



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FUNDAMENTAL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**SÍNTESE DE NOVAS MATRIZES DE SÍLICA CONTENDO GRUPOS
ÉTERES COROA**

DILMO MARQUES DA SILVA LEOTERIO

Recife, 2010.



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FUNDAMENTAL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**SÍNTESE DE NOVAS MATRIZES DE SÍLICA CONTENDO GRUPOS
ÉTERES COROA**

DILMO MARQUES DA SILVA LEOTERIO*

Dissertação de Mestrado apresentada
ao curso de Pós-Graduação em
Química do Departamento de Química
Fundamental da Universidade Federal
de Pernambuco, como requisito à
obtenção do título de Mestre em
Química.

Orientador: Prof. Dr. Severino Alves Júnior
Co-orientadora: Profa. Dra. Mônica Freire Belian

*Bolsista CAPES

Recife, 2010.

Catalogação na fonte
Bibliotecário Vimário Carvalho da Silva, CRB 4-1204.

Leoterio, Dilmo Marques da Silva.

Síntese de novas matrizes de sílica contendo grupos éteres coroa. / Dilmo Marques da Silva Leoterio. – Recife: O Autor, 2012.

x, 69 f.: fig. Tabela.

Orientador: Prof. Dr. Severino Alves Júnior.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Pernambuco. CCEN. Química, 2012.

Inclui bibliografia e glossário.

1. Química analítica. 2. Sílica. 3. Éter coroa. 4. Polisiloxanos. I. Alves Júnior, Severino (orientador). II. Belian, Mônica Freire (co-orientadora). III. Título.

543

(22. ed.)

FQ 2012-004

Dissertação submetida ao Corpo Docente do Programa de Pós-Graduação em Química do Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco como parte dos requisitos necessários para a obtenção do Grau de Mestre em Química.

Aprovada:

Prof. Severino Alves Junior
(Orientador)
Departamento de Química Fundamental
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Eduardo Henrique Lago Falcão
Departamento de Química Fundamental
Universidade Federal de Pernambuco

Dr. Marcelo Oliveira Rodrigues
Departamento de Química Fundamental
Universidade Federal de Pernambuco

"Síntese de Novas Matrizes de Silícia Contendo Grupos Éteres Coroa"

Por

Dilmo Marques da Silva Leotério

Departamento de Química Fundamental
Centro de Ciências Exatas e da Natureza
Universidade Federal de Pernambuco
Recife-PE-Brasil
26 de Novembro de 2010

Dedico este trabalho à minha família e a meus amigos e amigas que me ajudaram e contribuíram para que esse projeto fosse possível.

*Não chores, meu filho; Não chores, que a vida,
É luta renhida: Viver é lutar. A vida é combate,
Que os fracos abate, Que os fortes, os bravos
Só pode exaltar.*

Gonçalves Dias

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiro a Deus – àquele que criou o mundo e todas as coisas que nele existem. Agradeço a Deus por ter me aproximado de pessoas maravilhosas as quais a agradeço muito como:

O Professor Severino Alves júnior e a professora Mônica Freire Belian que durante todo o percurso me ajudaram e orientaram no desenvolvimento deste trabalho. Agradeço muito a Wagner Eduardo pelos conselhos e também pela paciência e por estar sempre me incentivando a buscar novos horizontes.

Ao professor Ricardo Oliveira. Aos Professores Lothar, Ricardo Longo, Ingrid Weber, Oscar Malta, Walter Mendes, por terem contribuído com minha formação.

Aos meus amigos e professores José Araújo, Cleomácio Miguel, Jáiro, Leonardo, Adonias, Cândido, Emerson, Augusto, Paulo, Gustavo, Mauro, Juan, Joan, Walter, Shineider, Euzébio, Rômulo e Gilson.

Aos amigos e amigas do laboratório de terras raras.

Também sou grato a todos os da Central Analítica, Eliete , Conceição , Lúcio, Severino e Elias.

Aos professores da UFRPE: Taperoa, Valberes, Bezerra, Celso, Claudio, Hélcio, Elinaldo, Ruti, Marília, Analice, Cristiano que direta ou indiretamente contribuíram para minha formação.

Ao pessoal da Secretaria da Pós-Graduação: Maurílio, Patrícia e Leila pela disposição em me ajudar.

SUMÁRIO

Resumo.....	III
Abstract.....	IV
Lista de Abreviaturas.....	V
Lista de Figuras.....	VI
Lista de Tabelas.....	X

CAPÍTUL 1: FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

1.0	Introdução.....	2
1.1	Obtenção de Sílica.....	6
1.2	Agentes Sililantes.....	10
1.3	Métodos de Funcionalização da Sília.....	15
1.4	Funcionalização da Superfície Sílica com grupos éteres coroa.....	16
1.5	Objetivo Geral.....	19
1.6	Objetivos Específicos.....	19

CAPÍTULO 2: PARTE EXPERIMENTAL

2.0	Parte Experimental.....	21
2.1	Reagentes e Solventes Utilizados.....	21
2.2	Sínteses das Matrizes de sílica.....	21
2.3	Sínteses dos polisiloxanos por micro-ondas e por forno programável na presença ou ausência de catalisador.....	23

2.4	Caracterização.....	23
2.4.1	Análise Elementar.....	23
2.4.2	Espectroscopia no Infravermelho.....	23
2.4.3.	Ressonância Magnética Nuclear.....	24
2.4.4	Análise Termogravimétrica.....	25
2.4.5	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	26
CAPÍTULO 3: RESULTADOS E DISCUSSÃO		
3.0	Resultados e discussão.....	28
3.1	Resultados do SiTEG1.....	29
3.2	Resultados do SiTEG 2.....	35
3.3	Resultados do SiTEG 3.....	41
3.4	Resultados do SiTEG 4.....	47
3.5	Resultados do SiTEG 5.....	53
3.6	Resultados do SiTEG 6.....	58
CAPÍTULO 4: CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS		
4.0	Conclusões.....	65
4.1	Perspectivas.....	68
5.0	Referências Bibliográficas.....	69

RESUMO

Este trabalho reporta a síntese e caracterização de novos materiais de sílica contendo éteres coroa tendo como fonte de sílica o precursor tetraetilortosilicato (TEOS). Os materiais foram sintetizados pelo método tradicional e por rotas alternativas como forno mufla e microndas. Os materiais foram caracterizados por um conjunto de técnicas como análise elementar, ressonância magnética nuclear de ^{13}C e ^{29}Si , espectroscopia de absorção na região do infravermelho, termogravimétrica, e microscopia eletrônica de varredura. Os novos materiais sintetizados apresentam uma alternativa versátil para o desenvolvimento de ionóforo covalentemente ligado à rede de sílica. Todos os compostos mostraram um efeito sinérgico do ponto de vista termodinâmico, uma vez que o composto análogo, o éter (15-coroa-5) apresenta uma baixa temperatura de decomposição. O aumento da proporção do precursor de sílica (TEOS) proporcionou uma melhoria das propriedades mecânicas e térmicas do material, bem como o aumento da robustez da rede inorgânica, devido ao aumento do número de unidades de siloxano. Os materiais sintetizados apresentar uma variedade de aplicações, principalmente na composição de sensores e catalisadores.

Palavras chave: Polisiloxanos, éter coroa, rede de sílica.

Abstract

This work reports the synthesis and characterization of new silica materials containing crown ethers, with Tetraethyl orthosilicate (TEOS) as the source of silica. The materials were synthesized by a traditional method and by alternative routes as muffle oven and microwave. The materials were characterized by a set of techniques as elemental analysis, ^{13}C and ^{29}Si NMR, absorption spectroscopy in the infrared region, thermogravimetry and scanning electron microscopy. The materials synthesized present a versatile alternative for the development of ionophores covalently bonded to a silica network. All compounds showed a synergistic effect from the thermodynamic viewpoint since the crown ether analogue (15-crown-5) presents a low decomposition temperature. The proportional relative increase of the silica precursor provided an improvement of the thermal and mechanical properties of the material, well as the increased the robustness of the inorganic network, due to increase number of siloxane units. The synthesized systems can present a variety of applications, mainly in the composition of sensors and catalysts.

Keywords: polysiloxanes, crown ether, silica network.

LISTA DE ABREVIATURAS

MEV	Microscopia eletrônica de varredura
IV	Infravermelho
TGA	Análise termogravimétrica
Sn2	Substituição nucleofílica de segunda ordem
TEOS	Tetraetilortosilicato
TEG	Tetraetenoglicol
Sil	Sílica gel
SilTEG	Matriz de Sílica a partir do tetraetilortosilicato e tetraetenoglicol
RMN	Ressonância Magnética Nuclear

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.	Representações de: (a) tetraedros de SiO_4 , (b) cristobalita, (c) quartzo e (d) sílica amorfa.....	3
Figura 2.	Representação da sílica, ressaltando os grupos silanóis e siloxanos.....	4
Figura 3.	Possibilidades de ligação entre moléculas de água e os grupos silanóis da superfície da sílica gel.....	5
Figura 4.	Partículas esféricas nanodispersas de sílica.....	8
Figura 5.	Diâmetro médio da partícula de sílica em relação ao volume de NH_4OH adicionado.....	8
	
Figura 6.	Mecanismo da reação do tetraetilortosilicato em meio básico.....	9
Figura 7.	Alguns Agentes sililantes.....	11
Figura 8.	(A) Rota heterogênea e (B) Rota homogênea. Onde X representa o grupo funcional pendente na cadeia do organossilano, R representa um grupo metila ou etila e L um grupo substituinte nucleofílico.....	12
Figura 9.	Reação de hidrólise e condensação em agentes sililantes.....	13
Figura 10.	Esquema de funcionalização da superfície da sílica em condições anidras..	15
Figura 11.	Estrutura do dibenzo-18-coroa-6.....	17
Figura 12.	Estrutura química da CSP (18-coroa-6)-2,2,11,12-ácido tetracarboxílico.....	18
Figura 13.	Sistema utilizado na reação de obtenção do SilTEG, onde o etanol é recolhido durante a destilação.	22

Espectro de ressonância magnética nuclear de ^{29}Si de uma amostra de

Figura 14.	sílica gel.....	24
Figura 15.	Imagens dos polisiloxanos sintetizados SiTEG: (a) 1, (b) 2, (c) 3, (d) 4, (e) 5 e (f) 6.....	28
Figura 16.	Espectro de ressonância magnética nuclear de ^{29}Si do SiTEG1.....	29
Figura 17.	Espectro de ressonância magnética nuclear de ^{13}C do SiTEG1.....	30
Figura 18.	Estrutura proposta a partir da análise de RMN de ^{29}Si e ^{13}C do SiTEG1.....	30
Figura 19.	Espectro de infravermelho do polisiloxano SiTEG1.....	31
Figura 20.	Termograma da amostra SiTEG1 (aquecimento de 10 %/min).....	33
Figura 21.	Micrografias ampliadas em (a) 300 vezes e (b) 18000 vezes da amostra de SiTEG1.....	34
Figura 22.	Espectro de ressonância magnética nuclear de ^{29}Si da matriz SiTEG2.....	35
Figura 23.	Espectro de ^{13}C (75 MHz) da amostra SiTEG2.....	36
Figura 24.	Estrutura proposta para o polisiloxano SiTEG2.....	37
Figura 25.	Espectro de infravermelho da matriz SiTEG2.....	37
Figura 26.	Termograma do polisiloxano SiTEG2.....	39
Figura 27.	Esquema simplificado da primeira perda de massa.....	39
Figura 28.	Perda de massa de 41%, saída de grupos terminais.....	40
Figura 29.	A estrutura proposta para a perda de massa total (63%).....	40
Figura 30.	Micrografias ampliadas em (a) 120 vezes e (b) 10000 vezes da amostra de SiTEG2.....	41

Figura 31.	Espectro de ressonância magnética nuclear de ^{29}Si (sólido) da matriz SilTEG3.....	42
Figura 32.	Espectro de ressonância magnética nuclear de ^{13}C da matriz SilTEG3.....	42
Figura 33.	Estrutura mínima proposta para a matriz SilTEG3, a partir dos dados de RMN, e posteriormente corroborada pela espectroscopia de infravermelho, análise elementar e TGA.....	43
Figura 34.	Espectro de infravermelho da matriz SilTEG3.....	44
Figura 35.	Curva termogravimétrica do composto SilTEG3.....	45
Figura 36.	Micrografias ampliadas em (a) 100 vezes e (b) 15000 vezes da amostra de SilTEG3.....	46
Figura 37.	Espectro de ressonância magnética nuclear de ^{29}Si (sólido) da matriz SilTEG4.....	47
Figura 38.	Espectro de ressonância magnética nuclear de ^{13}C (sólido) da matriz SilTEG4.....	48
Figura 39.	Estrutura mínima proposta para a matriz SilTEG4, a partir dos dados de RMN, e posteriormente corroborada pela espectroscopia de infravermelho, análise elementar e TGA.....	49
Figura 40.	Espectro de infravermelho da matriz SilTEG4.....	49
Figura 41.	Curva termogravimétrica do composto SilTEG4.....	51
Figura 42.	Micrografias ampliadas em (a) 15000 vezes e (b) 300 vezes da amostra de SilTEG4.....	52
Figura 43.	Espectro de ressonância magnética nuclear de ^{29}Si (sólido) da matriz SilTEG5.....	53
Figura 44.	Espectro de ressonância magnética nuclear de ^{13}C (sólido) da matriz SilTEG5.....	54

Figura 45.	Estrutura mínima proposta para a matriz SiTEG5, a partir dos dados de RMN.....	54
Figura 46.	Espectro de infravermelho da matriz SiTEG5.....	55
Figura 47.	Curva termogravimétrica do composto SiTEG5.....	56
Figura 48.	Micrografias ampliadas em (a) 45 vezes e (b) 600 vezes da amostra de SiTEG5.....	57
Figura 49.	Espectro de ressonância magnética nuclear de ^{29}Si (sólido) da matriz SiTEG6.....	58
Figura 50.	Espectro de ressonância magnética nuclear de ^{13}C (sólido) da matriz SiTEG6.....	59
Figura 51.	Estrutura mínima proposta para a matriz SiTEG6, a partir dos dados de RMN.....	60
Figura 52.	Espectro de infravermelho do polisiloxano SiTEG6.....	60
Figura 53.	Curva termogravimétrica do composto SiTEG6, com seus respectivos eventos de perda de massa.....	62
Figura 54.	Micrografias ampliadas em (a) 1000 vezes e (b) 1800 vezes da amostra de SiTEG6.....	63

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.	Reagentes e solventes utilizados nas sínteses das matrizes de sílica.....	21
Tabela 2.	Estequiometrias utilizadas nas sínteses dos polisiloxanos denominados SilTEG.....	22
Tabela 3.	Dados de análise elementar e fórmula mínima proposta para o polisiloxano SilTEG1.....	32
Tabela 4.	Dados de análise elementar e fórmula mínima para o composto SilTEG2.	38
Tabela 5.	Dados de análise elementar, experimental e teóricos, e fórmula mínima proposta para o composto SilTEG3.....	45
Tabela 6.	Dados de análise elementar, teóricos e experimentais, e fórmula mínima proposta para o composto SilTEG4.....	50
Tabela 7.	Dados de análise elementar, experimentais e teóricos, e a fórmula mínima proposta para o composto SilTEG5.....	56
Tabela 8.	Dados de análise elementar, experimentais e teóricos, e fórmula mínima proposta para o composto SilTEG6.....	61

CAPÍTULO I: FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

1.0 INTRODUÇÃO

O silício é um dos elementos mais abundante da crosta terrestre. Junto com o oxigênio, forma o óxido de composto binário que pode ser encontrado na forma cristalina ou amorfada. O termo sílica refere-se aos compostos de óxido de silício (SiO_2), e esses compostos são responsáveis por cerca de 60% em peso de toda crosta terrestre. Assim sendo, a sílica é o principal constituinte das rochas, areias e todos os seus produtos de composição. A sílica possui uma estrutura semelhante à do diamante em sua forma elementar.¹

Em 1771, Scheele sintetizou o SiF_4 , e, em 1823 Berzelius sintetizou o SiCl_4 , esses foram os primeiros halotos de silício obtidos pela dissolução de óxido de silício (SiO_2) em ácidos inorgânicos como HCl e HF , respectivamente. O primeiro organossilano, o tetraetilssilano (SiEt_4) foi sintetizado em 1863 por C. Friedel e J.M. Crafts.²

Podemos encontrar o silício em diversos materiais e suas aplicações permeiam diversas áreas de conhecimento. Os materiais de sílica podem ser utilizados como dispositivos eletrônicos, vidros, argilas, cerâmicas, e tantas outras aplicações de grande importância tecnológica e é de grande interesse nas aplicações biomédica³. O silício pertence ao mesmo grupo do carbono, mas apresenta comportamento químico deferente. Esta diferenciação deve-se principalmente aos numerosos compostos do tipo silicopenta ou hexacoordenados⁴. Esses compostos existem devido à participação dos orbitais 3d vazios localizados no átomo de silício. Além disso, o silício apresenta uma “volatilidade” maior que o carbono e se comporta também como semicondutor.

As unidades estruturais do SiO_2 são tetraedros do tipo SiO_4 ,⁵ e na natureza são conhecidas pelo menos nove formas de arranjar esses tetraedros de maneira

¹ R.K.Iller. *The chemistry of silica*, John Wiley & Sons, New York, 1979.

² E.D. Degen, in *Topics in current Chemistry Vol.64, Inorganic Biochemistry*, Springer-Verlag, New York, 1976.

³ D. K. Yi, *Chemical of Materials*, 18 (2006) 614.

⁴ S. E. Denmark, R. A. Stavenger, *Acc. Chem. Ver.* 33(2000) 432.

⁵ C. Airoldi, R.F. de Farias, *Química Nova*, 24 (2000) 4.

que todos os oxigênios sejam compartilhados. Estas formas diferentes de arranjos dos tetraedros correspondem aos nove polimorfos conhecidos de SiO_2 , dos quais alguns são sintéticos e cada um destes poliformos apresenta morfologia, energia reticular e cela unitária característica⁶. O polimorfo de alta temperatura possui estrutura aberta e com menor energia reticular, portanto das variedades à baixa pressão (quartzo α e β , tridimita e cristobalita de alta e baixa temperatura), o quartzo exibe a mais baixa simetria e o retículo mais compacto; quem exibe a maior simetria e o retículo mais dilatado é a cristobalita⁷. Mediante ao rompimento da ligação silício oxigênio (Si-O) cada uma destas variedades pode transformar-se formando o novo rearranjo dos tetraedros do tipo SiO_4 . Algumas unidades estruturais se organizam de forma bem definida e periódica formando materiais cristalinos ou de forma aleatória formando materiais amorfos (Figura 1).

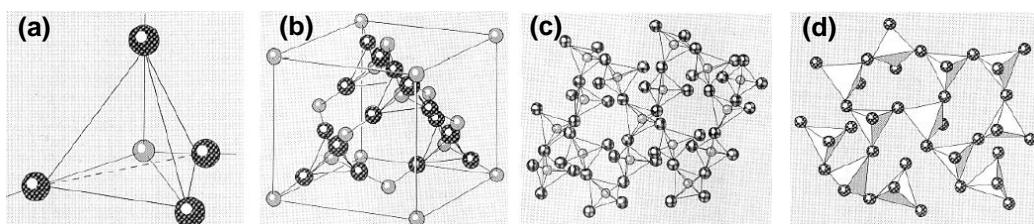


Figura 1. Representações de: (a) tetraedros de SiO_4 , (b) cristobalita, (c) quartzo e (d) sílica amorfa.

A sílica é muito aplicada à indústria de vidro, cerâmica e refratários,^{8,9} sendo também; vastamente utilizada na preparação de suportes químicos devido à sua estabilidade mecânica e térmica, e propriedades superficiais^{10,11}.

A sílica gel é considerada um polímero inorgânico¹² e é, sem dúvida, um dos materiais mais estudados devido a sua gama de aplicações. Um dos motivos

⁶ Dissertação de Mestrado de César R. da silva (1998), do Instituto de Química, da UNICAMP

⁷ J. J. Papike, M. Cameron, *Reviews of Geophysics and Space Physics*, 14(1976) 37-80.

⁸ J.A.A. Sales, C. Airoldi; *J. of Non-cryst. Solids*, 330 (2003) 142-149

⁹ Dissertação de Mestrado de José D. R. dos Santos (1999),do Instituto de Química, da UNICAMP.

¹⁰ J. Nawrocki, *J. of Chromat.A*, 779(1997)29-71.

¹¹ F. A. Pavan, L. Franken, C.A. Moreira, T.M.H. Costa, E.V. Bevenutti, Y. Gushikem, *J. Colloid Interf. Sci.*, 243 (2001) 413-416.

pelo qual a sílica gel é muito estudada é a facilidade que esta apresenta em formar ligações covalentes simples em sua superfície. Esta característica faz com que a sílica desperte enorme interesse em várias áreas de pesquisa, como adsorção, catálise, separação e sensores, além da possibilidade de formar sistemas híbridos inorgânico-orgânico.

A estrutura da sílica apresenta basicamente dois grupos: os silanóis, Si-OH, e os siloxanos, $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ (Figura 2). A reatividade da sílica amorfã se dá devido à presença dos grupos silanóis em sua superfície, estas unidades hidrofílicas possibilitam a imobilização de moléculas hospedeiras que podem estar ligadas covalentemente à sílica.^{13,14} A modificação da superfície da sílica também pode acontecer através da reação com grupos siloxanos apesar das reações com grupos silanóis serem a principal rota de modificação.¹⁵

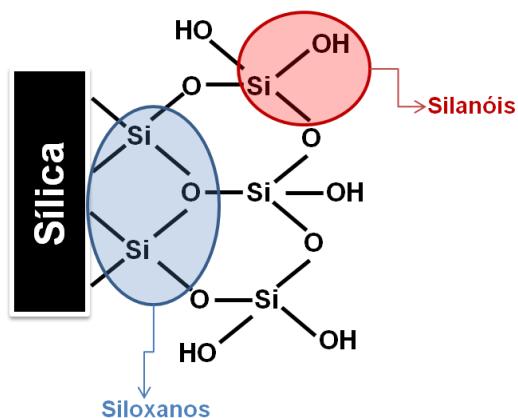


Figura 2. Representação da sílica, ressaltando os grupos silanóis e siloxanos.

A superfície da sílica tem papel fundamental nas suas propriedades físicas e químicas, tais características fazem com que a natureza dos grupos presentes apresentem dependência com sua forma de preparo¹⁶.

Os grupos silanóis se comportam como ácido fraco de Brønsted – Lowry¹⁷, sendo responsáveis pela reatividade da sílica, e desempenhando um papel

¹² R. K. Iler, *The Chemistry of Silica*, John Wiley & Sons, New York, 1979.

¹³ A. R. Cestari, E.F.S. Vieira, J. de A. Simoni C. Airoldi; *Thermo. Acta*, 348 (2000) 25-31.

¹⁴ A. Gambero, L.T. Kubota, Y. Gushikem, C. Airoldi, J. M. Granjeiro, E. M. Tagia, E. F. C. Alcântaras, *J. Colloid Interf. Sci.*, 185 (1997) 313-316.

¹⁵ P. M. Price, J. H. Clark, D. J. Macquarrie, *J. Chem. Soc., Dalton trans.*(2000)101- 110.

¹⁶ J. Yang and E.G. Wang, *Curr. Opin. Solid State mater . Sci.*, 10(2006) 33-39

importante nos processos relacionados à sua superfície. Os grupos silanóis conferem à sílica sítios de adsorção eficientes, podendo ser hidratados através da adsorção de moléculas de água (Figura 3)¹⁸. Os grupos silanóis foram observados em 1936,¹⁹ logo, vários estudos foram desenvolvidos com o objetivo de se determinar a quantidade de grupos presentes na superfície da sílica gel, sendo representado por α_{OH} , e expresso em unidade de área superficial em nm^2 . Para se determinar uma quantidade de α_{OH} um estudo foi realizado com amostras de sílica,²⁰ utilizando o método de troca de deutério acoplado à espectrometria de massa, chegou a um valor aproximado de α_{OH} na ordem de 5,0 OH/nm^2 . Esse valor foi confirmado em outro estudo usando a análise termogravimétrica.²¹

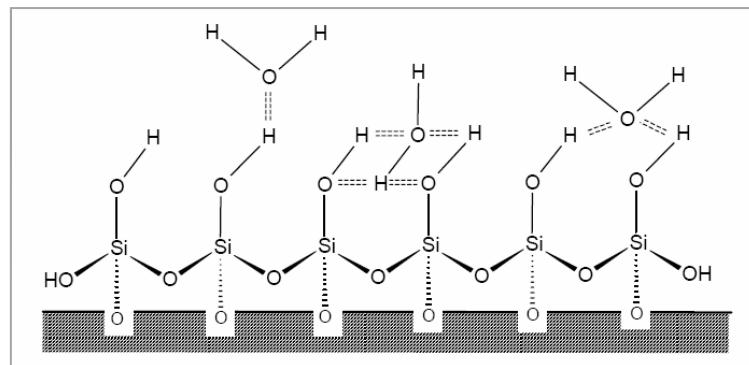


Figura 3. Possibilidades de ligação entre moléculas de água e os grupos silanóis da superfície da sílica gel *Costa, J.R. da, Dissertação de Mestrado, UFPB, 2007.*

A reatividade dos grupos silanóis é prejudicada quando a água é adsorvida na superfície da sílica, porque protege os grupos silanóis, dificultando dessa forma a aproximação dos grupos modificadores. Para se obter o maior número possível de grupos silanóis livres na superfície pode-se fazer um tratamento com ácido

¹⁷ B.C. Gates, *Catalytic Chemistry*, John Wiley & Sons, New York, 1992.

¹⁸ M. El-Nahhal, N. M. El-Ashgar, *J. organometal. Chem.* 692(2007) 2861-2886.

¹⁹ A. A. Christy, P. K. Egeberg, *The Analyst*, 130(2005) 738.

²⁰ L. T. ZHURAVLEV, *Colloids and Surfaces A*, 17(2000) 310.

²¹ R.F. Farias, C. Airolidi, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 53(1998) 751.

seguido de aquecimento térmico, para que as impurezas e as moléculas de água sejam removidas da superfície da sílica tornando-a ativada.²²

A sílica gel tem sido material de grande interesse devido à sua química de superfície²³, porém no interior da sílica apresenta grupos siloxanos que são estáveis por causa da sua baixa afinidade por água mesmo assim reações podem acontecer com esse grupo²⁴.

Pode-se obter Sílica Gel na forma dopada, funcionalizada ou pura^{25,26,27} tendo controle do tamanho da forma e área superficial. A sílica gel também pode ser obtida a partir se soluções supersaturadas de ácido silícico²⁸, ou reações entre silicato de sódio e ácido sulfúrico, onde é formado o hidrogel que é uma estrutura sólida da sílica gel, onde esse sólido é tratado para que o sulfato de sódio seja removido, esse subproduto da reação pode alterar as propriedades do material formando estruturas porosas.²⁹

1.1 OBTENÇÃO DE SÍLICA.

A Sílica pode ser obtida por vários métodos, como reações em fase vapor e decomposição térmica, mas esses métodos são de alto custo inviabilizando o processo de obtenção. Tem-se obtido sílica com alto grau de pureza e grande área superficial através do processamento de biomassa rica em Hidratos de Silício e através do processo sol-gel.^{30,31}

A sílica manipulada em laboratório pode ser proveniente de várias fontes, uma das massas utilizadas é a biomassa e também pode se usar sílica comercial.

²² L. ZHANG, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 353(2007) 4055.

²³ P. M. Price, J. H. Clark, D. J. Macquarrie, *Journal of Chem. Soc. Dalton Trans.* (2000) 101.

²⁴ I. Gillis- D'Hamers, J. philippaerts, P. Van Der Voort, E. Vansant, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 86(1990) 3747.

²⁵ D. C. M. Dutoit, M. Schneider, P. Fabrizoli, A. Baiker, *J. Mater. Chem.* 7 (1997) 271.

²⁶ Z. Ahmad, M. I. Sarwar, J. E. Mark, *J. Mater. Chem.* 7 (1997) 259.

²⁷ H. Izutsu, F. Mizucamy, P. K. Nair, Y. Kyiozumi, K. Maeda, *J. Mater. Chem.*, 7(1997)767.

²⁸ A. C. Markrides, M. Turner, J. Slaughter, *J. Colloid Interf. Sci.* 73(1980) 345.

²⁹ W. K. lowen, E. C. broge, *J. Plys. Chem.* 65(1961)16.

³⁰ U. Kalapathy, A. Proctor, *J Bioresour. Technol* 72(2000) 257-262.

³¹ U. Kalapathy, A. Proctor, *J Bioresour. Technol.* 85(2002) 2585-289.

Esses materiais apresentam grande área superficial e alta porosidade, podendo ser obtido por diferentes formas.

- (i) **Hidrólise e polimerização de silicatos inorgânicos:** Através de soluções de silicato de sódio em meio ácido são obtidas partículas de tamanho diferentes. Esta solução é proveniente da dissolução de “areia de sílica” com hidróxido de sódio, a sílica obtida por esse procedimento pode apresentar outros elementos contaminantes com ferro e alumínio.³²
- (ii) **Hidrólise e polimerização de alcoxissilanos:** Outra forma de obtenção de sílica é através da utilização de alcoxissilanos, como reagente precursor. O material obtido apresenta um grau de pureza elevado, pois esses reagentes são produzidos pela reação de esterificação de tetracloreto de silício com seu respectivo álcool, onde o produto dessa reação é purificado por destilação. Essa rota sintética acontece através do processo sol-gel, e nesse processo o alcoxissilano é catalisado por ácido ou base.³³ Após a reação de hidrólise o gel será formado devido à polimerização, porém esse gel apresenta muita instabilidade, e pode formar um sólido facilmente. Para eliminar impurezas orgânicas presente nesse material faz-se geralmente um tratamento térmico (calcinação).
- (iii) **Hidrólise térmica:** Um tipo de sílica usada na preparação de materiais provém da hidrólise de SiCl_4 em altas temperaturas. Essa sílica é chamada de pirogênica. O material final apresenta partículas esféricas pequenas e baixa porosidade, além de baixíssima densidade. Devido a estas características essa sílica não é usada em cromatografia, mas é bastante usada na indústria de cremes e tintas.³⁴
- (iv) **Sílica de Stöber:** A nanopartícula de sílica funcionalizada tem sido um material muito estudado, objetivando aplicações em catálise, confecção de dispositivos e materiais adsorvente.^{35,36} As nanopartículas de sílica foram

³² R. Arshady, *J. Chromatography*. 586(1991) 181.

³³ U. Schubert, N. Husing, A. Lorenz, *Chem. Mater.*, 7 (1995) 2010.

³⁴ J.E. Mark, *Chem. Rev.* 3(1996) 307.

³⁵ J. Nawrocki, *J Chromatogr. A*. 779(1997) 29.

sintetizadas em 1968 por Stöber e colaboradores.³⁷ Neste método de síntese são preparadas partículas esféricas monodispersas com alta porosidade³⁸ (Figura 4).

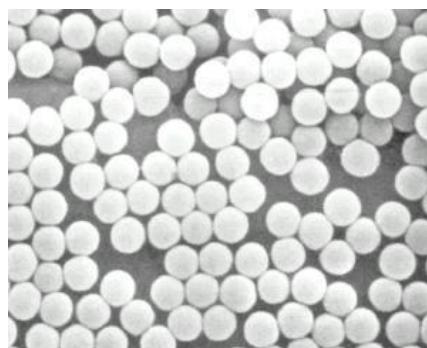


Figura 4. Partículas esféricas nanodispersas de sílica³⁸

Essas partículas foram preparadas por hidrólise de tetraetilortossilicato (TEOS), em etanol na presença de amônia. As partículas sintetizadas pelo método de Stöber apresentam distribuição uniforme de tamanho e são usadas como modelos de partículas coloidais em um grande número de experimentos.³⁹ Os tamanhos das partículas podem variar desde dezenas até centenas de nanômetros, cuja dependência está ligada a quantidade de base adicionada, isto se os demais parâmetros utilizados (precursores e solvente) estejam fixados (Figura 5).

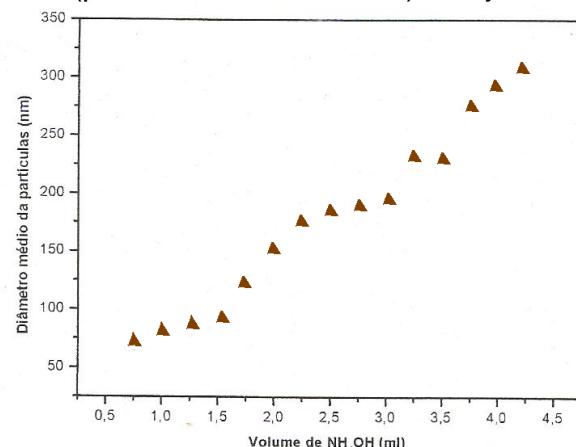


Figura 5. Diâmetro médio da partícula de sílica em relação ao volume de NH_4OH adicionado.

O tamanho de partícula pode ser definido utilizando técnicas como espectroscopia de correlação de fôtons e/ou microscopia eletrônica. Neste

³⁶ C. A. R. Costa, A. P. leite, F. Galembeck, *J. Phys. Chem.*, 107 (2003), 4747-4755.

³⁷ W. Stöber, A. Fink, E. Bohn, *J. Colloid Interf. Sci.*, 26 (1968) 62.

³⁸ L. I. Hench, J. K. West, *Chem. Rev.*, 90 (1990) 33-72.

³⁹ E. Matijevic, *Chem Mater.* 5 (1993) 426.

método, a hidrólise é controlada pela base, portanto, a policondensação acontece de forma lenta, desencadeando a formação de grupos silanóis na superfície da sílica, fazendo com que estes materiais sejam conhecidos pela superfície fortemente hidratada.⁴⁰ A formação de partículas heterogêneas, cujos tamanhos podem variar entre 60-80nm, deve-se à formação de cadeias pouco ramificadas, que se agregam durante a formação das partículas. No caso de formação de materiais mais homogêneos, ou seja, nas partículas maiores, as cadeias hidrofílicas movem-se em direção ao seu exterior, de forma a reduzir a tensão interfacial. A Figura 6 mostra o modelo da reação que acontece na formação de sílica partindo do tetraetilortosilicato na presença de uma base.

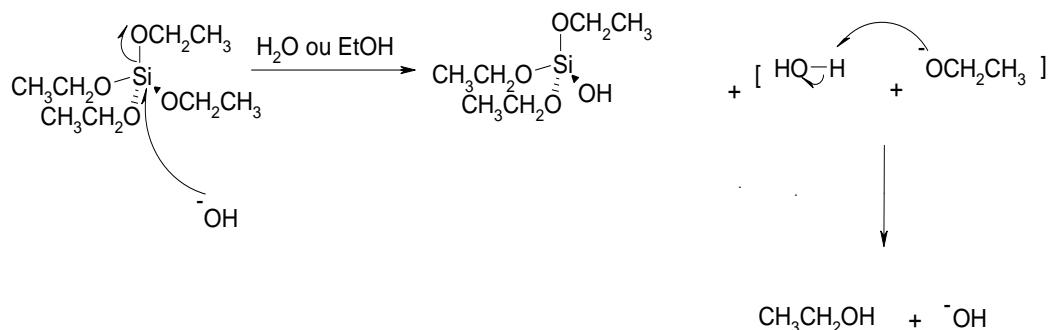


Figura 6. Mecanismo da reação do tetraetilortosilicato em meio básico.

Nessa reação o grupo hidroxila (nucleófilo) ataca o Silício e o grupo etóxido é eliminado, esse grupo ataca o próton do meio, proveniente da água, para regenerar a base. Essa reação é do tipo substituição nucleofílica de segunda ordem ($\text{S}_{\text{N}}2$). Se essa reação acontecer em meio ácido, o produto formado pode apresentar cadeias lineares e isso prejudica a formação das nanopartículas. Ainda podem ser preparadas partículas utilizando ácidos fracos, como o ácido acético; neste caso a dimensão da partícula fica na ordem de micrômetros (sílicas micrométricas).⁴¹

⁴⁰ R. K. Iller, *The Chemistry of Silica*, Wiley, New York, 1979, p. 7-10.

⁴¹ S. Sakka, K. Kamyia, *J. Non-cryst. Solids*, 48(1982) 31.

A superfície da sílica pode ser modificada por causa da reatividade dos grupos silanóis, formando materiais que podem ter diversas aplicações. Esses materiais podem ser usados como adsorventes,⁴² fase estacionária aplicada em cromatografia,^{43,44} na imobilização de espécies de interesse (enzimas, moléculas),^{45,46} como agentes quelante (seqüestrante) para complexação de metais em solução,^{47,48,49,50,51} como suporte sólido aplicado em catálise,^{52,53} como sensores eletroquímicos^{54,55} e como dispositivos ópticos.^{56,57,58,59,60,61,62,63,64,65}

1.2 AGENTES SILILANTES

A sílica é um dos óxidos inorgânicos mais utilizados como matriz precursora para a síntese de novos materiais, através de reações simples, baseadas na ligação de agentes sililantes na superfície desta sílica. Agentes sililantes são alcóxidos de silício que apresentam pelo menos uma ligação do tipo Si-C⁶⁶ e são classificados de acordo com um número de grupos alcóxidos ligados ao silício,

⁴² R. B. C. Vilar, J. Alexandre, E. V. Benvenutti, M. M. Silva *Química Nova* 31(2008) 285.

⁴³ L. S. R. Morais, I. C. S. F. Jardim, *Journal of Chromatography A*, 1073(2005) 127.

⁴⁴ C. B. G. Bottoli, K. E. Collins, C. H. Collins, *Journal Chromatography A*, 948(2002) 121

⁴⁵ C. R. Silva, *Journal Chromatography A*, 1114(2006) 45.

⁴⁶ L. N. H. ARAKAKI, *Journal of Colloid and Interface Science*, 228(2000) 46.

⁴⁷ C. Airoldi, A. S. Gonçalves, *Colloids Surfs*. 28(1997) 199.

⁴⁸ C. M. M. Costa, C. Pesco, *Quím. Nova*, 16 (1993) 18.

⁴⁹ A. M. Lazarim, C. A. Borgo, Y Gushikem; *Quím. Nova*, 23,3 (2002),499-501.

⁵⁰ J. A. A. Sales, C. Airoldi, *Thermochimica Acta*, 427(2005) 77.

⁵¹ J. A. A. Sales, A. G. S. Prado, C. Airoldi, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 70 (2002) 135.

⁵² J. P. Collman, j. A. Belmont, j. I. *chem.. Soc.* 105(1993) 7288.

⁵³ P. V. der Vort. K. Possemiers, E. Vansant, *J. Chem. Soc. Farad. Trans.* 92 (1996) 843.

⁵⁴ L. A. Kurihara, S. T. Fujiwara, R. V. S. Alfaya, Y. Gushikem, A. A. S. Alfaya, S. C. de Castro; *J. Colloid Interf. Sci.*, 274(2004) 579-586.

⁵⁵ A. M. S. Lucho, F. L. Pissete, Y. Gushikem; *J. Colloid Intref. Sci.* 275(2004) 251-256.

⁵⁶ B. Arkles, R. Lindziski, W. Brinigar, T. Chao, In Silano, *Surfaces And Interfaces*, New York, 1986.

⁵⁷ F. Chaumel, H. Jiang, A. Kakkar, *Chemical Materials*, 13(2001) 3389.

⁵⁸ P. GOMEZ-ROMERO, *Advanced Materials*, 13(2001)163.

⁵⁹ M. E. Mahamoud, E. M. Soliman, *Talanta*, 44(1997) 15-22.

⁶⁰ P. K. Jal, R.K. Dutta, M. Sudarshan, A. Saha, S.N. Bhattacharyya, S.N. Chintalapudi, B. K. Mishra, *Talanta*, 55 (2001) 233-240.

⁶¹ B. M. Choudary, *Catalysis letters*, 76(2001) 213-218.

⁶² M. R. Ganjali, *J. Chem.* 83 (2003) 997-1008.

⁶³ C. Verwilghen, R. Guillet, E.Deydier, M. J. Menu, Y. Dartiguenave. *Environ. Chem. Lett.*, 2(2004.)15-19.

⁶⁴ M. S. Iamamoto, 1989. p. 131. Tese de Doutorado – UNICAMP. 1989.

⁶⁵ C. Airoldi, R.F. Farias, *Quím. Nova*. 23(2000.) 496-503.

⁶⁶ E. J. Nassar, Y. Messaddeg, S. J. L. Ribeiri; *Quím. Nova*, 25(2002) 27-31.

onde L_{Si-O} é o número de ligações silício-oxigênio e L_{Si-C} é o número de ligações silício-carbono, portanto quanto maior o número de grupos alcóxidos maior será a reatividade do silicato à superfície da sílica. A Figura 7 mostra alguns agentes sililantes.

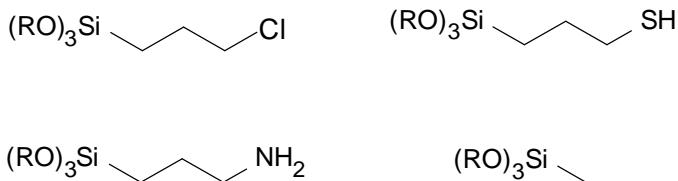


Figura 7. Alguns agentes sililantes

As reações com esses agentes são chamadas de reações de sililação. Os agentes sililantes permitem uma série de reações de imobilização de espécies de interesse, dando origem a compostos híbridos inorgânico-orgânicos (*ormosil*), filossilicatos, sílica mesoporosa, entre outros⁶⁷. As ligações entre a sílica e o grupo orgânico são covalentes, logo, os materiais adquirem maior estabilidade térmica e mecânica⁶⁸. A presença da espécie orgânica constitui a fase quimicamente imobilizada, que podem formar estruturas de natureza monomérica ou polimérica. Na estrutura monomérica, as moléculas orgânicas constituem uma camada monomolecular, ligada quimicamente à superfície. Já a estrutura polimérica é caracterizada pela formação de polímeros orgânicos, como acontece nos silicones; que são covalentemente ligados à superfície.⁶⁹

A organofuncionalização de superfície da sílica consiste no uso de um modificador que contém um grupo orgânico específico, esse modificador é ligado à superfície do suporte, geralmente por interação entre o radical alcóxi e as hidroxilas presente na superfície da sílica.^{70,71} O grupo orgânico na extremidade

⁶⁷ L. S. R. Morais, I. C.S. F. Jardim, *Journal of Chromatography A*, 1073(2005)127.

⁶⁸ K. A. Carrado, L. Xu, R. Csencsits , J. V. Muntean, *Chem. Mater.* 13(2001) 3766-3773.

⁶⁹ P.K. Jal, S. Patel, B. K.Mishra, *Talanta*, 62(2004) 1005.

⁷⁰ S. L. Burkett, A. Press, S. Mann, *Chem. Mater.* 9 (1997) 1071-1073.

⁷¹ M. G. da Fonseca, E. C. da Silva Filho, R. S. A. M. Junior, L. N. H. Arakaki, J. G. P. Espínola, C. Aioldi, *J. Solid State Chem.*, 177(2004) 2316-2322.

da cadeia pode, ainda, sofrer novas reações e o número de carbonos das cadeias imobilizadas pode aumentar.⁷²

Um agente sililante pode ser ancorado na superfície de um suporte inorgânico através de duas rotas (Figura 8). Ambas as rotas apresentam como resultado um mesmo produto de reação, contudo existe diferença no processamento da modificação do suporte e na quantidade de grupos immobilizados.

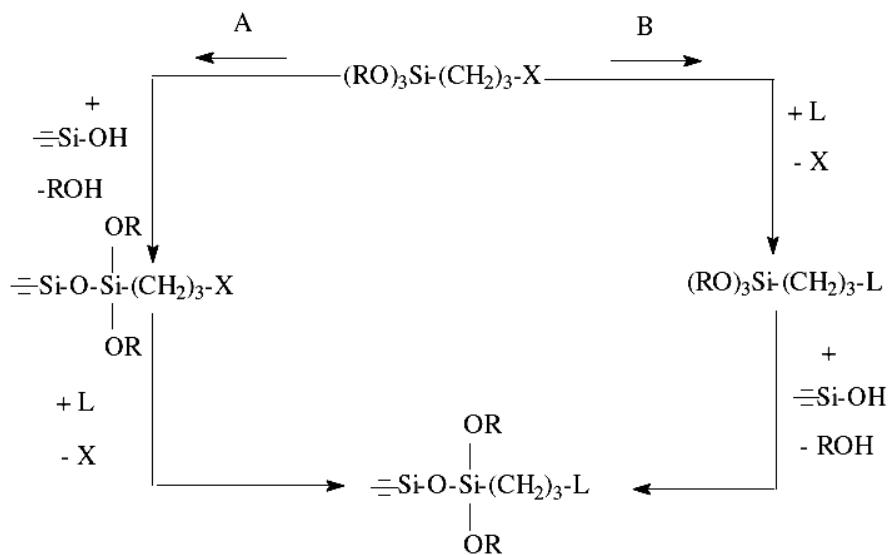


Figura 8. (A) Rota heterogênea e (B) Rota homogênea. Onde X representa o grupo funcional pendente na cadeia do organossilano, R representa um grupo metila ou etila e L um grupo substituente nucleofílico.

Através da rota A, o organosilano é ancorado à superfície da sílica, que em seguida é modificado pelo substituinte (agente nucleofílico) de interesse. Na rota B ocorre primeiramente à substituição na molécula desejada, seguida do ancoramento do silano modificado na superfície do suporte. A rota A é mais utilizada devido suas facilidades operacionais, apesar da rota B ser mais fácil de proporcionar melhores condições no processo de caracterização, levando inclusive, em muitos casos, à fixação de maior quantidade de agentes sililantes. Devido a estas possibilidades, a sílica tem sido um dos materiais inorgânicos mais utilizados no processo de ancoramento envolvendo uma enorme variedade de

⁷² S. C. Holmström, A. J. Patil, M. Butler, S. Mann, *J. Mater. Chem.*, 17(2007) 3894-3900.

agentes sililantes.^{73,74,75} Os processos de hidrólise e condensação, dos agentes sililantes⁷⁶ são semelhantes às reações de precursores de formação da sílica, um esquema das reações que envolvem alcoxisilanos é mostrado na Figura 9.

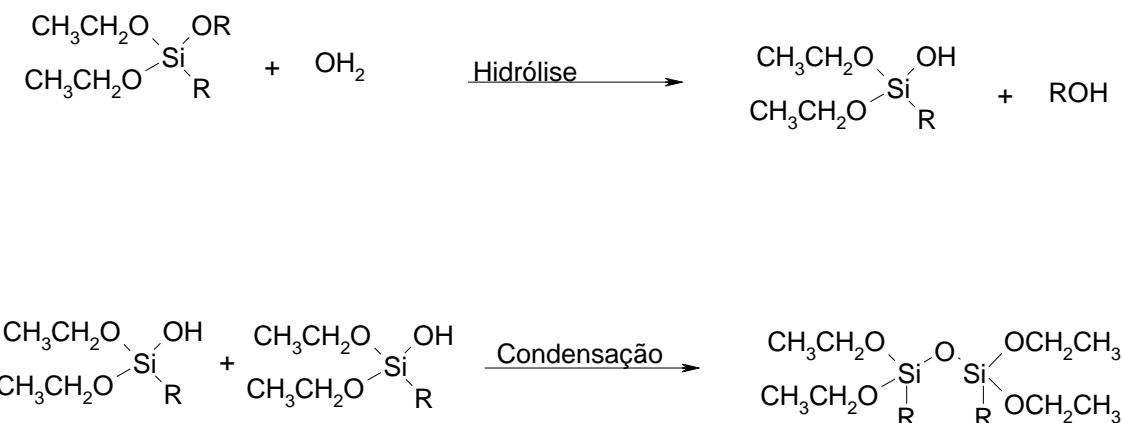


Figura 9. Reação de hidrólise e condensação em agentes sililantes.

Os alcóxidos de silício são descritos desde 1846, mas apenas em 1950 verificou-se um avanço na preparação desses compostos havendo um rápido crescimento sintético de uma variedade de alcóxidos.⁷⁷ Os grupos alcóxidos mais comuns são: o metóxi (OCH_3), o etóxi (OCH_2CH_3), o n-propóxi ($\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$) e o sec-butóxi ($\text{H}_3\text{C}(\text{O})\text{CHCH}_2\text{CH}_3$). Um dos alcóxidos mais estudados é o tetraetilortossilicato -TEOS, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, que é comumente usado na obtenção de materiais que exigem a presença do silício. Qualquer elemento metálico ou semi-metálico pode formar um alcóxido, esse pode interagir com moléculas de água, numa clássica reação de hidrólise devido ao forte efeito de polarização da ligação oxigênio-(metal, semi-metal)⁷⁸, e o ponto de vista sintético, é necessário ter cuidados especiais no emprego de condições perfeitamente anidras, para se ter sucesso no isolamento destes tipos de compostos. Atualmente os alcóxidos de

⁷³ K.K. Unger, N. Becker, P Roumeliotis, *Journal Chromatography*, 125, 1976.

⁷⁴ R. S. A. Machado Jr., M. G. Fonseca, L. N. H. Arakaki, J. G. P. Espinola, S. F. Oliveira, *Talanta*, 63(2004) 317–322.

⁷⁵ C. J. Brinker, G. W. Scherer, *Sol-Gel Science*, Academic Press: San Diego,1990.

⁷⁶ C. J. Brinker, *J. Non-Cryst. Solids*, 100(1998) 31-50.

⁷⁷ D. C. Bradley, R. C. Mehrotra, D. P. Gaur, *Metal Alkoxides*, Academic Press, London, 1978.

⁷⁸ J. Livage, M. Henry, C. Sanchez, *Prog. Solid State Chem.* 18(1998) 259.

silício, alumínio, zircônio e titânio são os mais utilizados na síntese de novos materiais, mas é possível a síntese de alcóxidos dos mais diversos elementos.^{79,80,81,82,}

A modificação da sílica com moléculas orgânicas (organofuncionalização) pode ser feita por adsorção direta^{83,84,85} ou pela inclusão de moléculas orgânicas. Na funcionalização por adsorção ocorrem interações intermoleculares entre moléculas hóspedes e grupos silanóis da matriz hospedeira, que podem ocorrer no interior ou superfície da mesma.⁸⁶ Por ligação direta com os grupos silanóis através de reações (quimissorção), ocorre quando ligações químicas são formadas entre a molécula orgânica e a sílica. Para que ocorra esse tipo de funcionalização pode-se adicionar um precursor orgânico durante a condensação da sílica ou fazer uma reação direta após a obtenção da sílica. Na quimissorção podem ser formadas ligações do tipo Si-O-C e Si-C, proveniente da reação entre os grupos silanóis e as moléculas orgânicas, contudo essas ligações dependem do tipo de precursor orgânico. Quando o precursor for do tipo alcoxissilano as ligações Si-O-Si são formadas,^{87,88} já as ligações Si-O-C são formadas quando ocorre uma reação de substituição com haleto de alquila ou reação de esterificação, se a molécula modificadora apresentar um grupo éter, como o trietoxipropano, ou se os grupos silanóis forem removidos por reações com ácidos, as ligações Si-C são formadas.^{89,90,91,92}

⁷⁹ A.G. Souza, M. G. A. Brasilino, C. Airoldi, *J. Chem. Thermodin* 28(1996) 1359

⁸⁰ A. G. S. Prado, C. Airoldi, *Green Chem.* 4(2002) 288.

⁸¹ C. Airoldi, L. N. H. Arakaki, *J. Colloid Interface Sci.* 249(2002) 1.

⁸² C. R. Silva, S. Bachmann, R.R. Schefer, K. Albert, I. C. S. F. Jardim, C. Airoldi *J. Chromatogr., A* 948(2002) 85.

⁸³ A. Walcarius, M. Etienne, C. Delacote, *Analytica chimica Acta*, 508(2004) 87-98,

⁸⁴ M. G. Fonseca, C. Airoldi, *quim. Nova*, 26 (2003) 699-707.

⁸⁵ E. M. Soliman , M. E. Mahamoud, S. A. Ahmed, *Talanta*, 54(2001)243-253

⁸⁶ B. Selmi, *Biotechnol. Teccniques*. 11(1 997) 543-547.

⁸⁷ V. A.Ttertykh, V. V.Yanishpolskii, O. Y. Panova, *J. Therm. Anal. Calorim.*62(2000) 545-549.

⁸⁸ A. G. S. Prado, E. A.Faria, P. M. Padilha, *Quim. Nova*, 28(2005)544-5547.

⁸⁹ P. K. Jal, , S. Patel, B.K. Mishra, *Talanta*, 62 (2004) 1005-1028.

⁹⁰ P. K. Jal, *Talanta*, 55(2001) 233-240.

⁹¹ M. G. Fonseca, C. Airoldi, *quim. Nova*, 26 (2003) 699-707.

⁹² V. C. Menon, Paul, D. M. Smith, K. C. Koehlert. *US patent 6174926, 16 jan. 2001.*

1.3 MÉTODOS DE FUNCIONALIZAÇÃO DA SÍLICA

A sílica pode ser funcionalizada levando em conta a condição anidra ou não. No método em condição anidra, ocorre primeiro uma ativação dos grupos silanóis da superfície da sílica através de tratamento térmico e sob vácuo, com o objetivo de tirar água adsorvida por ligações de hidrogênio. E depois a superfície da sílica é modificada através de reações dos grupos silanóis com agentes sililantes⁹³ (Figura 10). Sendo feito tratamento prévio para retirar moléculas de água presentes na sílica, essa reação deve ser processada com os devidos cuidados tendo um controle de umidade, evitando assim, a presença de moléculas de água no meio reacional. Em toda superfície do sólido forma-se uma fase do tipo monocamada isso torna este processo bastante reproduzível. Para facilitar o processo de condensação é necessário o uso de catalisador, mas esse uso depende do tipo de agente que vai ser usado para ligar a rede inorgânica.

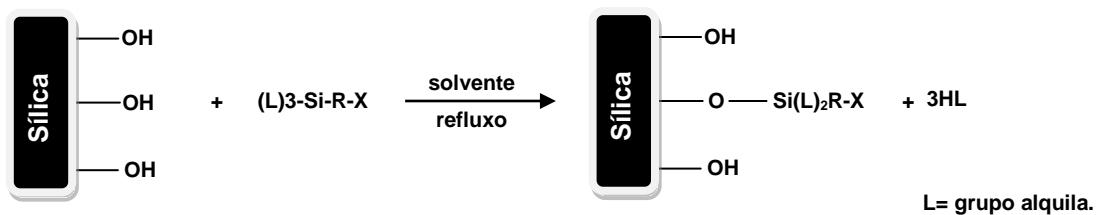


Figura 10. Esquema de funcionalização da superfície da sílica em condições anidras.

Na funcionalização em condições não anidras, ocorre a hidrolise do agente sililante formando grupos silanóis que reagem com os silanóis da superfície da sílica. Através deste método são formados siloxanos no substrato inorgânico com orgânico. O solvente utilizado geralmente é álcool/água, objetivando uma melhoria na solubilização do agente sililante. A formação da ligação covalente entre superfície da sílica e o agente sililante não acontece imediatamente, devido a condensação em todas as direções do agente sililante (2) facilitando a formação

⁹³ E. J. Nassar. O. A. Serra, *Quím. Nova*, 23 (2000) 16-19.

de cadeias mais ramificadas, dificultando assim, a ligação siloxano do composto organosilano.

1.4 FUNCIONALIZAÇÃO DA SUPERFÍCIE DA SÍLICA COM GRUPOS ÉTERES COROA

O interesse na modificação da superfície da sílica para obter matriz com grupos éteres coroa deve-se a facilidade que esses éteres têm de atuar como agentes complexantes. Os éteres coroa são oligoéteres cíclicos que possuem átomos doadores de oxigênio com pares de elétrons livres, através dos quais os íons podem ser coordenados.⁹⁴ A propriedade mais marcante nos éteres coroa é a sua habilidade de formar complexos estáveis com cátions de metais alcalinos, alcalinos terrosos e metais de transição (efeito macrocíclico). Esses complexos apresentam ligações íon-dipolo e sua geometria determina-se pelo ajuste da cavidade do éter ao diâmetro do cátion.⁹⁵ A estabilidade destes compostos é dependente dos seguintes fatores: relação diâmetro do cátion e o diâmetro da cavidade; número adequado de oxigênios capazes de coordenar; alta densidade de carga no cátion; baixa polaridade do solvente; ânion polarizável e lipofílico. A partir de dados de raio atômico, relação diâmetro e alta densidade do cátion são possíveis determinar qual íon seria “ideal” para o uso de um determinado éter coroa.

O primeiro éter coroa, denominado dibenzo-18-coroa-6, (Figura 11), foi isolado em 1960 por Pedersen.⁹⁶ Esta descoberta abriu fronteiras na química de coordenação, pois tais compostos formam complexos de inclusão, que são semelhantes em muitos aspectos à de antibióticos macrocíclicos responsáveis pelo transporte iônico, através de membranas naturais e sintéticas.

⁹⁴ G. W. Gokel, W. M. Leevy, M. E. Weber, *Chem. Rev.* 104 (2004) 2723-2750.

⁹⁵ Y. Liu, *Coord. Chem. Rev.* 200-202 (2000) 53-73

⁹⁶ V. S. Sastri, J-C. Bünzli, V. Ramachandra Rao, G. V. S. Rayudu, J. R. Perumareddi. *Modern Aspects of Rare Earths and their Complexes*, Ed Elsevier, 2003.

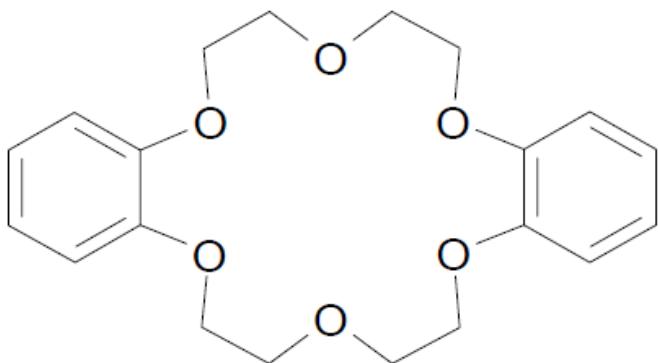


Figura11. Estrutura do dibenzo-18-coroa-6.

Os éteres coroa são agentes complexantes e também são chamados de ionóforos, conhecidos como transportadores de íons. Perdesen descreveu pela primeira vez os éteres coroa, definindo-os como sendo moléculas cíclicas obtidas pela repetição da estrutura $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-}$, mostrando formação de complexos estáveis entre o dibenzo-18-coroa-6 (B218C6) e diclohexil-18- coroa-6 (Cy218C6) com os sais de lantânio (La^{3+}) e cério (Ce^{3+}).

Em 2000, Yost Jr. e colaboradores⁹⁷ utilizaram éteres coroa encapsulados em uma matriz de sílica gel objetivando a retenção de cátion Sr^{2+} presente em uma solução aquosa. Este material permitiu a remoção do Sr^{2+} , dessa solução, em cerca de 90%. Alguns trabalhos têm sido desenvolvidos usando éter coroa ancorado à superfície da sílica, para determinado objetivo específico, como investigação do poder de enantioresolução de fases estacionárias quirais (CSP).

⁹⁷ T. L. Yost Jr , B. C. Fagan, L.R. Allain, C. E. Barnes, S. Dai, M. J. Sepaniak, Z. Xue, *Anal. Chem.* 72 (2000) 5516-5519.

Na década de 70, Cram e colaboradores^{98,99} preparam as primeiras CSPs a partir da imobilização do bis(1,1'-binaftil)-22-coroa-6 em sílica gel e poliestireno, essas CSPs apresentaram boa resolução de enantiômeros de alfa- amino ácidos e seus derivados. O estudo de imobilização de éteres coroa na superfície da sílica se mostrou como uma área promissora, e em 1987, Shinbo e seus colaboradores¹⁰⁰ desenvolveu uma nova CSP usando (3,3' -difenil- 1,1'-binaft-2,2'- diil)-20-coroa-6, adsorvida em sílica. A partir deste trabalho, muitas CSPs foram sintetizadas utilizando éteres coroa ligados covalentemente a superfície da sílica.¹⁰¹ A Figura 12 mostra a estrutura proposta para uma CSP estudada na literatura.

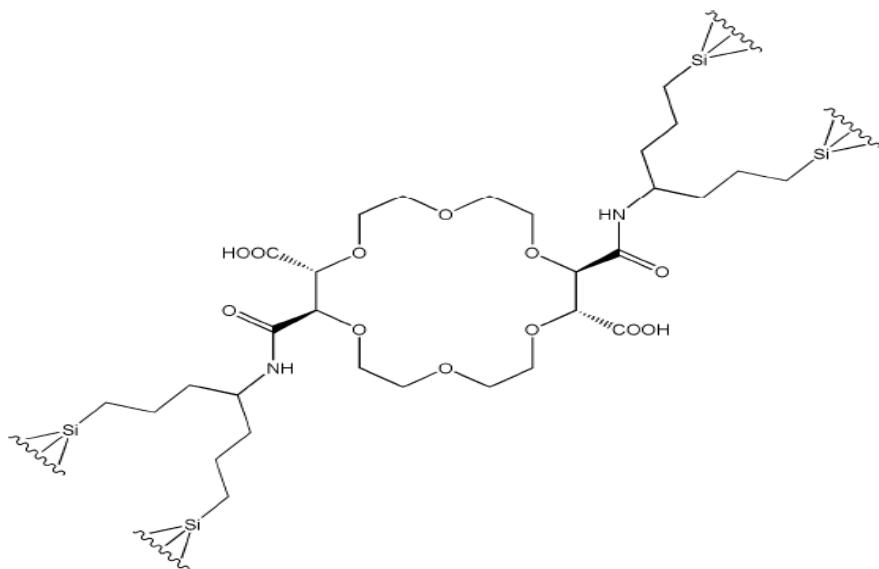


Figura 12. Estrutura química da CSP (18-coroa-6)-2,2,11,12-ácido tetracarboxílico.

⁹⁸ L. R. Sousa, G. D. Y. Sogah, D. H. Hoffman, D. J. Cram, *Journal of the American Chem. Soc.* 100 (1978) 4569

⁹⁹ G. D. Y. Sogah, D. J. Cram, *Journal of the American Chem. Soc.* 101 (1979) 3035

¹⁰⁰ T. Shinbo, T. Yamaguchi, K. Nishimura, M. Sugiura, *Journal of Chromatography*. 405 (1987)145

¹⁰¹ M. H. Hyun, , S. C. Han, B. H. Lipshutz, Y. J. Shin, C. J. Welch, *Journal of chromatography* 910(2001)359.

1.5 OBJETIVO GERAL

O presente trabalho tem como objetivo geral a síntese, caracterização de novas matrizes de sílica modificadas contendo grupos éteres coroa. Essa síntese teve como precursor o alcóxido de tetraetilortosilicato. A escolha desse sistema foi motivada pelo conhecimento do nosso grupo na síntese de materiais amorfos através do processo sol-gel. Além disso, a possibilidade de sintetizar sílicas funcionalizadas com éteres coroa permite o desafio de entender e ampliar a pesquisa nessa área.

1.6 Objetivos Específicos

- Sintetizar novos polisiloxanos a partir do tetraetilortosilicato e do tetraetilenoglicol, catalisados por base utilizando vias tradicionais, micro-ondas e forno programável;
- Caracterizar os materiais obtidos através das técnicas de análise elementar, ressonância magnética nuclear de ^{13}C e ^{29}Si , espectroscopia na região do infravermelho, análise termogravimétrica e microscopia eletrônica de varredura;
- Estudar essas novas matrizes de sílica modificadas contendo grupos éteres coroa verificando o possível uso como agente adsorvente e/ou catalisador.

CAPÍTULO II:
PARTE
EXPERIMENTAL.

2.0 PARTE EXPERIMENTAL.

2.1 Reagentes e Solventes Utilizados.

Os reagentes e os solventes utilizados nas sínteses das matrizes de sílica estão listados na Tabela 1.

Tabela 1. Reagentes e solventes utilizados nas sínteses das matrizes de sílica.

Reagentes e Solventes	Procedência
Tetraetilortosilicato (98%)	Aldrich
Tetraetilenoglicol (98%)	Aldrich
Dioxano PA	Vetec
Acetona PA	Vetec
Etanol PA	Dinâmica
Sódio Metálico	Vetec

2.2 Sínteses das Matrizes de sílica.

As matrizes de sílica foram sintetizadas variando a relação molar dos precursores. Neste caso a quantidade de tetraetilenoglicol foi fixada e o tetraetilortosilicato foi variado. Em um balão de 100 mL, com um sistema de destilação acoplado (Figura 13), foram adicionados 20 mL de 1,4-dioxano, tetraetilenoglicol (TEG), tetraetilortosilicato (TEOS) na proporção conforme indicada na tabela 2. A reação foi mantida sob agitação e após 10 min foi adicionado o etóxido de sódio (previamente preparado). O sistema foi deixado sob agitação e refluxo (120°C) pelo período de 4 h.

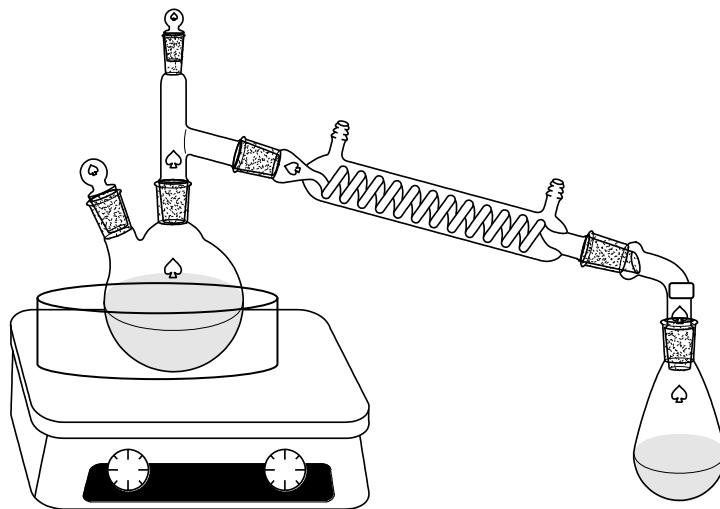


Figura 13. Sistema utilizado na reação de obtenção do SilTEG, onde o etanol é recolhido durante a destilação.

Todos os polisiloxanos foram sintetizados a partir da mesma metodologia, as quantidades estequiométricas variadas são apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2. Estequiométrias utilizadas nas sínteses dos polisiloxanos denominados SilTEG.

Matriz	Tetraetilenoglicol (mmol)	Tetraetilortosilicato (mmol)
SilTEG1	1	1
SilTEG2	1	1.42
SilTEG3	1	1.84
SilTEG4	1	2.26
SilTEG5	1	2.68
SilTEG6	1	3.10

Ao término da reação o solvente foi evaporado e o produto foi lavado com etanol e acetona e seco sob vácuo. Todos os compostos foram caracterizados por análise elementar, espectroscopia na região do infravermelho, ressonância magnética nuclear de ^{13}C e ^{29}Si , análise termogravimétrica e microscopia eletrônica de varredura.

2.3 Sínteses dos polisiloxanos por micro-ondas e por forno programável na presença ou ausência de catalisador.

Em um reator de teflon foi adicionado um volume de 3 mL de dioxano e uma proporção de tetraetilnoglicol e tetraetilortosilicato numa razão de 1: 1.42, a reação se processou no micro-ondas com variáveis de tempo (30, 60 e 90 s), potência (450, 550, 650 W) e presença ou ausência da base etóxido de sódio . Também foram realizadas as reações no forno, em frascos de penicilina com os reagentes na mesma proporção estequiométrica, temperatura de 80 °C, taxa de aquecimento de 10 °/min e um período de 24 h.

Ao término da reação o solvente foi evaporado e o produto foi lavado com etanol e acetona e seco sob vácuo. Todos os compostos foram caracterizados por análise elementar, espectroscopia na região do infravermelho, ressonância magnética nuclear de ^{13}C e ^{29}Si , análise termogravimétrica e microscopia eletrônica de varredura, obtendo resultados similares aos da síntese convencional descrita anteriormente.

2.4 CARACTERIZAÇÃO

2.4.1 ANÁLISE ELEMENTAR

A análise elementar de carbono, hidrogênio foi realizada utilizando gás hélio como arraste pela Central Analítica no Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco, UFPE, em um equipamento modelo EA 1110 da Carlo Erba (CE Instruments).

2.4.2 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO

Os espectros de IV dos produtos foram obtidos utilizando-se pastilha de KBr com a região do espectro variando entre 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} Os espectros foram obtidos a temperatura ambiente por um Espectrofotômetro de Infravermelho

com transformada de Fourier Bruker, modelo IFS66. As análises foram feitas na Central Analítica do Departamento de Química Fundamental da UFPE.

A espectroscopia na região do infravermelho é um método utilizado para auxiliar na determinação de estruturas, essa técnica é rápida, econômica e não-destrutiva sendo aplicada universalmente em análises estruturais. Pode ser usada como fonte para a elucidação das relações qualitativas entre espécies. A espectroscopia de infravermelho apresentou-se importante, na verificação dos grupos funcionais presentes nas estruturas propostas.¹⁰²

2.4.3 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

As medidas de ressonância magnética nuclear de ^{13}C e ^{29}Si foram feitas na Central Analítica do Departamento de Química Fundamental da UFPE no equipamento VARIAN Unity Plus 300.

Na análise do RMN de ^{29}Si da sílica pura (Figura 14) por exemplo é verificado a presença de três sinais, atribuídos às espécies Q4, Q3 e Q2, que aparecem em valores aproximados de deslocamento químico de -110, -100 e -95 ppm, respectivamente¹⁰³.

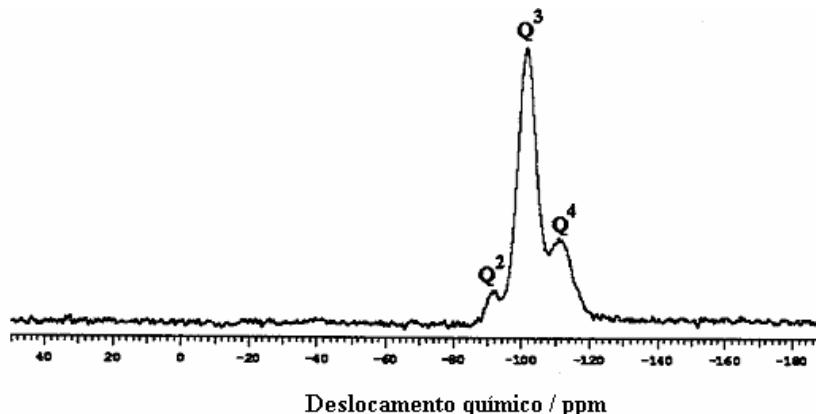


Figura 14. Espectro de ressonância magnética nuclear de ^{29}Si de uma amostra de sílica gel.

¹⁰² J. D. Russel and A. R. Fraser in *Clay Mineralogy: Spectroscopic and Chemical Determinative Methods*, ed. M. J. Wilson, Chapman & Hall, London, 1994.

¹⁰³ A. S. O. Moscofian, C. R. Silva and C. Airoldi, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2008, **107**, 113-120.

Estes sinais tem relação com os grupos siloxanos (silício ligado a quatro átomos de oxigênio), aos grupos silanóis isolados $[(\text{SiO})_3\text{SiOH}]$ e aos grupos silanóis geminais $[\text{Si}(\text{OSi})_2(\text{OH})_2]$, respectivamente. Na análise das amostras obtidas serão atribuídos sinais a silícios presentes quanto a sua vizinhança química assumindo que as unidades C-O-Si se comportam e apresentam mesmo deslocamento químico que as unidades siloxanos.

No caso da ressonância magnética nuclear de ^{13}C no estado sólido, os espectros indicam o ambiente químico de cada carbono presente nas estruturas das matrizes. A análise desse ambiente químico permite identificar a maneira de como as cadeias orgânicas foram ligadas à rede inorgânica de cada matriz híbrida. Os sinais apresentados por cada espectro indicam que existe ligação covalente nas estruturas inorgânicas.¹⁰⁴

2.4.4 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

As análises termogravimétricas foram feitas em um equipamento da SHIMADZU, modelo TGA-50/50H utilizando um fluxo de 50mL/min de N_2 com taxa de aquecimento de 10°C/min até 900°C.

A análise termogravimétrica fornece dados que nos permitem obter conhecimento a respeito da estabilidade térmica dos materiais sintetizados, da temperatura de degradação dos grupos ligados às estruturas e, também, da quantidade de moléculas imobilizadas. Esses dados complementam as informações fornecidas pela análise elementar e métodos espectroscópicos. Através da termogravimetria pode-se ainda estimar a quantidade de grupos silanóis presente na superfície da sílica gel.¹⁰⁵ Esses dados são importantes no planejamento estequiométrico de uma reação específica na superfície da rede inorgânica, de maneira que essa informação é fundamental para a realização de

¹⁰⁴ J. A. A. Sales, A. G. S. Prado and C. Airoldi, *Surf. Sci.*, 2005, **590**, 51- 62.

¹⁰⁵ R. F. Farias and C. Airoldi, *J. Thermal Anal. Calorim.*, 1998, **53**, 751- 756.

reações de imobilização em superfície de polímero inorgânico. Nesta técnica, uma quantidade definida de cada amostra é submetida a um aumento gradual da temperatura em um forno, sob atmosfera controlada, e a perda de massa produzida pelos processos decorrentes deste aumento de temperatura é detectada por uma termobalança. Este procedimento gera curvas, que representam a perda de massa de amostra em função da temperatura do forno. Para os compostos sintetizados, a dinâmica de decomposição bem como sua estabilidade térmica foi analisada através da técnica de termogravimetria. De maneira geral, todos os produtos apresentaram um padrão característico de decomposição com eventos sucessivos de perda de massa.

2.4.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

As imagens foram obtidas em um microscópio de filamento de tungstênio da SHIMADZU SS550, com voltagem de 12 KV, sonda 3.0 e distância de trabalho de 16 nm. Cada amostra foi previamente metalizada com uma camada de 10-20 nm de ouro.

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica muito importante e versátil, sendo bastante utilizada para análises micro-estruturais de materiais sólidos. O resultado desta análise gera imagens representativas e de fácil interpretação. As matrizes sintetizadas não apresentaram, entretanto, formatos constantes e nem distribuições regulares de tamanhos de sua partícula, estas características podem estar vinculadas aos métodos utilizados na preparação destes materiais.

CAPÍTULO III: RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os materiais foram obtidos na forma de sólido, cujas colorações variaram de amarelo a branco, onde quanto maior a quantidade de TEOS mais branca foi sua coloração (Figura 15). O objetivo de fixar a quantidade de tetraetilenoglicol (TEG) e variar a quantidade de tetraetilortosilicato foi promover um esqueleto de siloxano maior na estrutura final, fazendo com que o produto final apresentasse propriedades correlatas à sílica, do ponto de vista mecânico e térmico. Os polisiloxanos SilTEG 1, 2 e 3 apresentaram alta higroscopicidade. Após a síntese estas amostras eram mantidas na estufa a vácuo com temperatura de 60ºC. Após a exposição das amostras ao ambiente sua massa aumentava em média cerca de 27 % para as amostras.

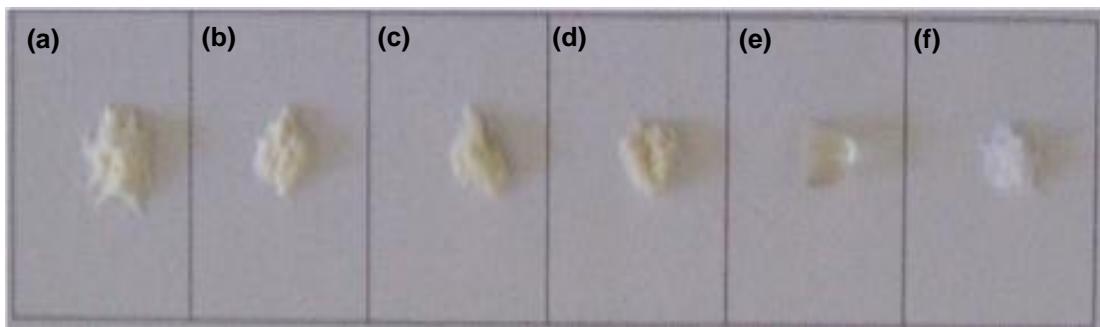


Figura 15. Imagens dos polisiloxanos sintetizados SilTEG: (a) 1, (b) 2, (c) 3, (d) 4, (e) 5 e (f) 6.

A fim de facilitar o entendimento e elucidação estrutural dos materiais os resultados e discussão acerca das caracterizações realizadas serão feitas isoladamente para cada polisiloxano produzido.

3.1 Resultados do SilTEG1

A ressonância magnética nuclear de ^{29}Si no estado sólido é uma ferramenta de grande importância na caracterização de materiais de sílica, pois esta técnica nos permite diferenciar os átomos de silício presentes em suas estruturas de acordo com sua vizinhança. O espectro de ^{29}Si RMN da SilTEG1 é mostrado na Figura 16.

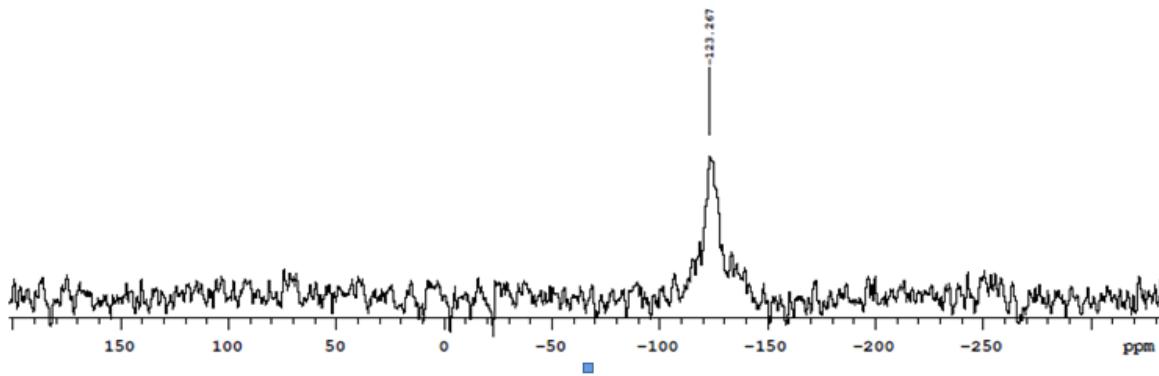


Figura 16. Espectro de ressonância magnética nuclear de ^{29}Si (sólido) do SilTEG1.

A partir do espectro é possível observar um sinal com valor de deslocamento químico igual a -126.26 ppm. Este sinal está relacionado a silício do tipo Q3, o que, evidencia unidades de silício contendo grupos silanóis que não sofreram reações de condensação. Esta unidade de silício Q3 é proposta, assumindo a semelhança entre os grupos Si-O-Si e Si-O-C, já que o carbono apresenta certa semelhança com o silício. O espectro de ressonância magnética nuclear de ^{13}C é apresentado na Figura 17.

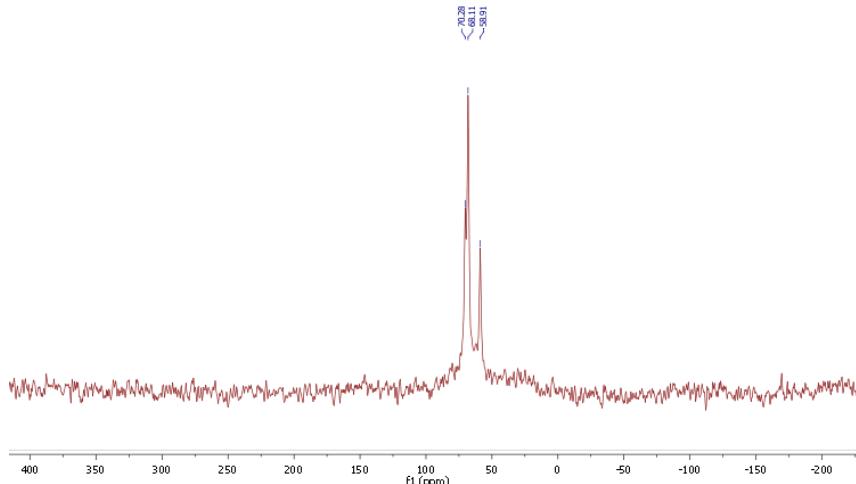


Figura 17. Espectro de ressonância magnética nuclear de ^{13}C (sólido) do SilTEG1.

O espectro apresentado na Figura 17 apresenta três sinais. Um sinal com valor de deslocamento químico em torno de 58.91 ppm referente aos carbonos próximo ao silício podendo estar ligado de modo a formar o grupo C-O-Si, e outros dois sinais com valores de deslocamento químico em cerca de 68,10 - 70,28 ppm, sendo estes deslocamentos relacionados com carbonos característicos dos grupamentos glicóis (C-O-C). Como estrutura inicial (Figura 18) pode-se sugerir a presença de unidades de silício do tipo Q3 e carbonos do tipo glicóis, com ausência de grupos C-OH, o que descarta o ancoramento do tetraetilenoglicol apenas por uma extremidade.

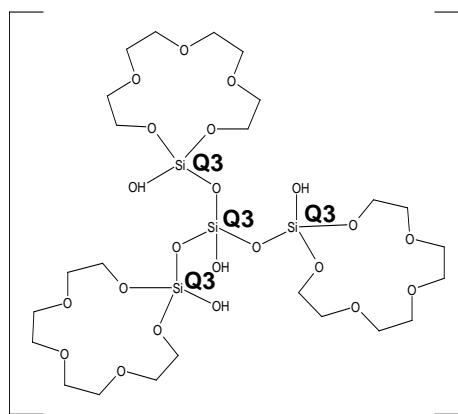


Figura 18. Estrutura proposta a partir da análise de RMN de ^{29}Si e ^{13}C do SilTEG1.

Estas unidades moleculares podem ser obtidas devido à alta concentração do tetraetilenoglicol com relação ao TEOS, o que limita a formação de unidades siloxanos, aumentando a razão entre as unidades siléter e os grupos siloxanos presentes no material obtido, reduzindo o tamanho do polímero.

Para a verificação da presença de grupos funcionais presente na estrutura do SilTEG1 foi realizada uma espectroscopia na região do infravermelho. Na Figura 19 é apresentado o espectro de infravermelho do SilTEG1.

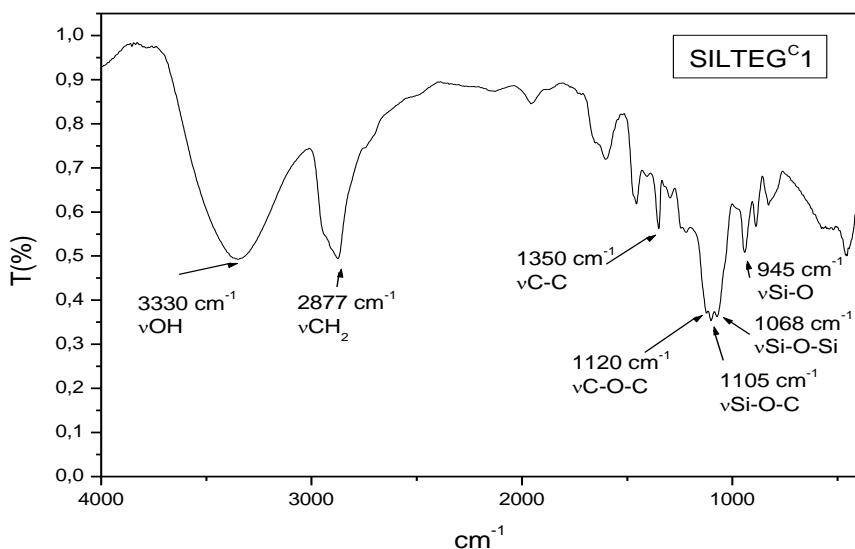


Figura 19. Espectro de infravermelho do polisiloxano SilTEG1.

O espectro na região do infravermelho para a matriz SilTEG1 apresentou bandas características dos grupos presentes e sugeridos a partir da técnica de ressonância magnética nuclear de ^{13}C e ^{29}Si . É possível observar a presença de três bandas intensas na região de $1068 - 1120\text{ cm}^{-1}$, sendo a primeira em 1068 cm^{-1} referente ao estiramento do grupo siloxano (Si-O-Si) presente em sua estrutura. As duas outras bandas referem-se ao estiramento Si-O-C, em 1105 cm^{-1} , e C-O-C, em 1120 cm^{-1} , sugerindo o grupo siléter está presente na estrutura do polisiloxano SilTEG1. Observa-se ainda uma banda fraca na região de 945 cm^{-1} , referente à deformação angular dos grupos Si-OH livres na superfície da rede inorgânica; na região de 1350 cm^{-1} observa-se uma banda referente ao grupo C-C; na região de 1877 cm^{-1} é mostrada uma banda atribuída ao grupo CH₂; e, também

é possível verificar uma banda intensa em 3330 cm^{-1} referente ao grupo OH de moléculas de água adsorvidas na superfície do material devido a sua alta higroscopicidade.

Diante dos dados obtidos pela técnica de ressonância magnética nuclear de ^{13}C e ^{29}Si e espectroscopia na região do infravermelho, foi realizada uma análise elementar do material SilTEG1, na tentativa de propor uma fórmula mínima e estimar a proporção existente entre Si:C. Na Tabela 3 são apresentados os valores teóricos e experimentais para composto SilTEG1, assim como a fórmula mínima proposta.

Tabela 3. Dados de análise elementar e fórmula mínima proposta para o polisiloxano SilTEG1.

Fórmula mínima	%C		%H	
	Experimental	Teórico	Experimental	Teórico
$\text{Si}_4\text{C}_{30}\text{H}_{67}\text{O}_{25}\text{Na}_3$	35.92	35.71	6.68	6.65

Os dados de análise elementar teóricos apresentaram concordância com os experimentais obtidos, cujo erro foi inferior a 0,5 %. A curva termogravimétrica do composto SilTEG1 é apresentada na Figura 20.

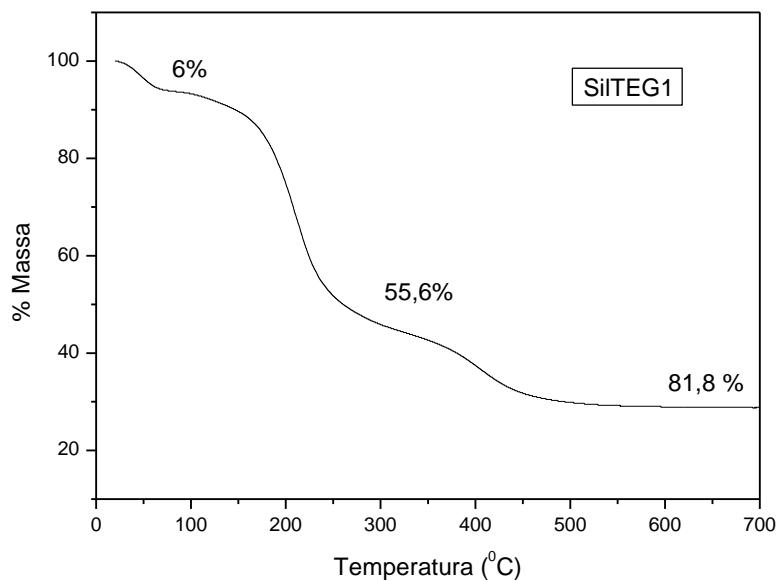


Figura 20. Termograma da amostra SilTEG1

A análise termogravimétrica para o composto SilTEG1 apresentou três eventos de perda de massa. A primeira perda de massa em cerca de (100-120°C), que está relacionada com a perda de moléculas de água adsorvida no material correspondente a cerca de 6% da massa. A segunda e terceira etapa em torno de 240 °C e 400°C estão relacionadas com a perda de matéria orgânica, ou seja, os grupos glicóis presentes na estrutura proposta, o que corresponde a um percentual de 55,6% e 81,8% da massa total, respectivamente. Este comportamento é esperado para a sílica organicamente modificadas, devido ao forte sinergismo que ocorre entre as espécies orgânicas e matriz de sílica. No entanto, a robustez da sílica formada (estabilidade térmica) depende diretamente da proporção de tetraetilortosilicato adicionado na reação, isto devido à formação dos grupos siloxano, que são os principais responsáveis pela alta resistência mecânica e propriedades térmicas obtidas. Fazendo uma estimativa de perda total de massa onde, $\text{Si}_4\text{C}_{30}\text{H}_{67}\text{O}_{25}\text{Na}_3 + (6\% \Delta \text{H}_2\text{O}) \longrightarrow 4\text{SiO}_2$; tem-se uma perda de massa neste evento de 82,2%, sendo este último bastante coerente com o dado obtido pela termogravimetria.

Devido à alta higroscopичidade da amostra SilTEG1, para a realização da microscopia eletrônica de varredura foi necessário um tratamento térmico na amostra em estufa à vácuo durante três dias a uma temperatura de 80°C. A microscopia eletrônica de varredura para o SilTEG1 é apresentada na Figura 21.

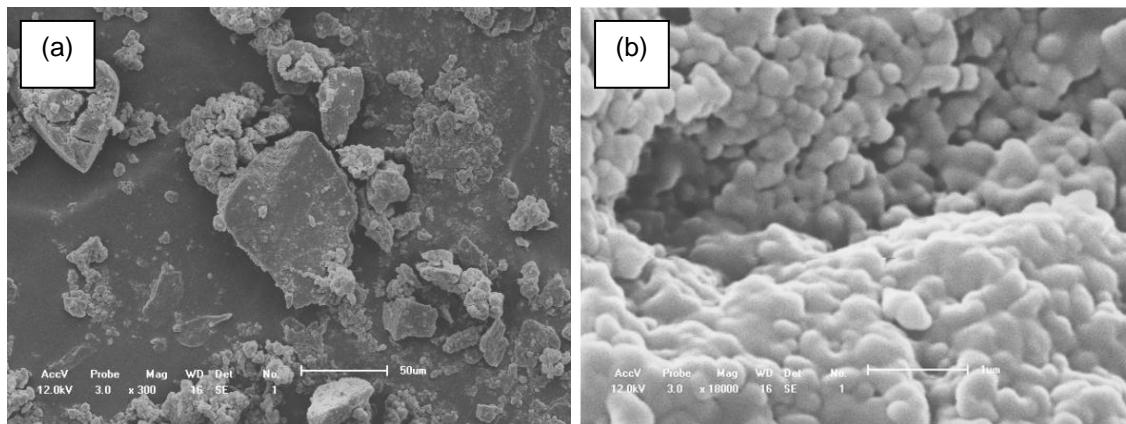


Figura 21. Micrografias ampliadas em (a) 300 vezes e (b) 18000 vezes da amostra de SilTEG1.

Através da análise acerca das micrografias apresentadas na Figura 21 observam-se imagens típicas de sílica com formação de *clusters* de partículas, cuja superfície é apresentada de forma rugosa e irregular, sendo esta última com relação ao aspecto morfológico do material apresentou-se de forma homogênea. Os agregados obtidos podem apresentar forte ocorrência devida à alta concentração de TEG com relação à TEOS durante a síntese, que promove uma maior agregação das partículas obtidas através de possíveis interações superficial do tipo van der Waals e/ou ligações de hidrogênio.

3.2 Resultados do SiTEG2

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear foi realizada com a tentativa de propor alguma estrutura baseada nos materiais de partida da rota sintética. A Figura 22 mostra o espectro de ressonância magnética nuclear de ^{29}Si , cujos picos foram identificados.

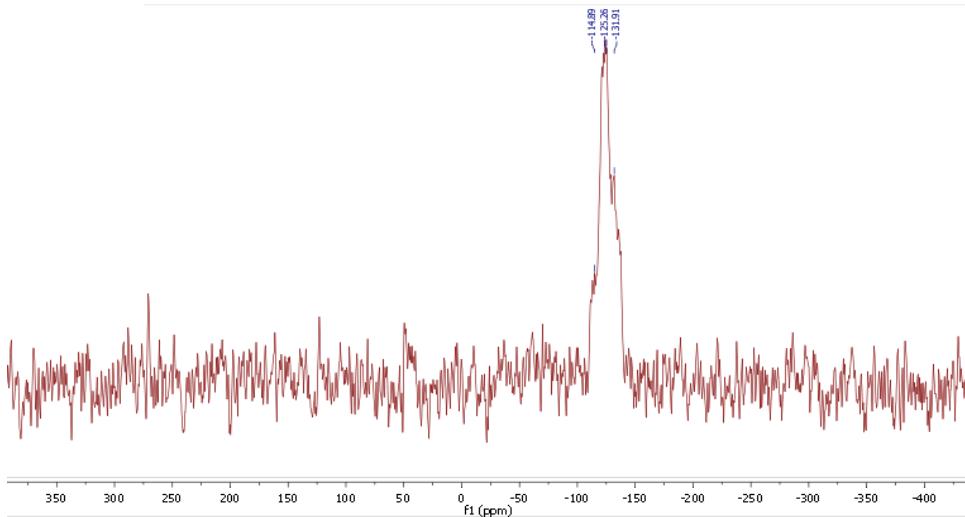


Figura 22. Espectro de ressonância magnética nuclear de ^{29}Si (sólido) da matriz SiTEG2.

O espectro de RMN de ^{29}Si mostra três sinais. O primeiro sinal aparece com valor de deslocamento químico igual a -114.98 ppm este sinal está relacionado com o silício do tipo Q2. O espectro mostra ainda mais dois sinais um relacionado com silício do tipo Q3, com valor de deslocamento químico igual a -125.26 ppm, e outro em torno de -131.90 ppm referente ao silício do tipo Q4. A Figura 23 mostra o espectro de ressonância magnética nuclear de ^{13}C do polisiloxano SiTEG2.

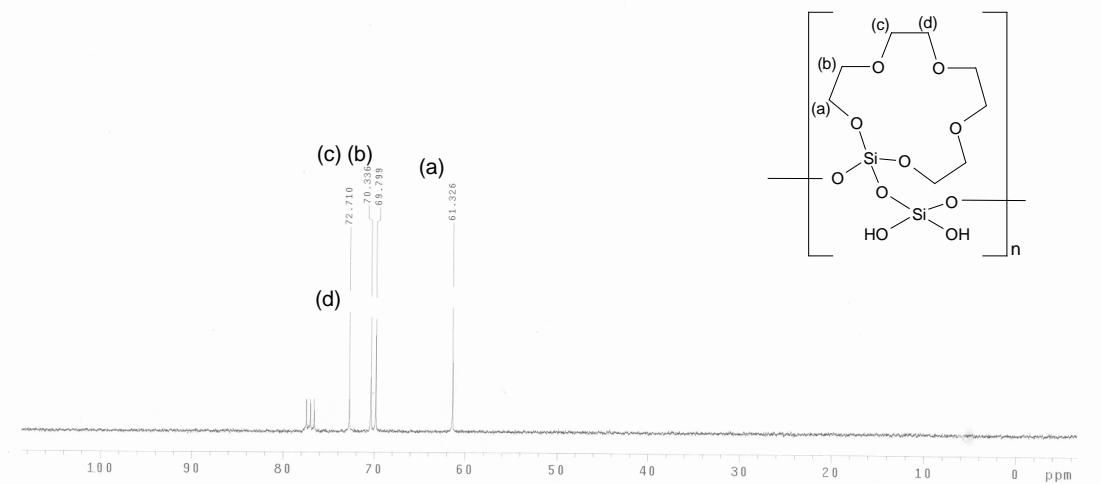


Figura 23. Espectro de ^{13}C (sólido) (75 MHz) da amostra SilTEG2.

O espectro de RMN ^{13}C apresentou os seguintes picos:

Ca $\rightarrow \delta$ 61,326; 2C: referentes aos carbonos próximos ao silício, que apresentam maior blindagem sendo deslocado para a direita (minimizando o efeito do oxigênio próximo ao carbono em questão).

Os demais carbonos aparecem apresentam na região de éteres, entre 60-80 ppm.

Cb: δ 69,799; 2C.

Cc: δ 70,336; 2C.

Cd: δ 72,710; 2C.

O espectro de RMN de ^{13}C mostra um sinal com valor de deslocamento químico em torno de 59.18 ppm este sinal se refere aos carbonos próximo ao silício podendo estar ligado de modo a formar o grupo (C-O-Si) indicando a existência da ligação entre o carbono o oxigênio e o silício, o espectro mostra ainda outro sinal com valor de deslocamento químico em cerca de 68.16 ppm este deslocamento esta relacionado com o carbono que esta na região característica para grupo éter (C-O-C), com evidências da existências de dois tipos de carbono é possível saber como ele se organizam na estrutura analisando a partir do material de partida.

A partir dos dados de ressonância magnética nuclear de ^{13}C e ^{29}Si , foi possível atribuir uma estrutura inicial (Figura 24), que posteriormente apresentou coerência frente às demais caracterizações realizadas.

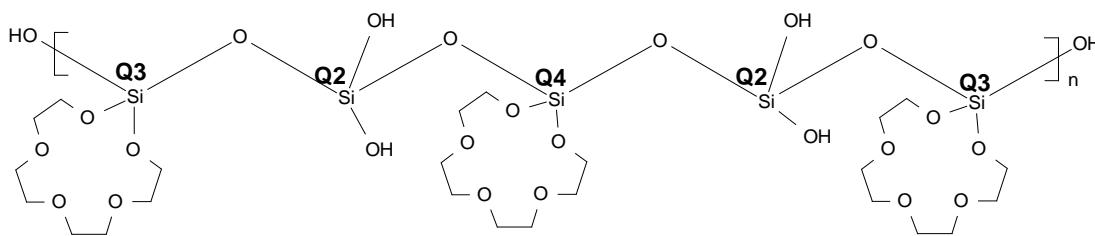


Figura 24. Estrutura proposta para o polisiloxano SilTEG2.

O espectro na região do infravermelho para a matriz SilTEG2, Figura 25, apresenta bandas características dos grupos que constituem a superfície e o interior da rede inorgânica, e apresenta também bandas características de grupos orgânicos.

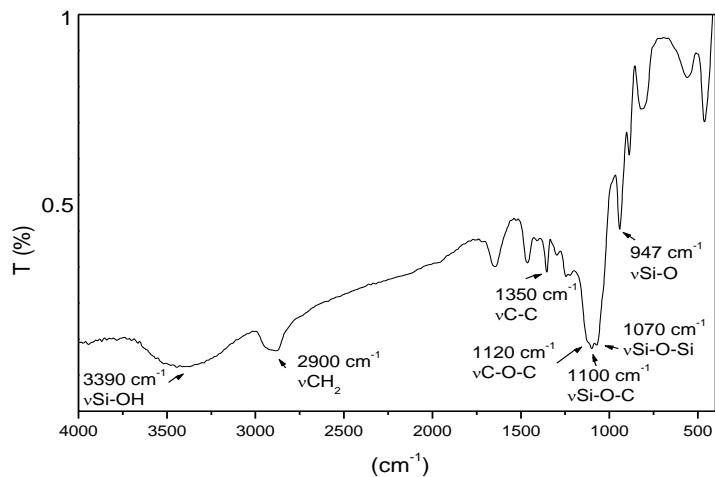


Figura 25. Espectro de infravermelho da matriz SilTEG2.

Através do espectro de infravermelho é possível observar uma banda intensa na região de 1070 cm^{-1} , que é atribuída aos estiramentos dos grupos siloxanos (Si-O-Si) internos da rede inorgânica; uma banda também de alta intensidade na

região de 1100 cm^{-1} referente aos estiramentos dos grupos Si-O-C, e, uma banda em 1120 cm^{-1} atribuída aos grupos glicósis C-O-C. Observa-se ainda uma banda fraca na região de 947 cm^{-1} referente à deformação angular dos grupos Si-OH livres na superfície da rede inorgânica; na região de 1350 cm^{-1} observa-se uma banda referente ao grupo C-C; e, uma banda em 2900 cm^{-1} atribuída ao grupo CH_2 . Também é possível verificar a presença de uma banda intensa em 3390 cm^{-1} referente aos grupos OH de moléculas de água adsorvidas na superfície do material.

A fórmula mínima proposta para a estrutura SilTEG2 está relacionada com os dados obtidos dos espectros de RMN e de infravermelho, no entanto foi necessário realizar uma análise elementar para estimar uma proporção entre silício e carbono. A Tabela 4 mostra os dados da análise elementar do composto SilTEG2. Os dados teóricos e experimentais para composto SilTEG2 corroboram a fórmula mínima proposta e apresentou um erro inferior a 0,5 %.

Tabela 4. Dados de análise elementar e fórmula mínima para o composto SilTEG2.

Fórmula mínima	%C		%H	
	Experimental	Teórico	Experimental	Teórico
$\text{Si}_5\text{C}_{30}\text{H}_{69}\text{O}_{28}\text{Na}_3$	33.17	33.15	6.36	6.35

A análise termogravimétrica para o composto SilTEG2 mostrou três eventos de perda de massa (Figura 26).

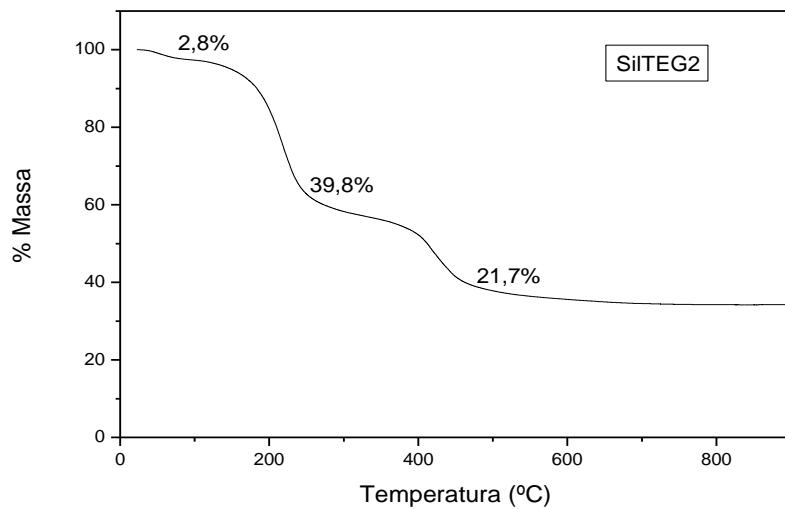


Figura 26. Termograma do polisiloxano SiTEG2.

Analizando os valores de perda de massa, sugere-se uma estrutura estendida para o este composto. A primeira perda de 2,1% em torno de 100 °C atribuiu-se a perda de duas moléculas de água adsorvida, como foi verificado na Figura 27.

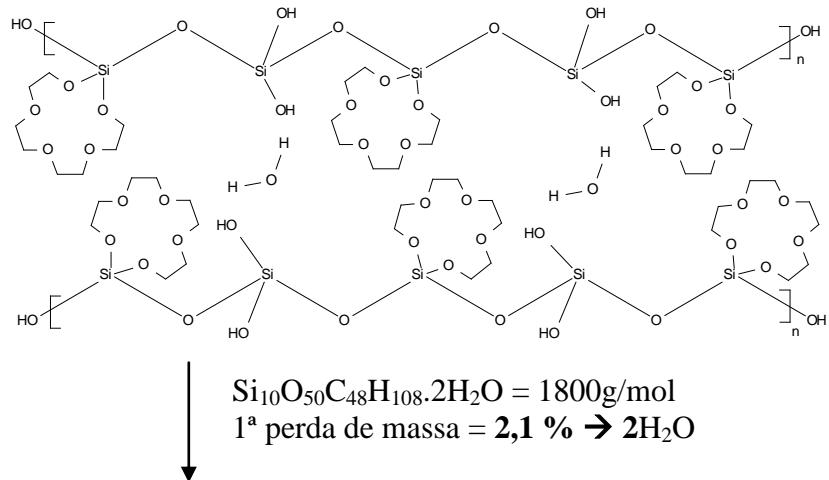


Figura 27. Esquema simplificado da primeira perda de massa.

Na segunda perda de massa estima-se a saída das moléculas dos grupos glicóis dispostos nas extremidades da rede de sílica, conforme mostra a Figura 28. Perda de 41,1% (2% de água) em massa, cálculo teórico de 39%.

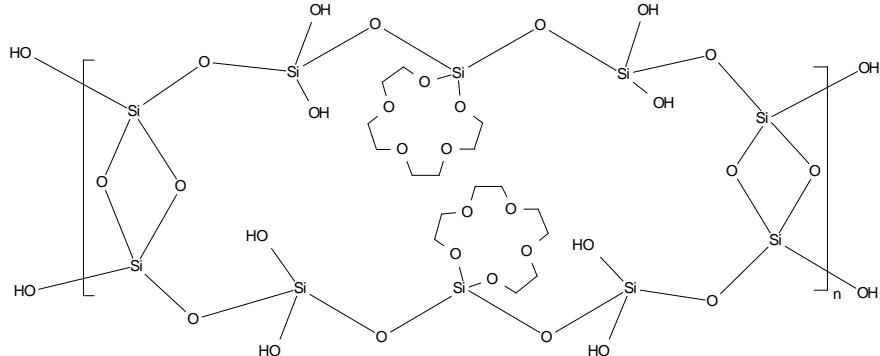


Figura 28. Perda de massa de 41%, saída de grupos terminais.

Na Figura 29 mostra a estrutura final de sílica, ocorrendo à contração de sua rede. A perda de massa total foi de 63%, sendo o valor teórico calculado de 62,6% (erro de 0,63%).

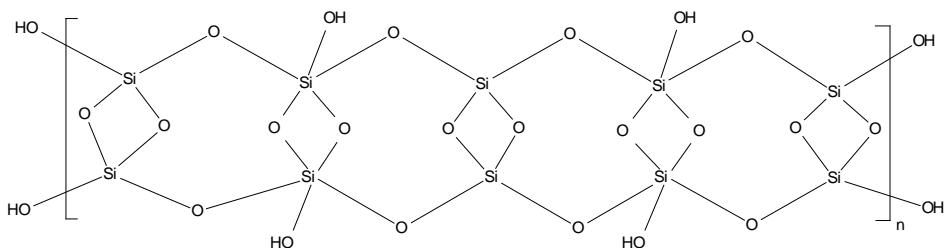


Figura 29. A estrutura proposta para a perda de massa total (63%).

Com os dados expostos podemos sugerir a formação do composto desejado, pois a perda de massa observada encontra-se em boa concordância com os valores calculados segundo a estrutura representada.

Através da microscopia eletrônica de varredura do polisiloxano SilTEG2, apresentada na Figura 30, é possível observar também imagens típicas de sílica após rápida remoção do solvente orgânico, levando à formação de *cluster* de partículas, com alta homogeneidade. O SilTEG2 apresentou maior tamanho de

partícula maior quando comparado com o SiITEG1, isto devido ao aumento da quantidade de tetraetilortosilicato usada na síntese que provoca uma maior robustez na cadeia de sílica, levando à formação de maior *cluster*.

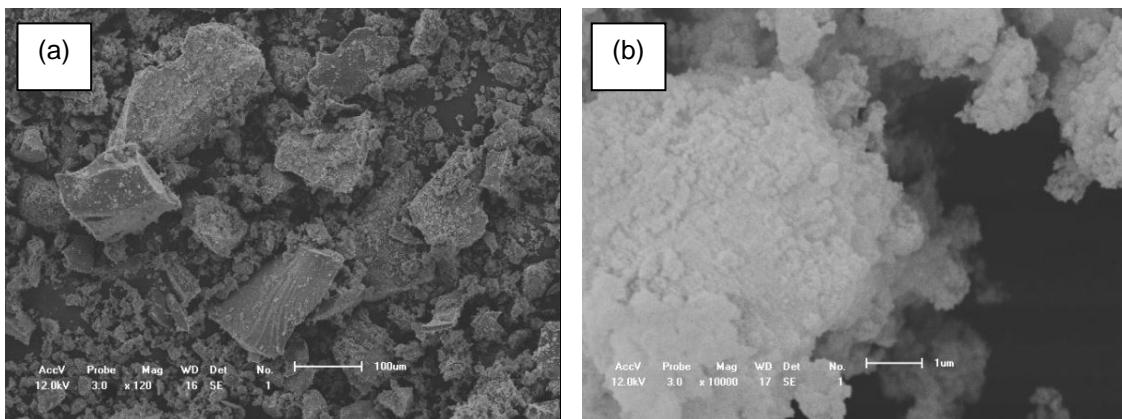


Figura 30. Micrografias ampliadas em (a) 120 vezes e (b) 10000 vezes da amostra de SiITEG2.

3.3 Resultados do SiITEG3

A matriz SiITEG apresentou um comportamento semelhante que a SiITEG, do ponto de vista macroscópico, cuja coloração foi amarelada, porém já apresentou aspecto de sílica. A Figura 31 mostra o espectro de RMN de ^{29}Si da amostra SiITEG3.

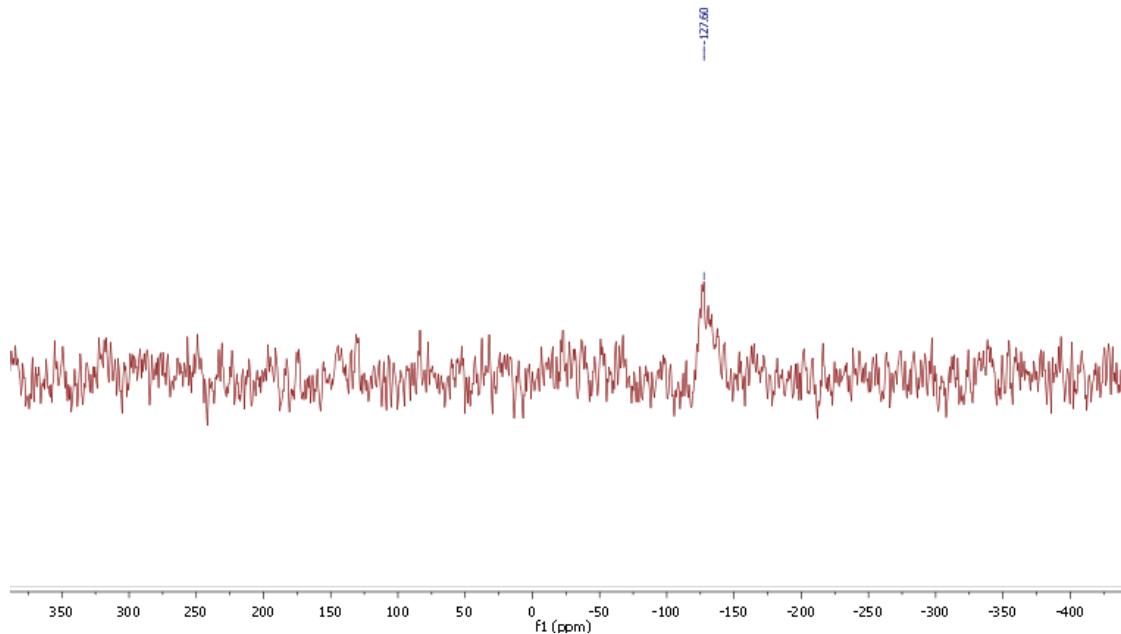


Figura 31. Espectro de ressonância magnética nuclear de ^{29}Si (sólido) da matriz SilTEG3.

Através do espectro de RMN de ^{29}Si é possível observar um sinal referente ao núcleo de silício do tipo Q3 com valor de deslocamento químico igual a -127.60 ppm. Este sinal sugere que existe pelo menos um grupo do tipo OH ligado a cada silício presente na estrutura, que não sofreu reações de condensação. Na Figura 32 é apresentado o espectro de RMN de ^{13}C do composto SilTEG3.

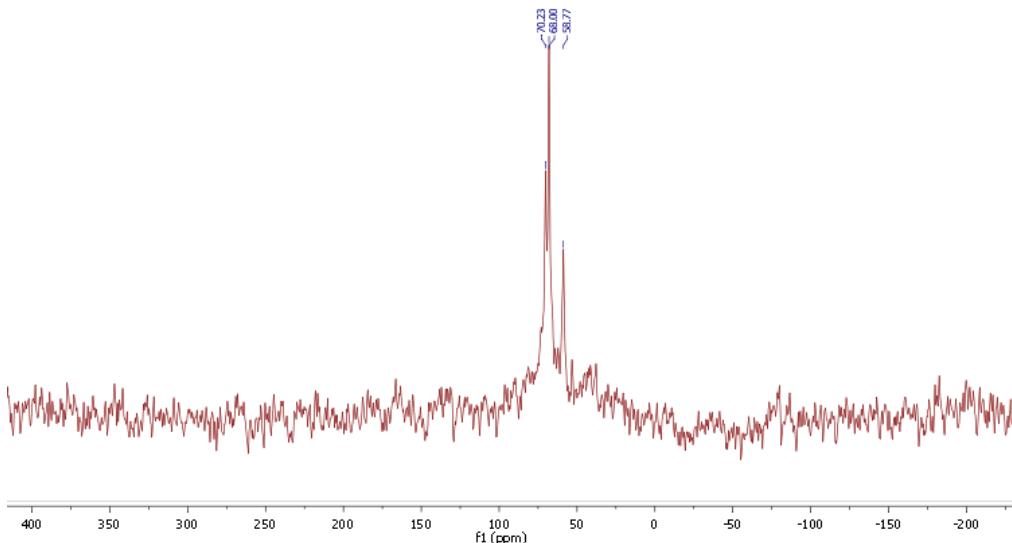


Figura 32. Espectro de ressonância magnética nuclear de ^{13}C (sólido) da matriz SilTEG3.

O espectro de ressonância magnética nuclear de ^{13}C da matriz SilTEG3 apresenta três sinais; um com valor de deslocamento químico em torno de 58,77 ppm, referente aos carbonos próximo ao silício podendo estar ligado de modo a formar o grupo C-O-Si; o segundo e o terceiro sinal relacionados com os carbonos característicos do grupo glicol (C-C-O), com valores de deslocamento químico em cerca de 68,00 - 70,23 ppm.

Através dos resultados de ^{29}Si e ^{13}C é possível propor uma estrutura mínima para o composto SilTEG3, apresentada na Figura 33.

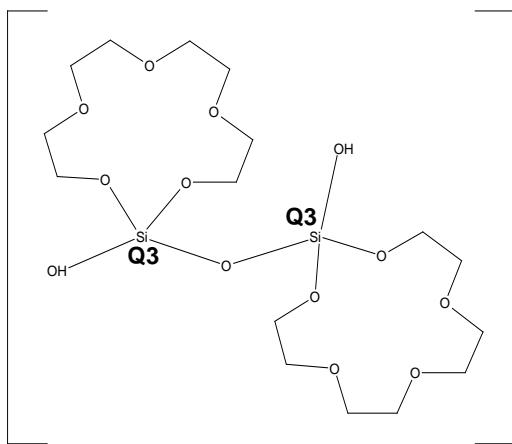


Figura 33. Estrutura mínima proposta para a matriz SilTEG3, a partir dos dados de RMN, e posteriormente corroborada pela espectroscopia de infravermelho, análise elementar e TGA.

O espectro de infravermelho do composto SilTEG3 (Figura 34) apresenta bandas características dos grupos que constituem o material de sílica modificado. No espectro observa-se a banda intensa na região de 1076 cm^{-1} atribuída aos estiramentos dos grupos siloxanos (Si-O-Si) internos da rede inorgânica. Também se observa a presença de uma banda intensa na região de 1095 cm^{-1} referente aos estiramentos dos grupos Si-O-C e outra banda em região próxima de 1120 cm^{-1} relacionada com o grupo C-O-C, evidenciando a formação do siléter coroa.

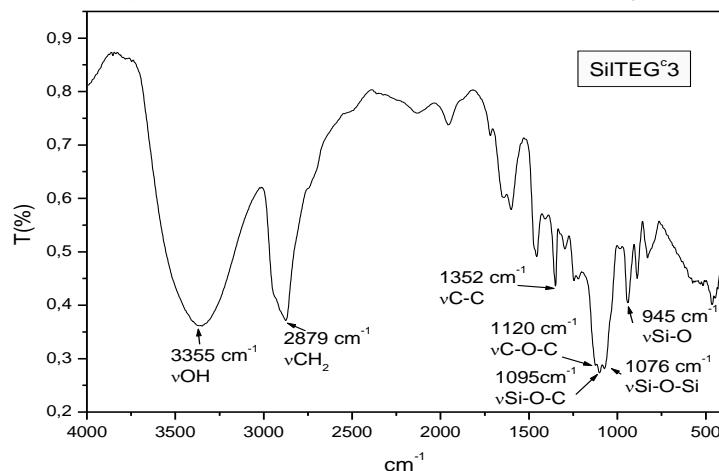


Figura 34. Espectro de infravermelho da matriz SilTEG3.

Observa-se ainda uma banda fraca na região de 945 cm^{-1} referente à deformação angular dos grupos Si-OH na rede inorgânica; outra banda na região de 1352 cm^{-1} referente ao grupo C-C; e também na região de 2879 cm^{-1} observa-se uma banda referente ao grupo CH₂ presente nos grupamentos glicóis.

A partir dos dados de RMN juntamente com os dados da análise elementar foi possível propor uma fórmula molecular mínima para o composto SilTEG3. Os dados da análise elementar mostrou que existe uma proporção de 2 silícios para 16 carbonos. A Tabela 5 mostra os dados da análise elementar do composto SilTEG3.

Tabela 5. Dados de análise elementar, experimental e teóricos, e fórmula mínima proposta para o composto SiTEG3.

Matriz	%C		%H	
	Experimental	Teórico	Experimental	Teórico
$\text{Si}_2\text{C}_{20}\text{H}_{44}\text{O}_{15}\text{Na}_2$	38.30	38.34	7.09	7.03

A partir dos dados de análise elementar é possível observar uma boa concordância entre os valores teóricos e experimentais, cujo erro foi inferior a 2 %, sugerindo, portanto, a fórmula mínima proposta.

A curva termogravimétrica para o composto SiTEG3 é apresentada na Figura 35.

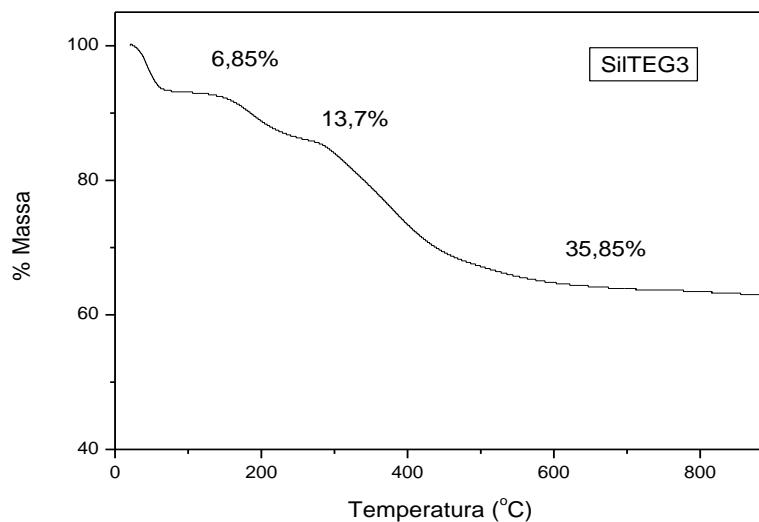


Figura 35. Curva termogravimétrica do composto SiTEG3.

A análise termogravimétrica para o composto SiTEG3 mostrou três eventos de perda de massa (Figura 35). Na primeira etapa ocorre uma perda de massa em cerca de 100-120°C, correspondente à perda num percentual de 2,8% da massa,

que está relacionada com a perda de moléculas de água adsorvida no material. A segunda etapa acontece em perda em torno de 250°C e corresponde a um percentual de 13,7%, correspondente a saída dos grupamentos orgânicos do material. Na segunda etapa houve um aumento na temperatura de decomposição em relação ao SilTEG1 e 2, devido ao aumento da quantidade de TEOS utilizado na síntese, já que com esse aumento são formados mais grupos siloxanos o que melhora as propriedades térmicas do material. O último evento em 450°C apresenta perda de massa de 35,85%, e, é referente à formação da rede inorgânica de SiO₂. Nesta etapa também é observado comportamento semelhante à segunda fase, cuja melhoria das propriedades térmicas depende do aumento de quantidade de TEOS usado na síntese dos polisiloxanos.

A partir do perfil do termograma, esperado para sílicas organicamente modificadas, é possível inferir um forte sinergismo entre as espécies orgânicas e matriz de sílica (ligação covalente \leftrightarrow novas propriedades térmicas para o grupo glicol). No entanto, a robustez da sílica formada (estabilidade térmica) depende diretamente da proporção tetraetilortosilicato adicionado na reação, isto devido a formação dos grupos siloxano, que são os principais responsáveis pela melhoria das propriedades mecânicas e térmicas obtidas.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura do composto SilTEG3 são apresentadas na Figura 36.

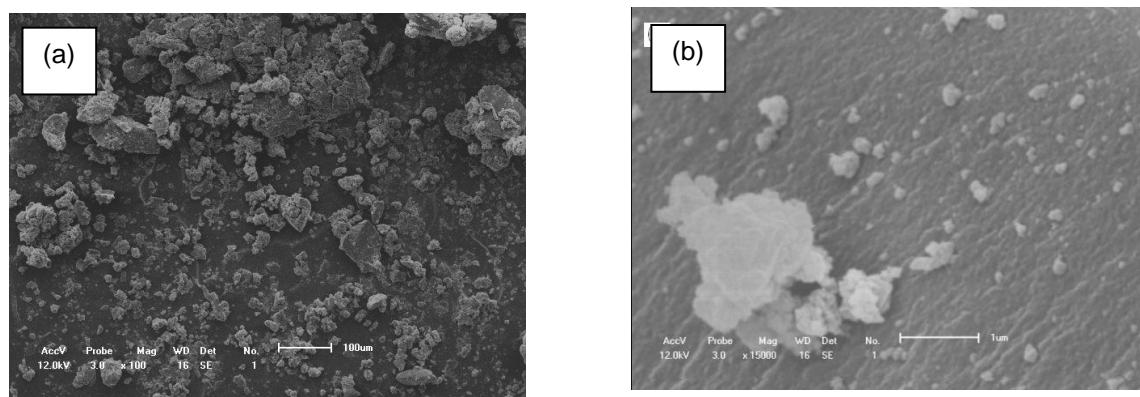


Figura 36. Micrografias ampliadas em (a) 100 vezes e (b) 15000 vezes da amostra de SilTEG3.

Através da análise das imagens de microscopia do SilTEG3 (Figura 36) é possível observar imagens típicas de sílica após rápida remoção do solvente orgânico, levando à formação de cluster de partículas, com alta homogeneidade. O SilTEG3 apresenta tamanho de partícula maior quando comparado com o SilTEG1 e 2, isto acontece devido ao aumento da quantidade de TEOS utilizado na síntese provocando uma maior robustez na cadeia de sílica, levando à formação de maiores clusters.

3.4 Resultados do SilTEG4

A matriz de SilTEG4 se apresentou na forma de um sólido branco, diferentemente do SilTEG1, 2 e 3. Na Figura 37 é apresentado o espectro de ressonância magnética nuclear de ^{29}Si para o composto SilTEG4.

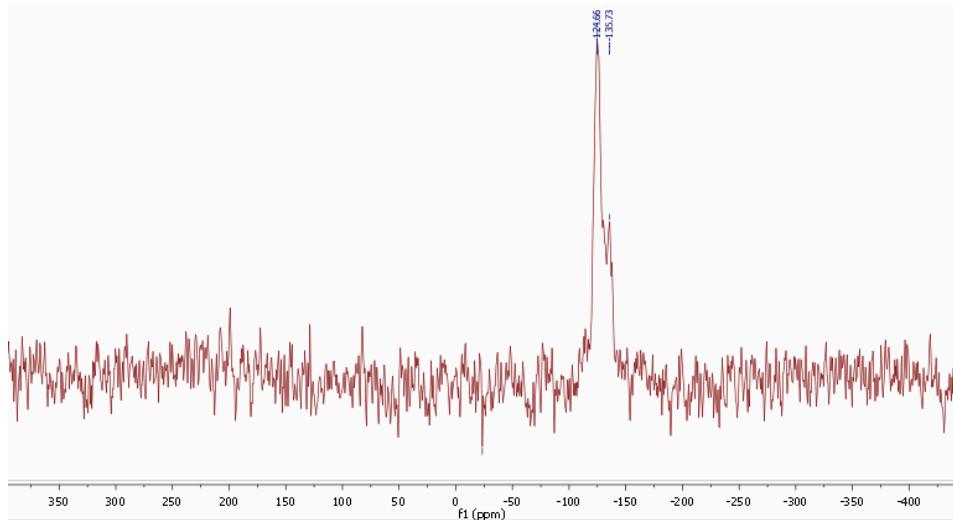


Figura 37. Espectro de ressonância magnética nuclear de ^{29}Si (sólido) da matriz SilTEG4.

O espectro apresenta dois sinais, cada um relacionado com um tipo de silício da estrutura. O primeiro refere-se a um silício do tipo Q3, com valor de

deslocamento químico igual a -124.66 ppm; o segundo referente a um silício do tipo Q4, com valor de deslocamento químico igual a -135.73 ppm.

Na Figura 38 é apresentado o espectro de ressonância magnética nuclear de ^{13}C para o composto SiTEG4.

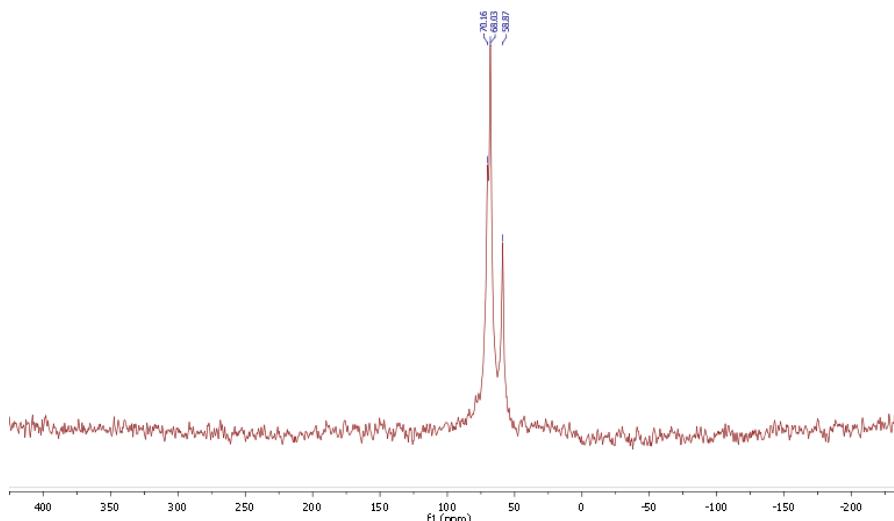


Figura 38. Espectro de ressonância magnética nuclear de ^{13}C (sólido) da matriz SiTEG4.

O espectro de ressonância magnética nuclear de ^{13}C mostra três sinais, o primeiro sinal com valor de deslocamento químico em torno de 58.87 ppm referente ao carbono presente no grupo C-O-Si, ou seja, carbonos próximos ao silício. O espectro apresenta ainda outros dois sinais, com valores de deslocamento químico em cerca de 68.03 – 70,16 ppm, relacionados com os carbonos pertencente a grupo glicol (C-O-C), portanto sabendo da existência de dois tipos de carbonos é possível saber como se organizam estruturalmente.

Através dos resultados de ^{29}Si e ^{13}C é proposta uma estrutura mínima para o composto SiTEG4, e posteriormente, serão apresentados os resultados de análise elementar, espectroscopia na região do infravermelho e análise termogravimétrica a fim de corroboram a estrutura proposta, porém levando em consideração a presença do íon sódio que durante a síntese colabora com o fechamento do glicol através de interações entre carga do íon e pares de elétrons livres dos oxigênios presentes na estrutura do TEG (Figura 39).

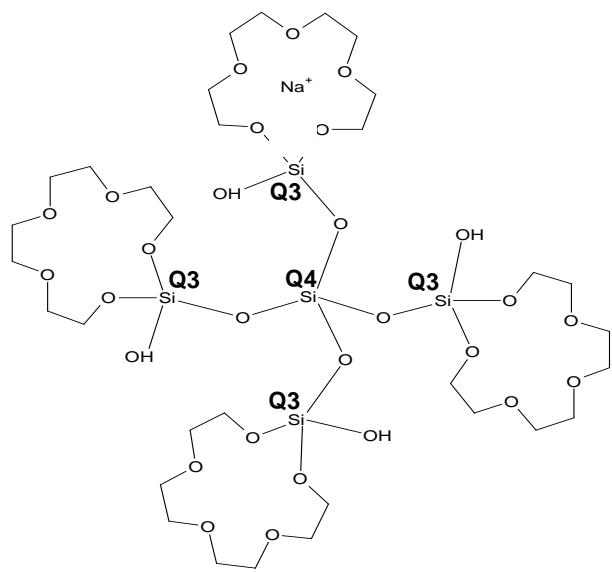


Figura 39. Estrutura mínima proposta para a matriz SilTEG4, a partir dos dados de RMN, e posteriormente corroborada pela espectroscopia de infravermelho, análise elementar e TGA.

O espectro de infravermelho para a matriz SilTEG4 é apresentado na Figura 40.

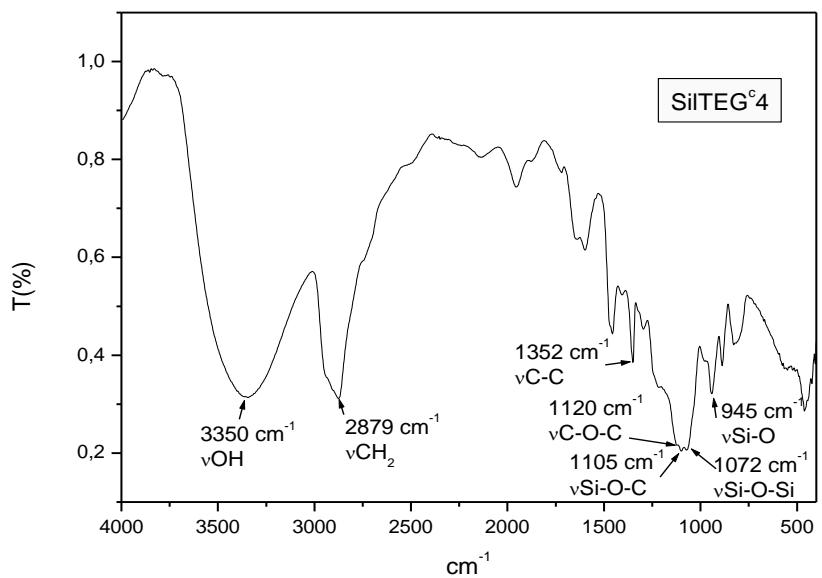


Figura 40. Espectro de infravermelho da matriz SilTEG4.

A partir dos dados do espectro de infravermelho da matriz SilTEG4 observa-se bandas características dos grupos que constituem a rede inorgânica proposta. Em 1072 cm^{-1} observa-se uma banda intensa atribuída aos estiramentos dos grupos siloxanos (Si-O-Si) presentes na rede inorgânica; observa-se ainda na região de 1105 cm^{-1} a presença de uma banda intensa referente aos estiramentos dos grupos Si-O-C, e, em 1120 cm^{-1} uma banda atribuída aos grupos glicóis presentes (C-O-C). Todos estes grupos observados corroboram na elucidação da estrutura mínima proposta. Os dados de análise elementar e a fórmula mínima são mostrados na Tabela 6.

Tabela 6. Dados de análise elementar, teóricos e experimentais, e fórmula mínima proposta para o composto SilTEG4.

Fórmula mínima	%C		%H	
	Experimental	Teórico	Experimental	Teórico
$\text{Si}_4\text{C}_{40}\text{H}_{88}\text{O}_{28}\text{Na}_4$	39.00	39.34	7.17	7.21

Os dados da análise elementar mostraram que existe uma proporção de 5 silícios para 40 carbonos. Os dados teóricos e experimentais para composto SilTEG4 sugeriram a fórmula mínima proposta, cujo erro foi inferior a 1,0 %.

A curva termogravimétrica para o composto SilTEG4 é apresentada na Figura 41.

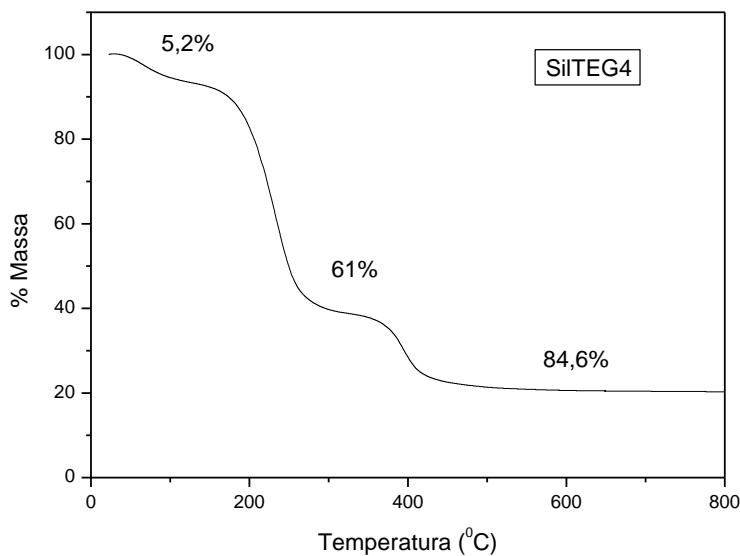


Figura 41. Curva termogravimétrica do composto SilTEG4.

A análise termogravimétrica para o composto SilTEG4 apresentou três eventos de perda de massa. Na primeira etapa acontece uma perda de massa de 5,22% em cerca de 100-120°C, correspondente à perda de moléculas de água adsorvida no material. A segunda etapa acontece em torno de 281°C e corresponde a um percentual de 61% corresponde a saída de grupamentos glicóis da estrutura do polisiloxano. O último evento em 450°C corresponde a uma perda de massa de 84,6%. Nas últimas duas etapas, quando comparado aos sistemas SilTEG1, 2 e 3, observa-se um aumento na temperatura de decomposição do material, melhoria das propriedades térmicas, isto pode ser explicado através do aumento gradativo da quantidade estequiométrica de TEOS utilizada na síntese do SilTEG4 que é maior que os casos 1, 2 e 3. Com isso, mais grupamentos siloxanos são formados conferindo a estrutura final uma maior estabilidade térmica. Fazendo uma estimativa de perda total de massa onde, $\text{Si}_4\text{C}_{40}\text{H}_{88}\text{O}_{28}\text{Na}_4 + (5,2\% \text{ H}_2\text{O}) \rightarrow 4\text{SiO}_2$; tem-se uma perda de massa neste evento de 85,32%, sendo este último bastante coerente com o dado obtido pela termogravimetria, e corroborando com as demais análises realizadas (RMN, IV e análise elementar).

Através da microscopia eletrônica de varredura do polisiloxano SiTEG4, apresentada na Figura 42, é possível observar imagens típicas de sílica com a formação de *cluster* de partículas, com alta homogeneidade. O SiTEG4 apresentou tamanho de partícula maior quando comparado com o SiTEG1, 2 e 3, isto devido ao aumento da quantidade de TEOS usado na síntese, que provoca à formação de maiores clusters (mais unidades siloxano formadas).

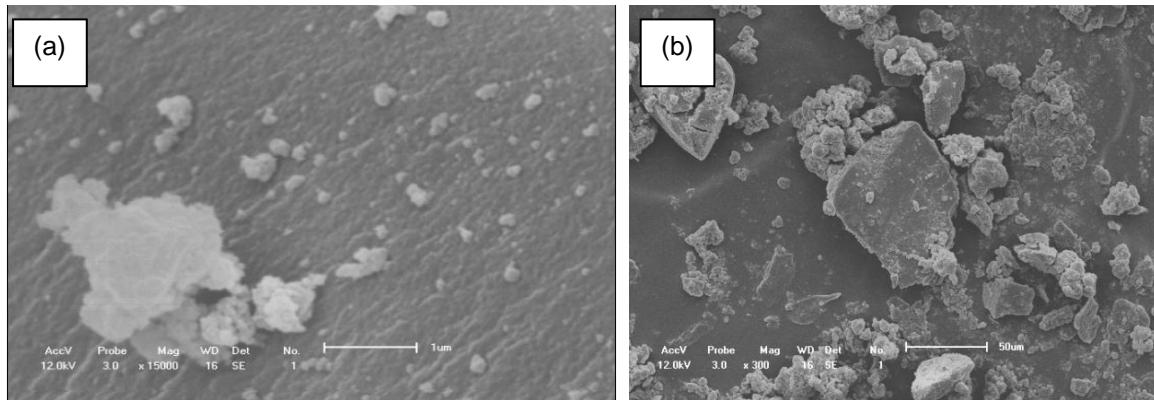


Figura 42. Micrografias ampliadas em (a) 15000 vezes e (b) 300 vezes da amostra de SiTEG4.

3.5 Resultados do SilTEG5

A matriz de SilTEG5 se apresentou na forma de um sólido branco, similar ao SilTEG4, cujo aspecto macroscópico é similar a uma sílica organicamente modificada. Na Figura 43 é apresentado o espectro de ressonância magnética nuclear de ^{29}Si para o composto SilTEG5.

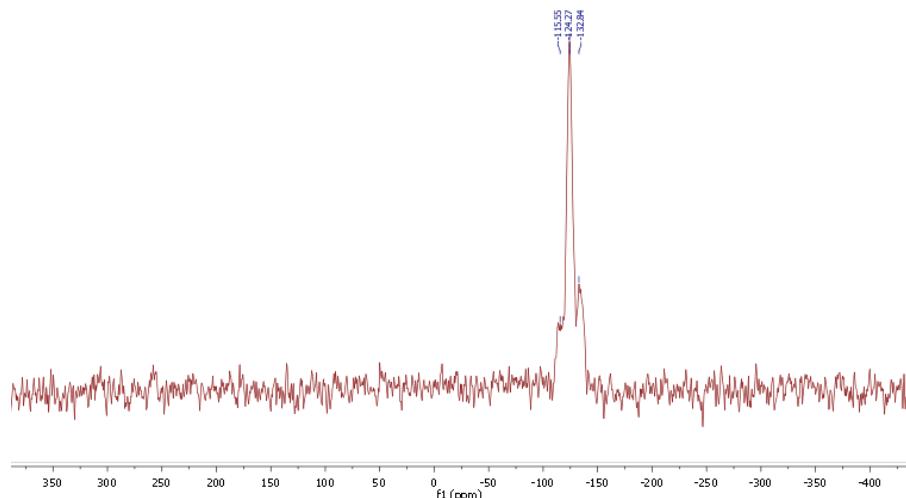


Figura 43. Espectro de ressonância magnética nuclear de ^{29}Si (sólido) da matriz SilTEG5.

Através do espectro de ressonância magnética nuclear de ^{29}Si , apresentado na Figura 43, observa-se a presença de três sinais relacionados com um tipo de silício da estrutura do SilTEG5. O primeiro sinal, cujo deslocamento químico foi de -115,55 ppm, relaciona-se a um silício do tipo Q2; os outros dois sinais no espectro relaciona-se com silícios do tipo Q3 e Q4, cujos valores de deslocamento são -124,27 e -132,94 ppm, respectivamente. A Figura 44 apresenta o espectro de ressonância magnética nuclear de ^{13}C para o composto SilTEG5.

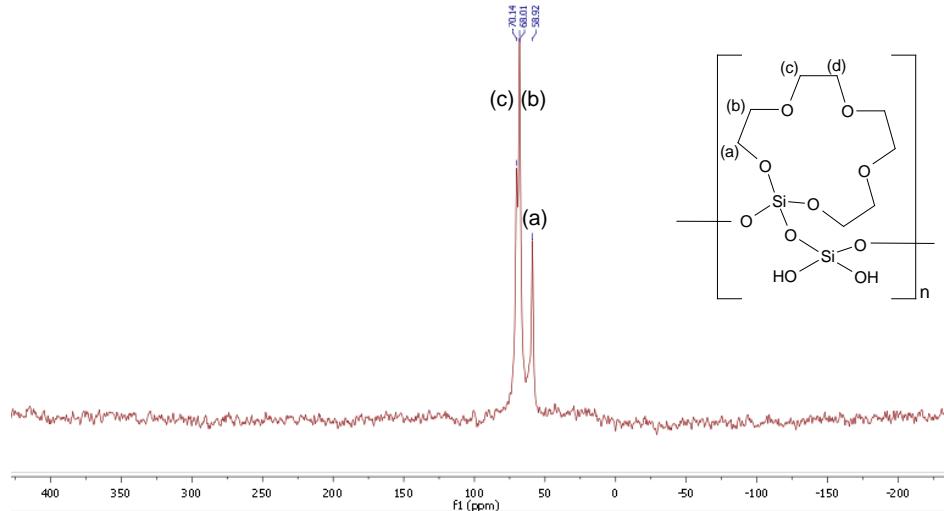


Figura 44. Espectro de ressonância magnética nuclear de ^{13}C (sólido) da matriz SilTEG5.

O espectro de ressonância magnética nuclear de ^{13}C apresenta o sinal em 59.92 ppm (**Ca**; 2C) referentes aos carbonos próximos ao silício, que apresentam maior blindagem sendo deslocado para a direita. Os demais carbonos são observados na região de grupamentos glicóis, entre 60-80 ppm (**Cb**: δ 68.01; **Cc**: δ 70,14).

Através dos resultados de ^{29}Si e ^{13}C é proposta uma estrutura mínima para o composto SilTEG5 (Figura 45).

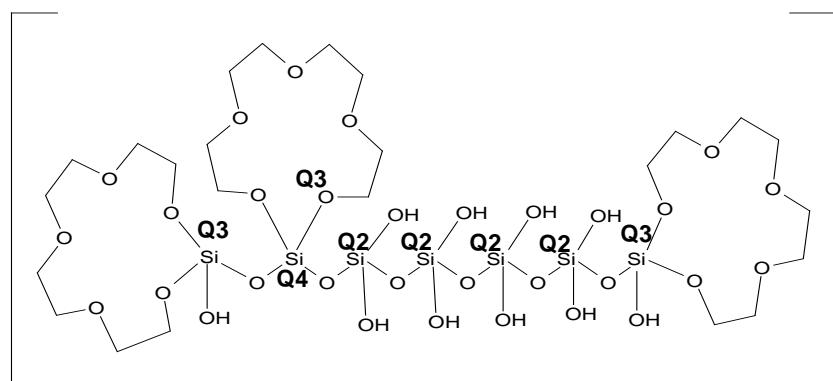


Figura 45. Estrutura mínima proposta para a matriz SilTEG5, a partir dos dados de RMN.

O espectro na região do infravermelho para a matriz SilTEG5 é apresentado na Figura 46.

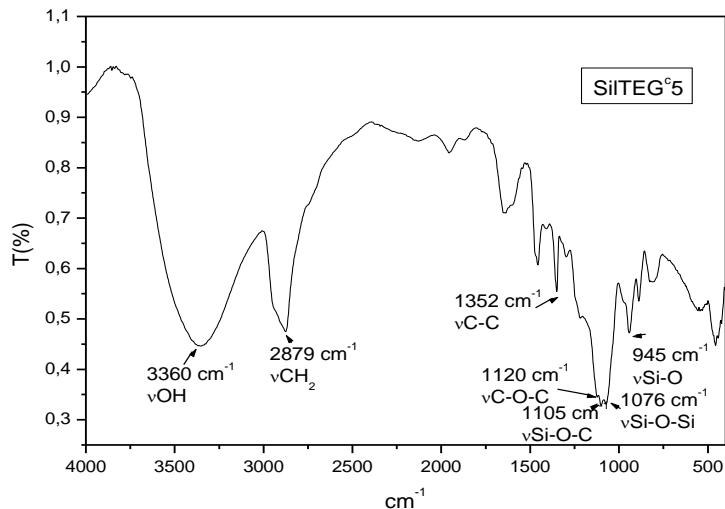


Figura 46. Espectro de infravermelho da matriz SilTEG5.

A partir do espectro de infravermelho é possível observar a presença de uma banda intensa na região de 1076 cm^{-1} , atribuída aos estiramentos dos grupos siloxanos (Si-O-Si) presentes na rede inorgânica, uma banda intensa na região de 1105 cm^{-1} referente aos estiramentos dos grupos Si-O-C, e, em 1120 cm^{-1} a banda é atribuída aos grupos glicóis presentes (C-O-C). Observa-se ainda uma banda fraca na região de 945 cm^{-1} referente à deformação angular dos grupos Si-OH, que podem ter ocorrência vicinal (dois OH ligados a um mesmo Si). Ainda com relação ao espectro de infravermelho observa-se na região de 1352 cm^{-1} uma banda referente ao grupo C-C, e, em 2879 cm^{-1} observa-se uma banda referente ao estiramento simétrico do grupamento CH₂. Neste caso também se observa a presença de uma banda intensa em 3360 cm^{-1} referente a grupos OH de moléculas de água adsorvidas na superfície do material.

Na Tabela 7 são apresentados os dados de análise elementar para o polisiloxano SilTEG5, juntamente com a fórmula mínima proposta baseada nos dados de RMN e espectroscopia de infravermelho.

Tabela 7. Dados de análise elementar, experimentais e teóricos, e a fórmula mínima proposta para o composto SiTEG5.

Fórmula mínima	%C		%H	
	Experimental	Teórico	Experimental	Teórico
$\text{Si}_7\text{C}_{30}\text{H}_{73}\text{O}_{34}\text{Na}_3$	28.71	28.98	5.82	5.88

Os dados da análise elementar mostraram que existe uma proporção de 7 silícios para 30 carbonos, e os dados teóricos e experimentais para composto SiTEG5, apresentam uma boa concordância sugerindo a fórmula mínima proposta, cujo erro foi inferior a 1,0 %.

Na Figura 47 é apresentado o termograma do polisiloxano SiTEG5, com suas respectivas perdas de massa.

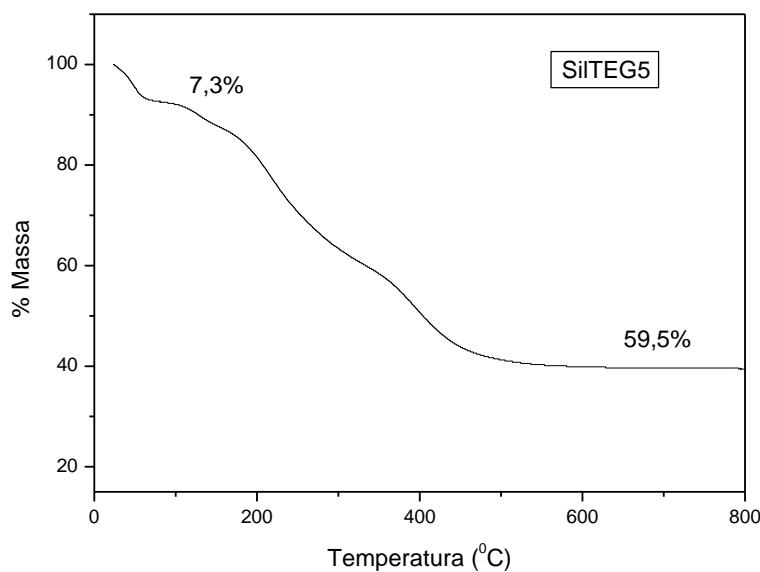


Figura 47. Curva termogravimétrica do composto SiTEG5.

A análise termogravimétrica para o composto SilTEG5 mostrou duas perdas de massa, a primeira em torno de 100-120°C (7,3%), que corresponde a perda de moléculas de água adsorvida no material; e outra perda que está relacionada com a saída dos grupamentos glicóis, esta etapa acontece em torno de 285 °C e corresponde a um percentual de 59,5%. Na segunda etapa houve um aumento na temperatura de decomposição em relação aos demais sistemas (SilTEG1, 2, 3 e 4). Esse comportamento é esperado devido ao aumento da quantidade de TEOS na síntese do SilTEG5, já que seu aumento causa um reflexo estrutural com a formação de mais unidades siloxanos, o que otimiza as propriedades térmicas e mecânicas do polisiloxano.

A microscopia eletrônica de varredura do composto SilTEG5 é apresentada na Figura 48.

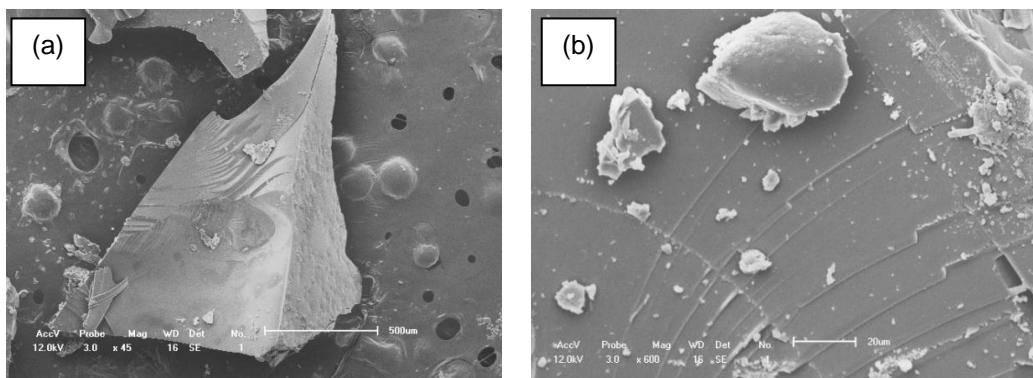


Figura 48. Micrografias ampliadas em (a) 45 vezes e (b) 600 vezes da amostra de SilTEG5.

Na microscopia eletrônica de varredura do polisiloxano SilTEG5, apresentada na Figura 48, observam-se imagens típicas de sílica. É possível verificar a presença de clusters de partículas com alta homogeneidade e rugosidade nas regiões superficiais. O sistema SilTEG5 apresentou maior tamanho de cluster quando comparado com os demais sistemas, o que era esperado, uma vez que

quando há um aumento considerado da quantidade estequiométrica de TEOS usado na síntese, provocando uma maior robustez na cadeia de sílica, levando à formação de maior cluster.

3.6 Resultados do SilTEG6

A matriz de SilTEG6 se apresentou na forma de pó branco, similar ao SilTEG4 e 5, cujo aspecto macroscópico é similar a sílica gel. Na Figura 49 é apresentado o espectro de ressonância magnética nuclear de ^{29}Si para o composto SilTEG6.

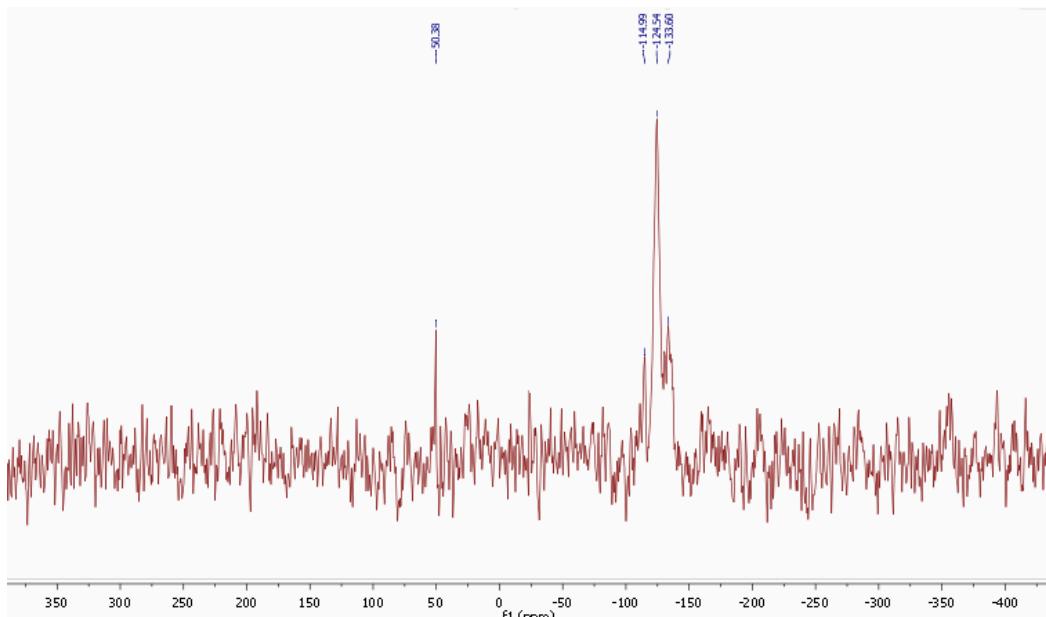


Figura 49. Espectro de ressonância magnética nuclear de ^{29}Si (sólido) da matriz SilTEG6.

O espectro de ressonância magnética nuclear de ^{29}Si (Figura 49) apresenta quatro sinais, cada um relacionado com um tipo de silício presente na estrutura. O

primeiro sinal em 50,38 ppm corresponde a um silício do tipo Q1, podendo ser encontrado em estruturas de sílica estendidas que podem apresentar esta ocorrência em suas terminações; e o segundo sinal -114,99 ppm refere-se a um silício do tipo Q2. O espectro de RMN de ^{29}Si mostra ainda, mais dois sinais um relacionado com silício do tipo Q3, cujo valor de deslocamento químico é igual a -124,54 ppm, e outro em torno de -133,60 ppm referente a um silício do tipo Q4.

A Figura 50 apresenta o espectro de ressonância magnética nuclear de ^{13}C para o composto SilTEG6.

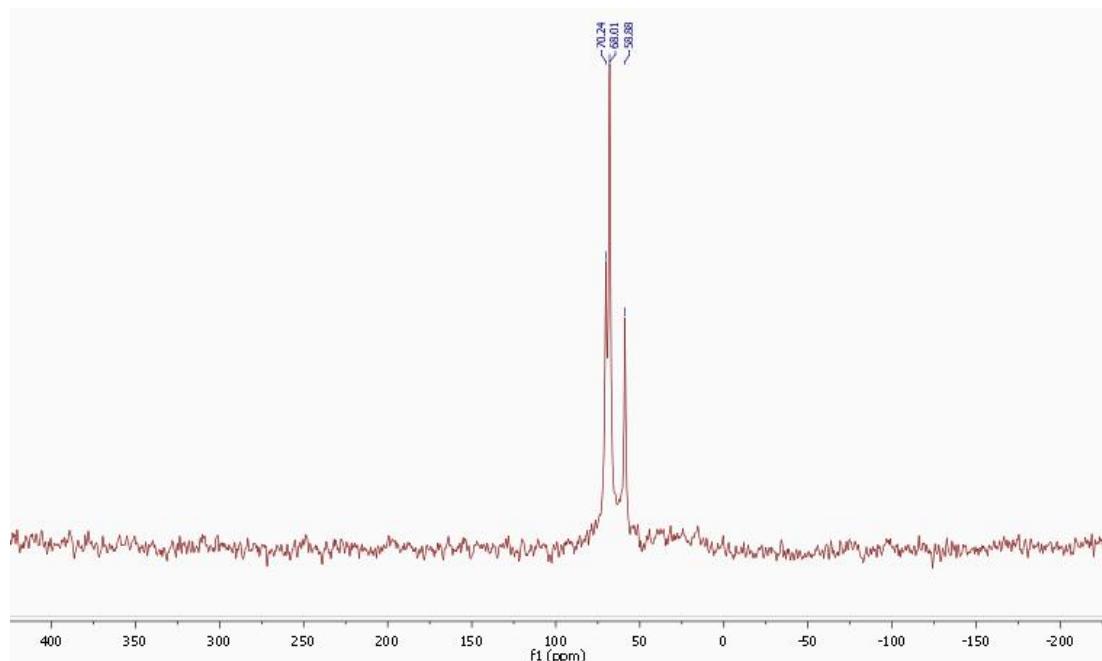


Figura 50. Espectro de ressonância magnética nuclear de ^{13}C (sólido) da matriz SilTEG6.

O espectro de RMN de ^{13}C mostra um sinal com valor de deslocamento químico em torno de 58,83 ppm, referente aos carbonos próximo ao silício podendo estar ligado de modo a formar o grupo C-O-Si; e, outros sinais com valores de deslocamento químico em 68,01 e 70,24 ppm, referentes à carbonos característicos de grupos glicóis (C-O-C), com evidências da existências de dois tipos de carbono é possível saber como se organizam em termos estruturais.

Através dos resultados de ^{29}Si e ^{13}C é proposta uma estrutura mínima para o composto SilTEG6. Após a apresentação dos demais resultados (análise elementar, IV e TGA), cuja finalidade é corroborar com essa estrutura, será proposta uma fórmula mínima levando em consideração a presença do íon sódio (Figura 51).

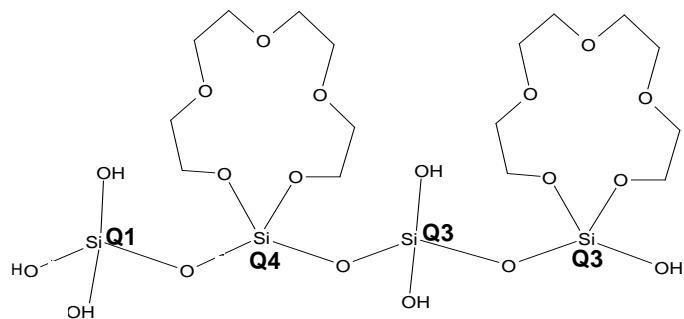


Figura 51. Estrutura mínima proposta para a matriz SilTEG6, a partir dos dados de RMN.

Na Figura 52 é apresentado o espectro de infravermelho para o polisiloxano SilTEG6, com destaque para as principais bandas de absorção observadas.

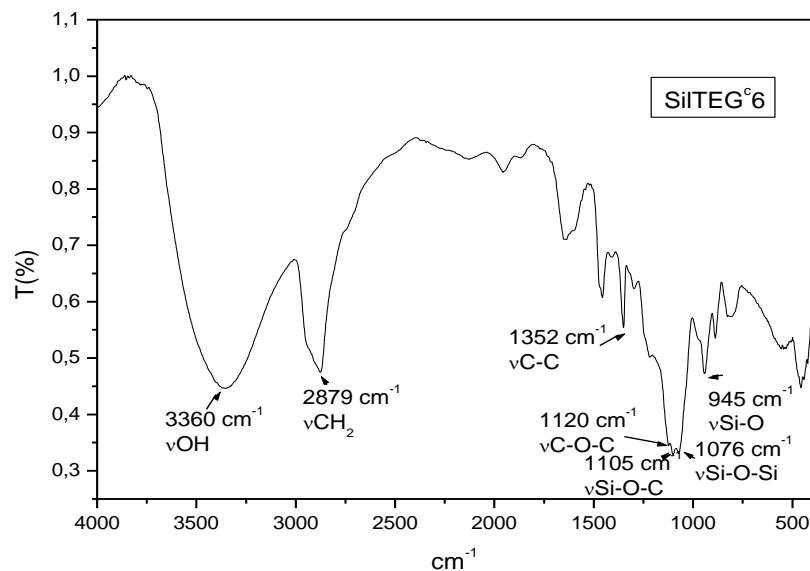


Figura 52. Espectro de infravermelho do polisiloxano SilTEG6.

A partir do espectro de infravermelho do polisiloxano SilTEG6, apresentado na Figura 52, observa-se a presença de três bandas intensas na região de 1070 – 1120 cm⁻¹, referentes aos estiramentos simétricos dos grupos Si-O-Si (presentes na rede em 1076 cm⁻¹), Si-O-C (1105 cm⁻¹) e C-O-C (1120 cm⁻¹). Observa-se ainda uma banda fraca na região de 945 cm⁻¹ referente à deformação angular dos grupos Si-OH, e em 3360 cm⁻¹ uma banda intensa referente aos grupos OH presentes nas moléculas de água adsorvidas na material.

Foi possível propor uma estrutura molecular mínima para o composto SilTEG6 a partir dos dados colhidos do espetro de RMN de carbono e silício auxiliado pelos dados da análise elementar. A Tabela 8 mostra os dados da análise elementar e a fórmula mínima proposta do composto SilTEG6. Os dados teóricos e experimentais apresentam uma boa concordância, cujo erro foi inferior a 1,0 %.

Tabela 8. Dados de análise elementar, experimentais e teóricos, e fórmula mínima proposta para o composto SilTEG6.

Fórmula mínima	%C		%H	
	Experimental	Teórico	Experimental	Teórico
Si ₄ C ₂₀ H ₄₈ O ₂₁ Na ₂	30.51	30.70	6.03	6.14

A análise termogravimétrica para o composto SilTEG6 (Figura 53) mostrou três eventos de perda de massa. Na primeira etapa acontece uma perda de massa em cerca de 75-100°C, correspondente à perda de moléculas de água adsorvida no material, cujo percentual foi de 9,2% da massa. A segunda etapa acontece em perda em torno de 294°C e corresponde a um percentual de 59,5%. Comparando esta etapa com as mesmas dos sistemas SilTEG1, 2, 3, 4 e 5, observa-se um aumento na temperatura de decomposição do SilTEG6. O último evento em 460°C apresenta uma perda de massa de 79% e mostra comportamento semelhante à

segunda fase, cuja melhoria das propriedades térmicas depende do aumento TEOS usado na síntese dos polisiloxanos.

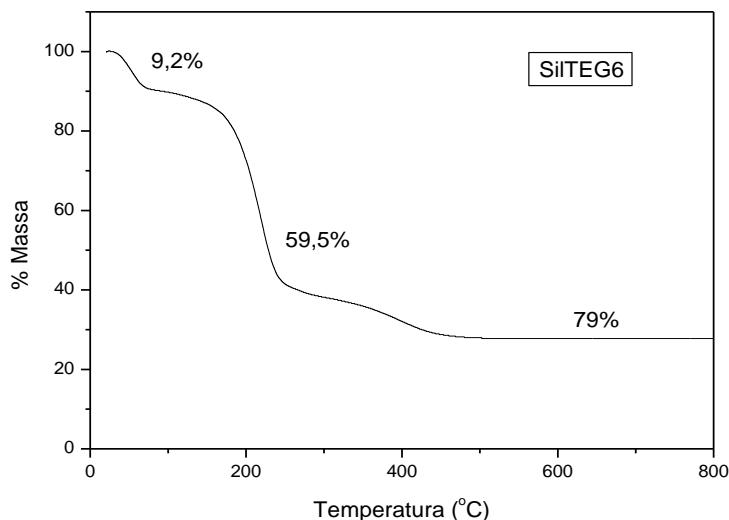


Figura 53. Curva termogravimétrica do composto SiTEG6

Fazendo uma estimativa de perda total de massa onde, $\text{Si}_4\text{C}_{20}\text{H}_{52}\text{O}_{27}\text{Na}_2 + (9,2\% \text{ H}_2\text{O}) \xrightarrow{\Delta} 4\text{SiO}_2$; tem-se uma perda de massa neste evento de 78,51%, sendo este último bastante coerente com o dado obtido pela termogravimetria, e corroborando as demais análises realizadas (RMN, IV e análise elementar).

Através da microscopia eletrônica de varredura do polisiloxano SiTEG6, apresentada na Figura 54, é possível observar imagem típicas de sílica após rápida remoção do solvente orgânico, levando à formação de cluster de partículas, com alta homogeneidade.

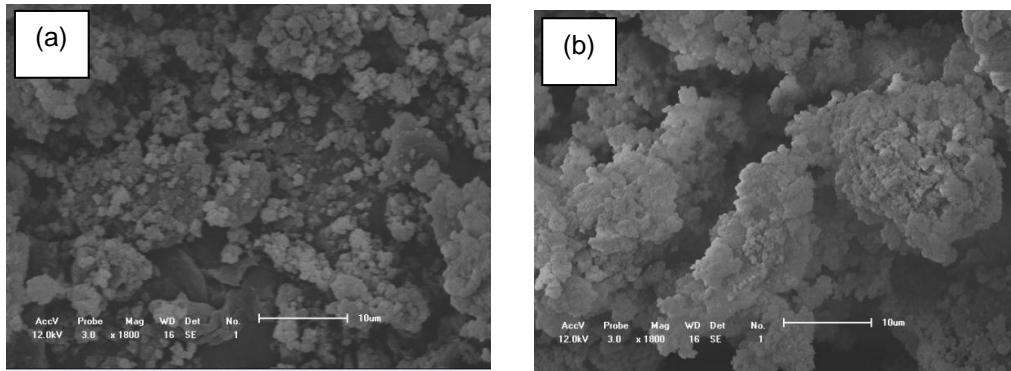


Figura 54. Micrografias ampliadas em (a) 1000 vezes e (b) 1800 vezes da amostra de SilTEG6.

CAPÍTULO IV: CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

4.0 CONCLUSÕES

Neste trabalho foram sintetizadas e caracterizadas um total de seis matrizes inéditas do tipo SilTEG a partir da reação entre o tetraetilortosilicato e o tetraetilenoglicol, onde o objetivo era a modificação através de grupamentos siléter coroa. Além do ineditismo dos materiais sintetizados, também foi possível modificar os protocolos de síntese visando o mesmo material obtido, por diferentes metodologias. Dentre essas, destaca-se a síntese via micro-ondas que foi otimizada, sem o uso de base cujo menor tempo reacional foi de 30s.

Durante o procedimento de síntese (via bancada, micro-ondas e forno) foram variados os catalisadores utilizados, onde foram feitos usos de diversas bases como NaOMe, NaH, NaOH, KOH, sódio metálico, Na₂CO₃, K₂CO₃, Cs₂CO₃ e t-but-K, porém para o caso do composto com o tetraetilenoglicol funcionaram apenas o Na, t-but-K e NaOEt, sendo este último utilizado, pois o íon sódio apresenta melhor ajuste a cavidade do siléter coroa formado.

Os materiais sintetizados do tipo SilTEG tiveram bons rendimentos cerca de 80% e sua síntese foi reproduzida cerca de 5 vezes no intuito de garantir reproduzibilidade do material.

Os dados da análise elementar, para todos os materiais obtidos, apresentaram boa concordância com as fórmulas moleculares mínimas propostas, cujo erro foi menor que 1,0%.

A espectroscopia na região do infravermelho mostra bandas que eram esperadas para o material esses resultados corroboram com a estrutura proposta e nos permite afirmar que as reações aconteceram de forma sucedida.

Os resultados apresentados pelos espectros de ressonância magnética nuclear de ¹³C e de ²⁹Si mostraram deslocamento químico para carbonos e silícios presentes nas estruturas propostas, para uma elucidação estrutural facilitada.

A microscopia eletrônica de varredura, para todos os sistemas SilTEG, apresentou imagem típicas de sílica após rápida remoção do solvente orgânico, levando à formação de cluster de partículas, com alta homogeneidade. O tamanho

de partícula aumentou, a medida que a quantidade estequiométrica de TEOS usada no procedimento de síntese também foi aumentada, já que a quantidade do mesmo influencia diretamente as propriedades mecânicas e térmicas do material final obtido, levando à formação de maiores clusters.

Devido ao rápido processo de remover o solvente utilizado, os compostos do tipo SilTEG apresenta fenômeno de coalescência de partículas formadas, bem como a irregularidade superficial.

As curvas TG dos compostos apresentaram comportamento semelhante, com três eventos térmicos em relação à perda de massa, o primeiro referindo-se à perda de moléculas de água adsorvida com temperatura em torno de 100-120°C. As segundas etapas de perda de massa mostraram temperaturas variáveis em torno de 239°C (SilTEG^c1), 242°C (SilTEG^c2), 250°C (SilTEG^c3), 281°C (SilTEG^c4), 285°C (SilTEG^c5) e 294°C (SilTEG^c6), evidenciando novamente a melhoria das propriedades térmicas dos materiais com o aumento da proporção de TEOS usado na síntese.

O estudo de decomposição dos materiais foi realizado por espectroscopia de infravermelho. O SilTEG2 foi submetido a tratamento térmico em 200 ° C e 400 ° C. As análises de infravermelho dos materiais aquecidos são mostrados no Anexo 1. O espectro de infravermelho para a amostra tratada a 200 ° C apresenta uma menor intensidade da banda C-O-C. De acordo com os dados termogravimétricos, a amostra tratada a 400 ° C é constituída de sílica com uma menor quantidade de matéria orgânica, e a diminuição correspondente da intensidade da banda associada com a matéria orgânica é observado. Estes resultados confirmam a análise das curvas TG realizado anteriormente.

Os materiais sintetizados apresentam uma alternativa versátil para o desenvolvimento de novos ionóforos "covalentemente" ligados à rede de sílica. Todos os compostos mostraram um efeito sinérgico do ponto de vista termodinâmico, uma vez que a forma analóga do éter coroa (15-coroa-5) apresenta uma baixa temperatura de decomposição. O aumento da proporção do precursor tetraetilortosilicato desencadeou a melhoria das propriedades mecânicas e térmicas, bem como o aumento da robustez da rede inorgânica,

devido ao aumento do número de unidades de siloxano com relação aos grupos éteres coroa. Os compostos sintetizados podem apresentar uma variedade de aplicações, principalmente na composição dos sensores e catalisadores.

4.1 PERSPECTIVAS

Perspectivas do presente trabalho:

- Realizar medidas de DSC para um estudo mais completo acerca das propriedades térmicas dos materiais sintetizados (SilTEG e SilTEG”);
- Caracterizar toda a série SilTEG”, onde para a síntese foi fixado a quantidade estequiométrica de TEOS e variada as quantidade de TEG adicionado;
- Escolher o melhor sistema produzido para a confecção de novos eletrodos íon seletivos, uma vez que sistemas do tipo ionóforos são largamente utilizados com sensores.

5.0 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] R.K.Iller. *The chemistry of sílica*, John Wiley & Sons, New York, 1979.
- [2] E.D. Degen, *in Topics in current Chemistry Vol.64, Inorganic Biochemistry*, Springer-Verlag, New York, 1976.
- [3] D. K. Yi, *Chemical of Materials*, 18 (2006) 614.
- [4] S. E. Denmark, R. A. Stavenger, *Acc. Chem. Ver.* 33(2000) 432.
- [5] C. Airoldi, R.F. de Farias, *Química Nova*, 24 (200) 4.
- [6] Dissertação de Mestrado de César R. da silva (1998), do Instituto de Química, da UNICAMP
- [7] J. J. Papike, M. Cameron, *Reviews of Geophysics and Space Physics*, 14(1976) 37-80.
- [8] J.A.A. Sales, C. Airoldi; *J. of Non-cryst. Solids*, 330 (2003) 142-149
- [9] Dissertação de Mestrado de José D. R. dos Santos (1999),do Instituto de Química, da UNICAMP.
- [10] J. Nawrocki, *J. of Chromat.A*, 779(1997)29-71.
- [11] F. A. Pavan, L. Franken, C.A. Moreira, T.M.H. Costa, E.V. Bevenutti, Y. Gushikem, *J. Colloid Interf. Sci.*, 243 (2001) 413-416.
- [12] R. K. Iler, *The Chemistry of Silica*, John Wiley & Sons, New York, 1979.
- [13] A. R. Cestari, E.F.S. Vieira, J. de A. Simoni C.Airoldi; *Thermo. Acta*, 348 (2000) 25-31.
- [14] A. Gambero, L.T. Kubota, Y. Gushikem, C. Airoldi, J. M. Granjeiro, E. M. Tagia, E. F. C. Alcântaras, *J. Colloid Interf. Sci*, 185 (1997) 313-316.
- [15] P. M. Price, J. H.Clark, D. J. Macquarrie, *J.Chem. Soc., Dalton trans.*(2000)101- 110.
- [16] J. Yang and E.G.Wang, *Curr. Opin. Solid State mater . Sci*, 10(2006) 33-39
- [17] B.C. Gates, *Catalytic Chemistry*, John Wiley & Sons, New York, 1992.

- [18] M. El-Nahhal, N. M. El-Ashgar, *J. organometal. Chem.* 692(2007) 2861-2886.
- [19] A. A. Christy, P. K. Egeberg, *The Analyst*, 130(2005) 738.
- [20] L. T. ZHURAVLEV, *Colloids and Surfaces A*, 17(2000) 310.
- [21] R.F. Farias, C. Aioldi, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 53(1998) 751.
- [22] L. ZHANG, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 353(2007) 4055.
- [23] P. M. Price, J. H. Clark, D. J. Macquarrie, *Journal of Chem. Soc. Dalton Trans.* (2000) 101.
- [24] I. Gillis- D'Hamers, J. philippaerts, P. Van Der Voort, E. Vansant, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 86(1990) 3747.
- [25] D. C. M. Dutoit, M. Schneider, P. Fabrizoli, A. Baiker, *J. Mater. Chem.* 7 (1997) 271.
- [26] Z. Ahmad, M. I. Sarwar, J. E. Mark, *J. Mater. Chem.* 7 (1997) 259.
- [27] H. Izutsu, F. Mizucamy, P. K. Nair, Y. Kyiozumi, K. Maeda, *J. Mater. Chem.*, 7(1997)767.
- [28] A. C. Markrides, M. Turner, J. Slaughter, *J. Colloid Interf. Sci.* 73(1980) 345.
- [29] W. K. lowen, E. C. broge, *J. Plys. Chem.* 65(1961)16.
- [30] U. Kalapathy, A. Proctor, *J Bioresour. Technol* 72(2000) 257-262.
- [31] U. Kalapathy, A. Proctor, *J Bioresour. Technol.* 85(2002) 2585-289.
- [32] R. Arshady, *J. Chromatography*. 586(1991) 181.
- [33] U. Schubert, N. Husing, A. Lorenz, *Chem. Mater.*, 7 (1995) 2010.
- [34] J.E. Mark, *Chem. Rev.* 3(1996) 307.
- [35] J. Nawrocki, *J Chromatogr. A*. 779(1997) 29.
- [36] C. A. R. Costa, A. P. leite, F.Galembeck, *J. Phys. Chem.*, 107 (2003), 4747-4755.
- [37] W. Stöber, A. fink, E. Bohn, *J. Colloid Interf. Sci.*, 26(1968) 62.
- [38] L. I. Hench, J. K. West, *Chem. Rev.*, 90 (1990) 33-72.

- [39] E. Matijevic, *Chem Mater.* 5 (1993) 426.
- [40] R. K. Iller, *The Chemistry of Silica*, Wiley, New York, 1979, p. 7-10.
- [41] S. Sakka, K. Kamyia, *J. Non-cryst. Solids*, 48(1982) 31.
- [42] R. B. C. Vilar, J. Alexandre, E. V. Benvenutti, M. M. Silva *Química Nova* 31(2008) 285.
- [43] L. S. R. Morais, I. C. S. F. Jardim, *Journal of Chromatography A*, 1073(2005) 127.
- [44] C. B. G. Bottoli, K. E. Collins, C. H. Collins, *Journal Chromatography A*, 948(2002) 121
- [45] C. R. Silva, *Journal Chromatography A*, 1114(2006) 45.
- [46] L. N. H. ARAKAKI, *Journal of Colloid and Interface Science*, 228(2000) 46.
- [47] C. Airoldi, A. S. Gonçalves, *Colloids Surfs.* 28(1997) 199.
- [48] C. M. M. Costa, C. Pesco, *Quím. Nova*, 16 (1993) 18.
- [49] A. M. Lazarim, C. A. Borgo, Y. Gushikem; *Quím. Nova*, 23,3 (2002),499-501.
- [50] J. A. A. Sales, C. Airoldi, *Thermochimica Acta*, 427(2005) 77.
- [51] J. A. A. Sales, A. G. S. Prado, C. Airoldi, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 70 (2002) 135.
- [52] J. P. Collman, J. A. Belmont, J. I. chem.. Soc. 105(1993) 7288.
- [53] P. V. der Vort. K. Possemiers, E. Vansant, *J. Chem. Soc. Farad. Trans.* 92 (1996) 843.
- [54] L. A. Kurihara, S. T. Fujiwara, R. V. S. Alfaya, Y. Gushikem, A. A. S. Alfaya, S. C. de Castro; *J. Colloid Interf. Sci.*, 274(2004) 579-586.
- [55] A. M. S. Lucho, F. L. Pissette, Y. Gushikem; *J. Colloid Intref. Sci.* 275(2004) 251-256.
- [56] B. Arkles, R. Lindziski, W. Brinigar, T. Chao, In Silano, *Surfaces And Interfaces*, New York, 1986.
- [57] F. Chaumel, H. Jiang, A. Kakkar, *Chemical Materials*, 13(2001) 3389.

- [58] P. GOMEZ-ROMERO, *Advanced Materials*, 13(2001)163.
- [59] M. E. Mahamoud, E. M. Soliman, *Talanta*, 44(1997) 15-22.
- [60] P. K. Jal, R.K. Dutta, M. Sudarshan, A. Saha, S.N. Bhattacharyya, S.N. Chintalapudi, B. K. Mishra ,*Talanta*, 55 (2001) 233-240.
- [61] B. M. Choudary, *Catalysis letters*, 76(2001) 213-218.
- [62] M. R. Ganjali, *J. Chem.* 83 (2003) 997-1008.
- [63] C. Verwilghen, R. Guilet, E.Deydier, M. J. Menu, Y. Dartiguenave. *Environ. Chem. Lett.*, 2(2004.)15-19.
- [64] M. S. Iamamoto, 1989. p. 131. Tese de Doutorado – UNICAMP. 1989.
- [65] C. Airoldi, R.F. Farias, *Quim. Nova*. 23(2000.) 496-503.
- [66] E. J. Nassar, Y. Messaddeg, S. J. L. Ribeiri; *Quím. Nova*, 25(2002) 27-31.
- [67] L. S. R. Morais, I. C.S. F. Jardim, *Journal of Chromatography A*, 1073(2005)127.
- [68] K. A. Carrado, L. Xu, R. Csencsits , J. V. Muntean, *Chem. Mater.* 13(2001) 3766-3773.
- [69] P.K. Jal, S. Patel, B. K.Mishra, *Talanta*, 62(2004) 1005.
- [70] S. L. Burkett, A. Press, S. Mann, *Chem. Mater.* 9 (1997) 1071-1073.
- [71] M. G. da Fonseca, E. C. da Silva Filho, R. S. A. M. Junior, L. N. H. Arakaki, J. G. P. Espínola, C. Airoldi, *J. Solid State Chem.*, 177(2004) 2316-2322.
- [72] S. C. Holmström, A. J. Patil, M. Butler, S. Mann, *J. Mater. Chem.*, 17(2007) 3894-3900.
- [73] K.K. Unger, N. Becker, P Roumeliotis, *Journal Chromatography*, 125, 1976.
- [74] R. S. A. Machado Jr., M. G.Fonseca, L. N. H. Arakaki, J. G. P. Espinola, S. F. Oliveira, *Talanta*, 63(2004) 317–322.
- [75] C. J.Brinker, G. W. Scherer, *Sol-Gel Science*, Academic Press: San Diego,1990.
- [76] C. J. Brinker, *J. Non-Cryst. Solids*, 100(1998) 31-50.

- [77] D. C. Bradley, R. C. Mehrotra, D. P. Gaur, *Metal Alkoxides*, Academic Press, London, 1978.
- [78] J. Livage, M. Henry, C. Sanchez, *Prog. Solid State Chem.* 18(1998) 259.
- [79] A.G. Souza, M. G. A. Brasilino, C. Airoldi, *J. Chem. Thermodin* 28(1996) 1359
- [80] A. G. S. Prado, C. Airoldi, *Green Chem.* 4(2002) 288.
- [81] C. Airoldi, L. N. H. Arakaki, *J. Colloid Interface Sci.* 249(2002) 1.
- [82] C. R. Silva, S. Bachmann, R.R. Schefer, K. Albert, I. C. S. F. Jardim, C. Airoldi *J. Chromatogr., A* 948(2002) 85.
- [83] A. Walcarius, M. Etienne, C. Delacote, *Analytica chimica Acta*, 508(2004) 87-98,
- [84] M. G. Fonseca, C. Airoldi, *quim. Nova*, 26 (2003) 699-707.
- [85] E. M. Soliman, M. E. Mahamoud, S. A. Ahmed, *Talanta*, 54(2001)243-253
- [86] B. Selmi, *Biotechnol. Tecchniques*. 11(1 997) 543-547.
- [87] V. A. Tertykh, V. V. Yanishpolskii, O. Y. Panova, *J. Therm. Anal. Calorim.* 62(2000) 545-549.
- [88] A. G. S. Prado, E. A. Faria, P. M. Padilha, *Quim. Nova*, 28(2005)544-5547.
- [89] P. K. Jal, S. Patel, B.K. Mishra, *Talanta*, 62 (2004) 1005-1028.
- [90] P. K. Jal, *Talanta*, 55(2001) 233-240.
- [91] M. G. Fonseca, C. Airoldi, *quim. Nova*, 26 (2003) 699-707.
- [92] V. C. Menon, Paul, D. M. Smith, K. C. Koehlert. *US patent 6174926*, 16 jan. 2001.
- [93] E. J. Nassar. O. A. Serra, *Quím. Nova*, 23 (2000) 16-19.
- [94] G. W. Gokel, W. M. Leevy, M. E. Weber, *Chem. Rev.* 104 (2004) 2723-2750.
- [95] Y. Liu, *Coord. Chem. Rev.* 200-202 (2000) 53-73

- [96] V. S. Sastri, J-C. Bünzli, V. Ramachandra Rao, G. V. S. Rayudu, J. R. Perumareddi. *Modern Aspects of Rare Earths and their Complexes*, Ed Elsevier, 2003.
- [97] T. L. Yost Jr , B. C. Fagan, L.R. Allain, C. E. Barnes, S. Dai, M. J. Sepaniak, Z. Xue, *Anal. Chem.* 72 (2000) 5516-5519.
- [98] L. R. Sousa, G. D. Y. Sogah, D. H. Hoffman, D. J. Cram, *Journal of the American Chem. Soc.* 100 (1978) 4569
- [99] G. D. Y. Sogah, D. J. Cram, *Journal of the American Chem. Soc.* 101 (1979) 3035
- [100] T. Shinbo, T. Yamaguchi, K. Nishimura, M. Sugiura, *Journal of Chromatography*. 405 (1987)145
- [101] M. H. Hyun, , S. C. Han, B. H. Lipshutz, Y. J. Shin, C. J. Welch, *Journal of chromatography* 910(2001)359.
- [102] J. D. Russel and A. R. Fraser in *Clay Mineralogy: Spectroscopic and Chemical Determinative Methods*, ed. M. J. Wilson, Chapman & Hall, London, 1994.
- [103] A. S. O. Moscofian, C. R. Silva and C. Airoldi, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2008, **107**, 113-120.
- [104] J. A. A. Sales, A. G. S. Prado and C. Airoldi, *Surf. Sci.*, 2005, **590**, 51- 62.
- [105] R. F. Farias and C. Airoldi, *J. Thermal Anal. Calorim.*, 1998, **53**, 751- 756.