/0,75/1,00 e 1,25 mL com a finalidade de modificar os tamanhos das partículas. As sílicas obtidas passaram por funcionalização com 3-aminopropiltriétoxisilano para posterior modificação com ligantes carboxilatos. Na caracterização por infravermelho (IV) das sílicas após reação de funcionalização foi possível identificar estiramentos referentes a grupos siloxanos e silanóis característicos da matriz, bem como um sinal referente a ligação C-N do 3-aminopropiltriétoxisilano. A análise térmica mostrou eventos referentes a perda de massa de água e do 3-aminopropiltriétoxisilano, evidenciando assim como no IV que as sílicas foram funcionalizadas.

Palavras-chave: sílica; método de Stöber; carboxilatos

INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de materiais híbridos orgânico/inorgânico em que complexos de lantanídeos estão adsorvidos ou ligados covalentemente a uma matriz de sílica abrem novas perspectivas, uma vez que se podem unir as propriedades térmicas e mecânicas da matriz hospedeira, com as propriedades espectroscópicas comuns a alguns íons. As sílicas luminescentes apresentam algumas vantagens quando comparadas aos complexos livres, uma delas é a quantidade de composto adsorvido ou ligado, que pode ter a propriedade da luminescência intensificada, devido à minimização das perdas não-radiativas. Outra propriedade relevante é sua estabilidade química e térmica que é aumentada, por conta da natureza estável da matriz hospedeira [1].

Em geral, as partículas de sílica podem ser preparadas utilizando-se o método de Stöber et al. [2], no qual as partículas esféricas monodispersas de sílica são preparadas por hidrólise de tetraetilortosilicato (TEOS) em meio etanólico, na presença de amônia. As partículas sintetizadas por este método possuem distribuição uniforme de tamanho e são usadas como modelos em um grande número de experimentos. Os tamanhos de partículas podem variar da ordem de dezenas a centenas de nanômetros, dependendo do volume de hidróxido de amônio utilizado. Devido a este processo ter uma hidrólise controlada, a policondensação ocorre de forma lenta favorecendo a formação de grupos silanóis na superfície, tornando as bordas das partículas mais fortemente hidratadas.

Os silanóis são sítios reacionais para os processos de adsorção ou modificação química, os quais são espécies hidrofílicas que apresentam alta reatividade devido à sua fraca acidez (ácido de Bronsted $\cong 7$) e estabilidade da ligação Si-O; sendo esta última consequência da retrodoação eletrônica do par de elétrons do oxigênio para o orbital d vazio do átomo de silício; estas características garantem à estes compostos vantagens na síntese de novos materiais. A sílica-gel pode ser sintetizada pura, dopada ou funcionalizada, podendo-se inclusive controlar o diâmetro das esferas e a área superficial obtida [3-5]. Sendo assim,

este trabalho teve como objetivo realizar a síntese e caracterização de novas sílicas funcionalizadas para a formação de complexos de lantanídeos.

MATERIAIS E MÉTODOS

Síntese das sílicas

Foram sintetizadas quatro sílicas por processo sol-gel via catálise básica, esta rota permite-nos obter uma sílica mesoporosa com tamanho de partícula variando entre 2 e 50 nm de diâmetro. As sínteses das sílicas foram realizadas em frasco âmbar onde colocou-se 25 mL de etanol P.A. e 2 mL de tetraetil ortosilicato 98% (TEOS), variando-se para cada síntese a quantidade de NH_4OH adicionado, a reação permaneceu sob agitação por 2 horas, sob ultrassom a temperatura de 40 °C. Para cada sílica sintetizada variou-se a quantidade de NH_4OH em 0,5; 0,75; 1,00 e 1,25 mL. Concluída a síntese as amostras foram secadas em rotaevaporador e lavadas com etanol para retirar os excessos de reagentes. Em seguida as amostras foram colocadas em uma estufa a temperatura de 80 °C por uma noite.

Funcionalização das sílicas

Depois de sintetizadas as sílicas, a etapa seguinte foi a da funcionalização das mesmas. Em um balão de fundo redondo colocou-se 200 mg de sílica e 25 mL de tolueno a temperatura de 120 °C. Em seguida adicionou-se 0,042 mL de 3-aminopropiltriétoxissilano, o equivalente a 20% do total de sílica. A reação permaneceu sob agitação e aquecimento por 24 horas, no entanto a sílica não foi funcionalizada. Portanto, repetimos o processo aumentando o tempo reacional que foi de 5 dias. Após a síntese, as amostras foram secadas e lavadas para retirar os excessos de impurezas.

RESULTADOS

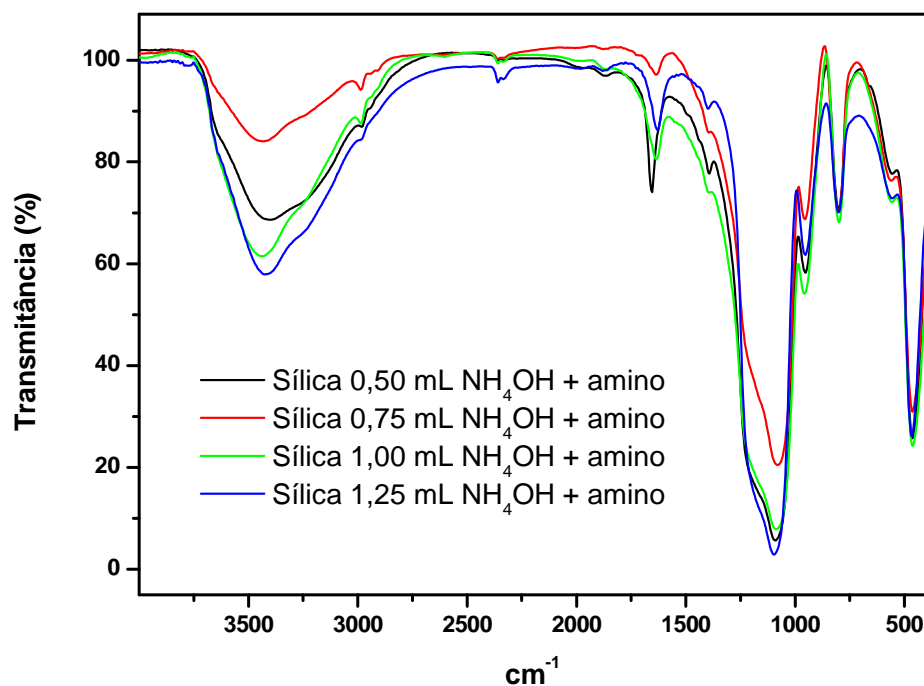


Figura 1. Espectros de infravermelho das sílicas após tempo reacional de 24 horas. (A legenda se refere às diferentes sílicas sintetizadas variando-se a quantidade de NH_4OH em 0,50; 0,75; 1,00 ou 1,25 mL mais adição de 3-aminopropiltriétoxissilano identificado como amino).

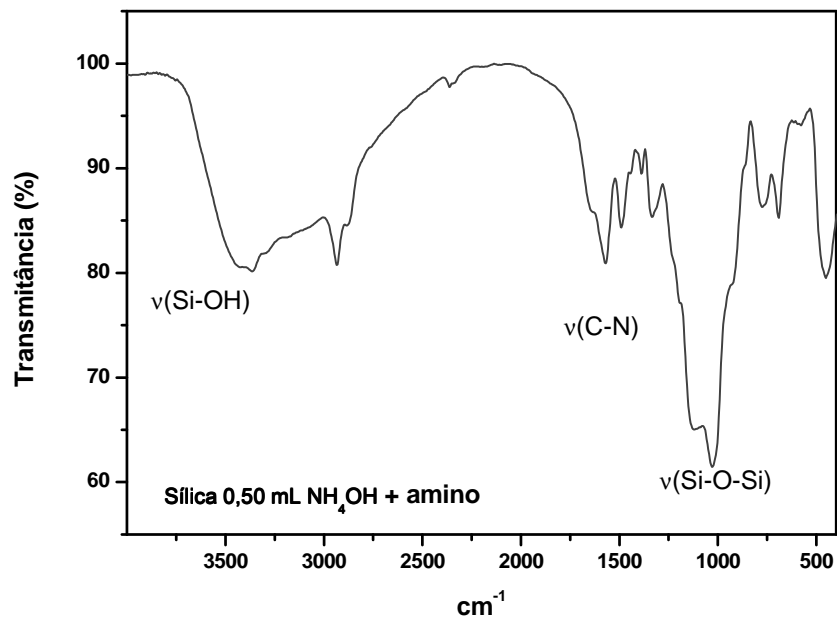


Figura 2. Espectro de infravermelho da sílica preparada com 0,50 mL NH₄OH e funcionalizada com tempo reacional de 5 dias.

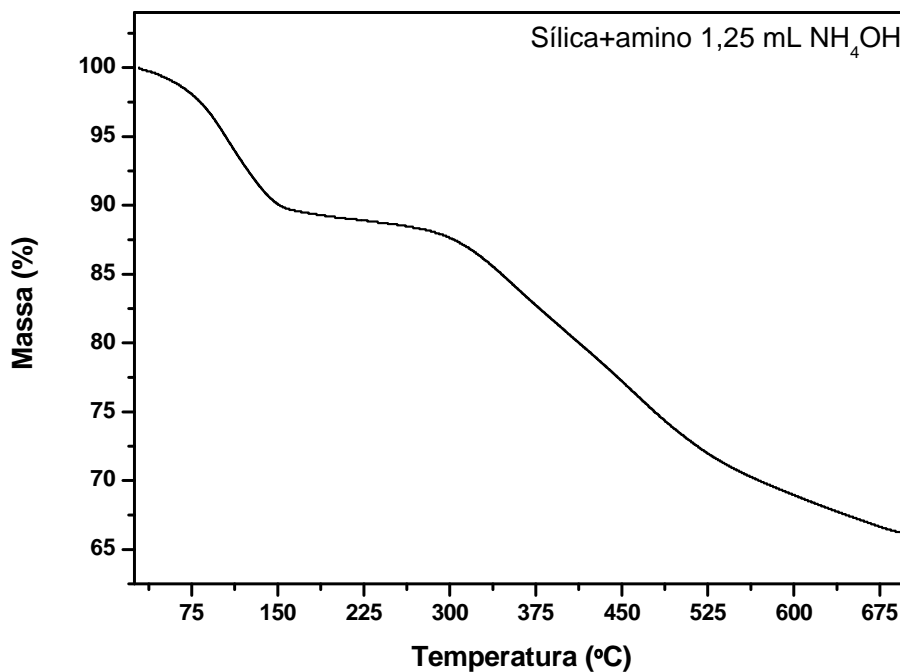


Figura 3- Curva de TG da sílica preparada com 1,25 mL de NH₄OH e funcionaliza.

DISCUSSÃO

Na síntese da sílica foi utilizado o método de Stöber, onde variou-se as concentrações de hidróxido de amônio em 0,5 mL; 0,75 mL; 1,0 mL e 1,25 mL, com o intuito de modificar o tamanho da partícula, pois o hidróxido atua como catalisador nas reações de hidrólise e condensação da rede de sílica, após esse processo obtivemos um composto branco, sólido em forma de pó.

Em seguida realizou-se a etapa de funcionalização das sílicas, essa etapa foi realizada duas vezes variando-se o tempo reacional, que foi de 24 horas e na segunda vez por 5 dias. Na síntese realizada com agitação por 24 horas, não ocorreu à funcionalização, pois ao realizarmos a análise por infravermelho não observamos a presença de um sinal em torno de 1500 cm^{-1} referente à presença do estiramento C-N, característico do 3-aminopropiltriétoxissilano (Figura 1), os espectros de infravermelho foram obtidos usando-se a técnica de pastilha de KBr. A Figura 2 mostra o espectro de uma das sílicas funcionalizadas, após tempo reacional de 5 dias. Nos espectros de todas as sílicas observou-se a presença de grupos silanóis em torno de 3370 cm^{-1} e grupos siloxanos próximos a 1090 cm^{-1} característicos de sílica. Além disso, verificamos a presença de um sinal em torno de 1500 cm^{-1} referente à presença do estiramento C-N do 3-aminopropiltriétoxissilano, indicando que as sílicas foram funcionalizadas. A análise térmica foi realizada com as amostras no estado sólido, com fluxo de argônio 50 mL/min e com taxa de aquecimento de $5\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ usando um equipamento do tipo Thermogravimetric Analyzer TGA 50/50H. Alguns eventos observados na curva de TG (Figura 3) para a amostra de sílica correspondem a degradação do 3-aminopropiltriétoxissilano ligado a sílica, uma vez que as redes de silício são estáveis a esta faixa de temperatura. A perda de massa observada abaixo de $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ está associada a perda de água.

CONCLUSÕES

Foram sintetizadas quatro sílicas variando-se a concentração de hidróxido de amônio com a finalidade de modificar o tamanho das partículas. As sílicas passaram por processo de funcionalização por um período de cinco dias, após obteve-se os espectros de infravermelho das mesmas, em que se observou a presença de um estiramento referente a ligação C-N, além da presença de grupos silanóis e siloxanos característicos da sílica. Os resultados obtidos a partir da análise térmica e do infravermelho sugerem que as amostras de sílica foram funcionalizadas.

AGRADECIMENTOS

PROPESQ, CNPq, UFPE, LAQIS-UFRPE, INAMI, ao doutorando Rômulo Lins do DQF/UFPE.

REFERÊNCIAS

1. Li, H. R et al. Chem. Comm. 1212-1213, 2001.
2. Stöber, W.; Fink, A.; Bohn, E.; J. Colloid Interf. Sci., 26, 62, 1968.
3. A. R. Cestari, E. F. S. Vieira, J. de A. Simoni, C. Airoidi; Thermo. Acta, 348 (2000), 25-31.
4. A. Gambero, L. T. Kubota, Y. Gushikem, C. Airoidi, J. M. Granjeiro, E. M. Tagia, E. F. C. Alcântaras, J. Colloid Interf. Sci., 185 (1997), 313-316.
5. B. C. Gates, Catalytic Chemistry, John Wiley & Sons, New York, 1992.