

## FUNCIONALIZAÇÃO DA SÍLICA GEL COM O LIGANTE SEMICARBAZIDA PELOS MÉTODOS HOMOGÊNEO E HETEROGÊNEO

BARRETO, Nice Karlla Assunção<sup>1</sup>; MIRANDA, William Duarte<sup>2</sup> ;  
ALCÂNTARA, Edésio Fernandes da Costa<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Graduanda, Instituto de Química – LQSP/UFG – Laboratório de Química de Superfície e Polímeros [nicekarlla@hotmail.com](mailto:nicekarlla@hotmail.com)

<sup>2</sup> Co-orientador, Instituto de Química – LQSP/UFG – Laboratório de Química de Superfície e Polímeros [willian@posgrad.ufg.br](mailto:willian@posgrad.ufg.br)

<sup>3</sup> Orientador, Instituto de Química / UFG [edesio@quimica.ufg.br](mailto:edesio@quimica.ufg.br)

Palavras-chave: sílica gel, semicarbazida, funcionalização, modificação

### 1. INTRODUÇÃO

A possibilidade de se modificar polímeros aparentemente inertes tem sido um dos grandes desafios para pesquisadores em química de superfícies, despertando um enorme interesse no sentido de se estudar as propriedades de adsorver física ou quimicamente espécies sobre estas superfícies resultantes. O que se pretende nas modificações desses suportes poliméricos, é que o agente modificador desejado, tenha uma efetiva ligação na superfície, de tal maneira que, este suporte, após atingir a etapa final nesta seqüência, tenha a estrutura polimérica inalterada (ARAKAKI E AIROLDI, 1999). A sílica gel (SiO<sub>2</sub>) tem sido o material inorgânico mais utilizado como suporte para o ancoramento de moléculas funcionais, pois sua superfície é recoberta por uma vasta população de grupos silanóis ( $\equiv\text{Si-OH}$ ), que se comporta como um ácido de Brønsted (LIMA, 2004). Estes determinam o comportamento químico de sua superfície e exerce importante função nos processos reacionais. A vantagem no uso desse material é o fato dele ser térmica e mecanicamente estável, podendo ser submetida a temperaturas e pressões relativamente altas sem danificar sua estrutura (VAZ E PITOMBO, 1999). Uma outra vantagem é o fato de ser disponível comercialmente com alto grau de pureza, a custos relativamente baixos e ter dimensões de áreas e de volumes de poros variados (COLLINS *et al.*, 2002). Para se fazer uma reação de funcionalização da superfície da sílica gel (via processo de fixação de um agente modificador contendo ou não um grupo funcional na superfície de um suporte), duas rotas básicas tem sido utilizadas: 1. rota heterogênea – onde o agente modificador (cloropropiltrimetoxissilano - CPTMS) reage com a superfície da sílica, para se obter a sílica modificada, que depois será funcionalizada via ligação covalente com o substituinte nucleofílico (no caso semicarbazida); e 2. rota homogênea – onde ocorre inicialmente a reação entre o agente modificador (CPTMS) e o ligante semicarbazida, cujo produto reagirá com a superfície da sílica via ligação covalente (AIROLDI *et al.*, 2002), (PRADO *et al.*, 2004). Ambos procedimentos de sínteses, levam a um mesmo produto que será chamado de sílica funcionalizada, sendo que os mesmos foram utilizados neste trabalho para a imobilização da molécula de semicarbazida.

## 2. METODOLOGIA

### 2.1 - Modificação da Superfície da Sílica Gel

A sílica gel com área superficial específica ( $S_{BET}$ ) de  $513 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  inicialmente sofreu o processo de ativação, onde cerca de 60 g da sílica foi seca em linha de vácuo a  $150 \text{ }^\circ\text{C}$ , durante 13 horas. Após resfriada passou-se nitrogênio gasoso sobre a mesma e guardou-se em frascos vedados dentro de um dessecador contendo sílica gel secante. Para o processo de modificação, a sílica gel previamente ativada ( $\equiv\text{Si-OH}$ ) foi suspensa em 110 mL de xileno. Esta mistura foi aquecida em banho de glicerina sob agitação mecânica a  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ , seguida da adição de 43,6 g do agente modificador CPTMS. A reação foi mantida sob refluxo a  $140 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 72 horas. O material obtido ( $\equiv\text{Si-CP}$ ) foi resfriado e separado por filtração em placa porosa, lavado inicialmente com xileno, seguida de água bidestilada, etanol, acetona e éter. O mesmo foi seco em linha de vácuo a  $110 \text{ }^\circ\text{C}$  por 13 horas. Após resfriada, passou-se nitrogênio seco.

### 2.2 - Reação de Funcionalização da Sílica Modificada ( $\equiv\text{Si-CP}$ ) com o Ligante Semicarbazida (SC)

2.2.1. Rota heterogênea – cerca de 30 g de sílica modificada ( $\equiv\text{Si-CP}$ ) foi mantida em refluxo na presença de DMF (80 mL) e trietilamina (20 mL), sob agitação mecânica a  $140 \text{ }^\circ\text{C}$ , seguida da adição de 10 g de semicarbazida (SC) dissolvidos em 20 mL de DMF. Manteve-se o meio reacional em refluxo a  $140 \text{ }^\circ\text{C}$  por 66 horas sob atmosfera de nitrogênio. O produto após ser resfriado, foi filtrado em um funil de placa porosa, seguido de lavagens com DMF, trietilamina, água bidestilada, etanol, acetona e éter etílico, nessa ordem. Finalmente, foi seco em linha de vácuo a  $110 \text{ }^\circ\text{C}$ , durante 9 horas.

2.2.2 Rota homogênea – num balão de fundo redondo de 2 bocas de 250 mL de capacidade, acoplado a um condensador de refluxo contendo tubo secante, colocou-se 11,35 g do ligante semicarbazida (SC) e uma mistura de 22,89 g de CPTMS e 20,4 g de trietilamina em 50 mL de DMF. Manteve-se o meio reacional em refluxo a  $140 \text{ }^\circ\text{C}$ , em atmosfera de nitrogênio por 23 horas, sob agitação mecânica. O produto (PTMS-SC) após resfriado, foi separado da mistura reacional através de sucessivas lavagens em acetona, onde o cloridrato de trietilamina formado, foi precipitado e filtrado em funil de placa porosa. A acetona foi eliminada imediatamente através de extrações em roto-evaporador. Em seguida cerca de 30 g da sílica ativada e 30 mL do ligante PTMS-SC foram suspensos em 100 mL de xileno, onde manteve-se a mistura reacional em refluxo a  $120 \text{ }^\circ\text{C}$ , sob agitação mecânica por 48 horas, em atmosfera de nitrogênio seco. O material funcionalizado foi filtrado em um funil de placa porosa, seguida de sucessivas lavagens com xileno, etanol, água bidestilada, acetona e éter etílico e seco em linha de vácuo a  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  por 24 h.

### 2.3 – Caracterização dos materiais

O teor dos grupos organofuncionais ligados na superfície de sílica gel foram determinados mediante análises elementares de cloreto ( $\text{Cl}^-$ ) em  $\equiv\text{Si-CP}$  e de nitrogênio (N) em  $\equiv\text{Si-SC hom}$  e  $\equiv\text{Si-SC het}$ . Os materiais de partida ( $\equiv\text{Si-OH}$ ), modificado ( $\equiv\text{Si-CP}$ ) e funcionalizados ( $\equiv\text{Si-SC hom}$ ) e ( $\equiv\text{Si-SC het}$ ), também foram caracterizados através da sua porosidade [via área superficial específica ( $S_{BET}$ )],

volume de poros ( $V_p$ ), diâmetro médio ( $D_m$ ) dos poros e distribuição dos poros], por espectroscopia no infravermelho e análises térmicas (TG e DTG).

### 3.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados observados evidenciaram uma significativa presença de grupos cloreto (1,3%) que equivale a  $0,36 \text{ mmol de Cl}^- \cdot \text{g}^{-1}$  de sílica modificada em  $\equiv\text{Si-CP}$ . Já os teores de nitrogênio dos materiais (0,11 e 0,86%) mostraram diferentes graus de funcionalização da semicarbazida com  $0,03$  e  $0,20 \text{ mmol de N} \cdot \text{g}^{-1}$  de sílica funcionalizada em  $\equiv\text{Si-SC hom}$  e  $\equiv\text{Si-SC het}$ , respectivamente. Neste caso, a superfície funcionalizada pela rota heterogênea ( $\equiv\text{Si-SC het}$ ), mostrou-se mais significativa do que pela rota homogênea ( $\equiv\text{Si-SC hom}$ ).

Os espectros de infravermelho (Figura 01) mostraram bandas características dos grupos organofuncionalizados na superfície da sílica. No espectro da  $\equiv\text{Si-CP}$  foram vistas bandas em  $2959$  e  $2850 \text{ cm}^{-1}$ , atribuídas aos estiramentos  $\nu_{\text{as}} \text{ C-H}$  e  $\nu_{\text{s}} \text{ C-H}$  de grupo  $\text{CH}_2$  da cadeia propílica. Já nos espectros obtidos dos materiais funcionalizados, verificou-se uma banda situada em  $1691 \text{ cm}^{-1}$  que foi atribuída ao estiramento  $\nu(\text{C=O})$  para a  $\equiv\text{Si-SC het}$ . A mesma não foi vista para a superfície  $\equiv\text{Si-SC hom}$ .

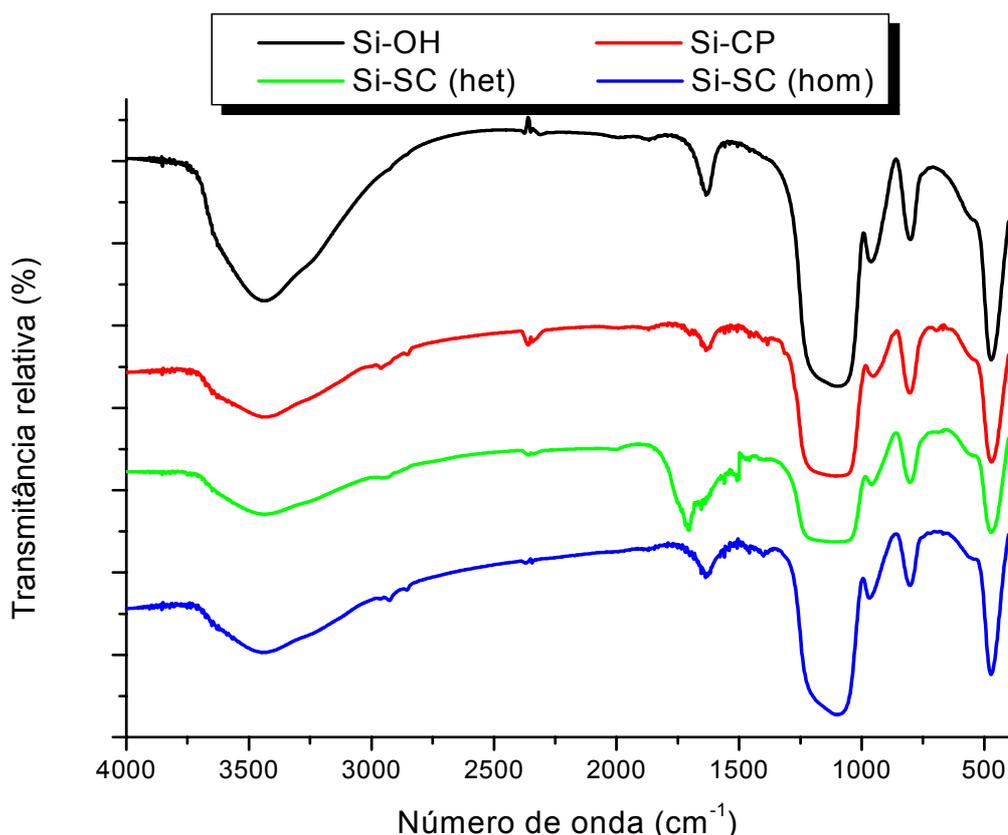


Figura 01 - Espectros de infravermelho das sílicas pura ( $\equiv\text{Si-OH}$ ), modificada ( $\equiv\text{Si-CP}$ ), funcionalizadas ( $\equiv\text{Si-SC het}$ ) e ( $\equiv\text{Si-SC hom}$ ).

O grau de porosidade de todos os materiais obtidos mediante adsorção física de nitrogênio gasoso, são mostradas na Tabela 01. Nela, verifica-se que ao efetuar a cobertura da superfície da sílica pura ( $\equiv\text{Si-OH}$ ) com os grupos cloropropila ( $\equiv\text{Si-CP}$ ) e com a molécula de semicarbazida ( $\equiv\text{Si-SC het}$ ) e ( $\equiv\text{Si-SC hom}$ ), que ocorre uma variação nas propriedades físicas do material de partida em relação aos demais funcionalizados, como atestam os valores de  $\Delta S_{\text{BET}}$ . Em consequência disso, não só os valores de área superficial ( $S_{\text{BET}}$ ) diminuíram, como também, os de volumes de poros ( $V_p$ ) e de diâmetro médio dos poros ( $D_m$ ). Tal diminuição ocorreu devido ao grau de modificação e de funcionalização pela matéria orgânica depositada quimicamente nos materiais funcionalizados, que impediram assim, o acesso de moléculas de nitrogênio gasoso durante o processo de saturação.

**Tabela 01 – Características físicas da Sílica Gel Pura e Funcionalizadas**

Superfície	$\frac{S_{\text{BET}}}{\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}}$	$\frac{\Delta S_{\text{BET}}}{\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}}$	$\frac{V_p}{\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}}$	$\frac{D}{\text{nm}}$
$\equiv\text{Si-OH}$	513	-----	0,79	6,2
$\equiv\text{Si-CP}$	485	28,0	0,78	5,0
$\equiv\text{Si-SC (hom)}$	478	35,0	0,78	6,0
$\equiv\text{Si-SC (het)}$	420	93,0	0,62	4,0

As análises termogravimétricas (TG e DTG) (Figura 02) indicaram que a sílica funcionalizada pela rota heterogênea ( $\equiv\text{Si-SC het}$ ), apresentou uma ótima estabilidade térmica, evidenciando ser termicamente estável a uma temperatura próxima de 200°C.

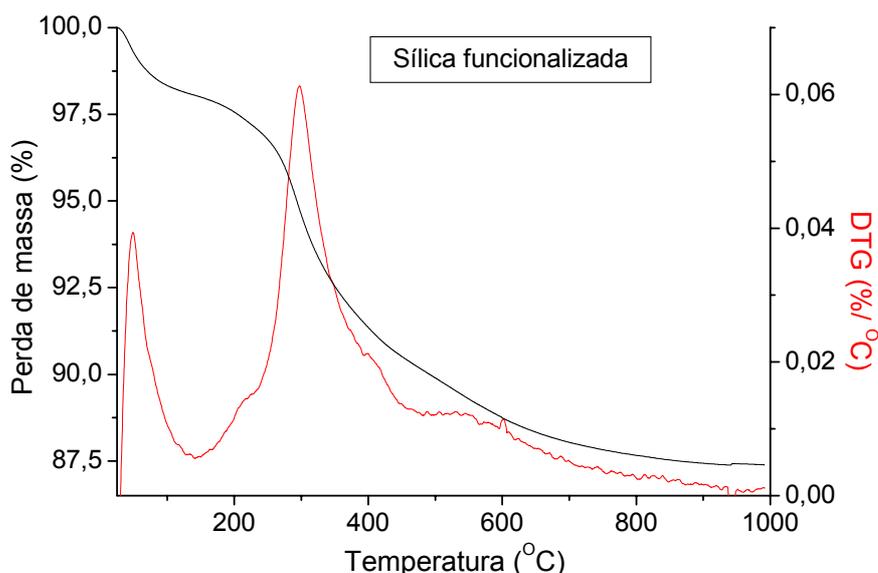


Figura 02 - Curvas de TG e DTG da sílica funcionalizada ( $\equiv\text{Si-SC het}$ )

## 4.0 CONCLUSÃO

As análises efetuadas mostraram que a funcionalização da superfície da sílica gel foi eficaz para ambos os processos homogêneo e heterogêneo. Sendo que a rota heterogênea apresentou resultados mais significativos do que aquele obtido pela rota homogênea.

## 5.0 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AIROLDI, C.; SALES, J.A.A.; PRADO, A.G.S. **The incorporation of propane-1,3-diamine into silylant epoxide group through homogeneous and heterogeneous routes.** Polyhedron, 21, 2647-2651, 2002.

ARAKAKI, L.N.H.; AIROLDI, C. **O relevante papel do agente sililante na modificação de superfícies de polímeros.** Química Nova, v.22 n.02, 132-153, 1999.

CONANT, J.B. **The Chemistry of Organic Compounds.** Macmillan-Maruzen, 5<sup>th</sup> ed, 1998.

MISHRA, B.K., JAL, P.K., PATEL, S. **Chemical modification of silica surface by immobilization of functional groups for extractive concentration of metal ions.** Talanta, 2003.

STEVENS, M.P. **Polymer Chemistry.** 3<sup>th</sup> ed., New York, Oxford University Press, 1999.