

## APLICAÇÃO E MODIFICAÇÃO QUÍMICA DA SÍLICA GEL OBTIDA DE AREIA

Alexandre G. S. Prado\* e Elaine A. Faria

Instituto de Química, Universidade de Brasília, CP 4478, 70919-970 Brasília - DF

Pedro M. Padilha

Departamento de Química e Bioquímica, Instituto de Biociências, Universidade Estadual Paulista, CP 510, 18618-000 Botucatu - SP

Recebido em 11/12/03; aceito em 18/10/04; publicado na web em 17/2/05

APPLICATION AND CHEMICAL MODIFICATION OF SILICA-GEL OBTAINED FROM SAND. The silica gel was obtained from sand and its surface was modified with  $\text{POCl}_3$  to produce Si-Cl bonds on the silica surface. Ethylenediamine was covalently bonded onto the chlorinated silica surface. The adsorption of the chlorides of divalent cobalt, nickel and copper was qualitatively studied to show that the bonding of ethylenediamine onto the silica gel surface produces a solid base capable of chelating metal ions from solution. The experiments illustrate the extraction of silica gel, its reactivity, the development of modified surfaces and its application in removing metal ions from water and are designed for undergraduate inorganic chemistry laboratories.

Keywords: silica; teaching experiment; adsorption.

## INTRODUÇÃO

O silício é um dos elementos mais abundantes na crosta terrestre. Os silicatos correspondem a 60% de todo o silício presente na Terra. Estes compostos apresentam uma grande importância geológica, sendo encontrados na forma de argilas, ágatas, quartzo, ametistas, opalas, etc.<sup>1,2</sup>.

O composto dióxido de silício,  $\text{SiO}_2$ , é denominado de sílica e pode ser cristalina ou amorfa. O quartzo e a terra de diatomácea são exemplos de sua forma cristalina enquanto a chamada sílica gel, de sua forma amorfa<sup>1,2</sup>.

A sílica gel é um polímero inorgânico inerte, resistente, amorfo, com alta porosidade, que possui muitas aplicações tecnológicas, tais como a fabricação de vidros, cerâmicas, isolantes térmicos, silicones, etc.<sup>2</sup>. A presença de grupo silanóis em sua superfície permite sua modificação química, no sentido de produzir novos materiais com outras aplicações tecnológicas diversas<sup>3</sup>. Assim, a sílica gel desempenha um papel importante na função de suporte para uma grande gama de substâncias com extensa aplicabilidade prática<sup>2,3</sup>. A modificação da sílica permite a obtenção de compostos de maior versatilidade e com propriedades específicas, relacionadas às espécies ligadas à sua superfície<sup>4</sup>. Entre suas diversas aplicabilidades pode-se destacar a capacidade de troca catiônica<sup>5,6</sup>, a quelação de espécies<sup>7</sup>, a pré-concentração<sup>8-11</sup>, fase estacionária para cromatografia<sup>12</sup>, adsorção de pesticidas<sup>13</sup>, catálise<sup>14</sup>, sensores eletroquímicos<sup>15,16</sup> e desenvolvimento de pesticidas de menor toxicidade<sup>17-18</sup>.

A sílica apresenta-se em unidades tetraédricas  $\text{SiO}_4$  distribuídas aleatoriamente (Figura 1) e unidas por pontes de siloxanos, Si-O-Si (3), em seu interior e contém grupos silanóis vicinais, Si-OH (2), e geminais, HO-Si-OH (1), dispersos na superfície, os quais são sensíveis às reações que possibilitam as modificações químicas desta matriz.

O método mais comum de modificação da sílica gel com grupos orgânicos penderes está baseado na reação dos grupos silanóis com agentes sililantes. Estes compostos possuem estrutura geral  $(\text{RO})_3\text{SiY}$ , onde Y é a cadeia carbônica contendo o grupo funcional desejado<sup>19</sup>. Porém, estes reagentes são muito específicos e caros.

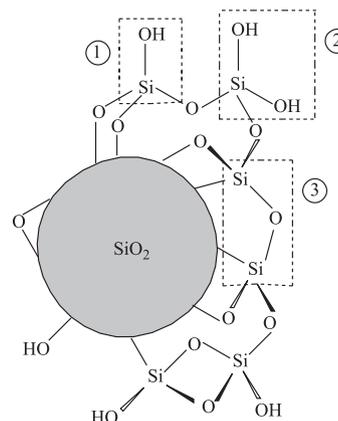


Figura 1. Esquema da estrutura da sílica gel. Em destaque os grupos silanol geminal (1), silanol vicinal (2) e siloxano (3)

Com o objetivo de contornar este problema, pode-se modificar a superfície da sílica gel através de sua cloração com  $\text{POCl}_3$ , a fim de aumentar a reatividade deste polímero inorgânico e, posteriormente, modificá-la com grupos orgânicos de interesse<sup>20</sup>, o que possibilita sua utilização em práticas de ensino.

A possibilidade da obtenção da sílica gel a partir de uma fonte natural, areia, e sua modificação química para a obtenção de um híbrido inorgânico-orgânico capaz de remover metais pesados de água, pode ser introduzida e aplicada em práticas de ensino de química inorgânica, para formação de profissionais qualificados na química de modificação de suportes com aplicação ambiental. Além do mais, este experimento possibilita o contato dos estudantes com a química do silício.

## PARTE EXPERIMENTAL

## Obtenção da sílica a partir da areia

Em um cadinho de porcelana foram misturados 4,0 g de areia fina de construção com 8,0 g de carbonato de sódio. A mistura foi colocada em uma mufla a 850 °C durante 4 h.

\*e-mail: agsprado@unb.br

O material foi transferido ainda quente para um filtro de placa sinterizada e lavado com água fervente. O produto solúvel foi acidificado com HCl até pH 1. O precipitado formado foi filtrado e colocado em uma estufa à 150 °C, para secagem e ativação da sílica gel.

### Reação da sílica com $\text{POCl}_3$

Foram colocados 2,0 g de sílica gel previamente ativada em 50 mL de xileno mais 2,0 mL de  $\text{POCl}_3$ . A reação ficou em temperatura de refluxo, sob agitação por 4 h. O material denominado de SiCl foi filtrado e lavado com água<sup>20</sup>.

### Ancoramento de etilenodiamina na superfície da sílica clorada

1,0 mL de etilenodiamina foi suspensa juntamente com SiCl obtida em 50 mL de xileno. A mistura ficou em temperatura de refluxo, sob agitação por 3,5 h. O material denominado de Sien foi filtrado e lavado com água.

### Caracterização dos materiais por espectroscopia na região do infravermelho

Os espectros de infravermelho foram obtidos em pastilhas de KBr na região de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$  com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ , com 16 varreduras em um espectrofotômetro Bomem MB.

### Remoção de metais pesados de água pela sílica modificada

Três tubos de ensaio foram separados com 100 mg de sílica gel, 3 com 100 mg de SiCl e 3 com 100 mg de Sien. Nos tubos de ensaio foram adicionadas soluções de 0,5 mol  $\text{L}^{-1}$  de cloreto de cobre, níquel e cobalto para se observar qualitativamente a capacidade adsorviva de cada um dos materiais.

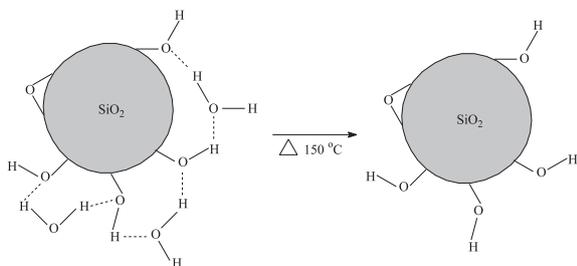
## RESULTADOS

A areia primeiramente foi colocada à 850 °C com carbonato de sódio, para que ocorresse a formação de  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , o qual é solúvel em água quente, conforme a Equação 1.



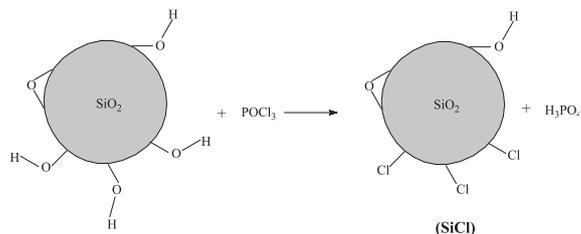
Posteriormente, o filtrado contendo silicato de sódio reagiu com a água, que foi acidificada para formação da sílica ( $\text{SiO}_2$ ), que precipita em meio ácido<sup>1</sup>.

A sílica obtida foi tratada termicamente para a desobstrução dos grupos Si-OH, visto que a água de hidratação bloqueia os grupos silanóis, impedindo sua reatividade (Figura 2).



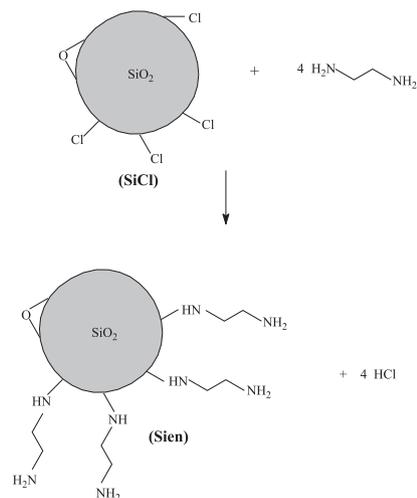
**Figura 2.** Esquema da remoção da água de hidratação da sílica pelo tratamento térmico, desobstruindo os grupos silanóis

A sílica gel ativada termicamente foi clorada através da reação com  $\text{POCl}_3$ , conforme a Figura 3. A reação quantitativa de cloração da superfície da sílica gel deve ser feita durante 24 h<sup>20</sup>. Porém, para uma prática de ensino que tem o objetivo de introduzir a química de modificação da sílica, a reação por 4 h possibilita a substituição parcial dos grupos OH por Cl, que é suficiente para a segunda etapa de modificação.



**Figura 3.** Cloração da sílica gel pela reação com  $\text{POCl}_3$

Posteriormente, a molécula de etilenodiamina foi imobilizada na superfície da sílica clorada para a obtenção do material quelante, como representado na Figura 4. A reação da SiCl com etilenodiamina também deve ser realizada por 12 h, para que ocorra o ancoramento quantitativo dos grupos orgânicos na superfície deste polímero inorgânico. Porém, a reação por 3,5 h, aplicada em uma prática de ensino, mostrou ser suficiente para modificar esta superfície, formando um composto com as propriedades quelantes da etilenodiamina.



**Figura 4.** Imobilização de etilenodiamina na superfície da sílica clorada

Alíquotas dos materiais obtidos foram separadas pelo professor, o qual obteve os espectros na região do infravermelho para a caracterização dos compostos produzidos durante a prática.

Os espectros obtidos (Figura 5) corroboraram com o sucesso das reações realizadas pelos estudantes durante os experimentos.

Uma pequena diferença nos espectros pode ser observada em relação ao número e à intensidade das bandas. Todos os espectros apresentam picos característicos da estrutura da sílica gel, tais como: i) uma banda larga entre 3750 a 3000  $\text{cm}^{-1}$ , a qual é atribuída ao estiramento O-H dos grupos silanóis e, também, à água remanescente adsorvida; ii) dois picos intensos relacionado aos estiramentos assimétricos dos grupos siloxanos ( $\nu_{\text{as}}$  Si-O-Si) em 1200 e 1100  $\text{cm}^{-1}$ ; iii) uma banda relacionada ao estiramento silanol Si-OH em 900  $\text{cm}^{-1}$ ; iv) uma banda em 920  $\text{cm}^{-1}$ , atribuída ao estiramento simétrico dos

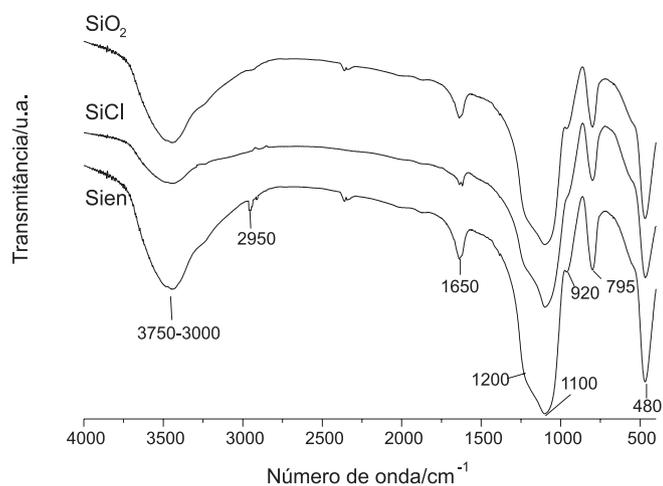


Figura 5. Espectros de infravermelho dos materiais sílica, SiCl e Sien

grupos siloxanos ( $\nu_{\text{sim}}$  Si-O-Si);  $\nu$  um pico relacionado à vibração ( $\delta$  O-Si-O) em  $480 \text{ cm}^{-1}$  e  $\nu_i$  uma banda em torno de  $1650 \text{ cm}^{-1}$ , atribuída às vibrações angulares das moléculas de água. No entanto, a sílica Sien apresenta um pico característico em  $2950 \text{ cm}^{-1}$ , relacionado ao estiramento C-H de carbono tetraédrico, o qual confirma o ancoramento da molécula de etilenodiamina na superfície da SiCl<sup>3,19,21,22</sup>.

As soluções de cátions divalentes foram colocadas nos tubos de ensaio contendo sílica, SiCl e Sien. Este experimento qualitativo mostra a capacidade dos grupos etilenodiamina ancorados na superfície da sílica em complexar os metais presentes na água, enquanto as demais sílicas não são capazes de adsorver os cátions, conforme apresentado na Figura 6. Deve-se explorar a aplicação direta destes materiais em química verde – uso destes sólidos básicos para a remoção de contaminantes de efluentes<sup>23</sup> – durante o acompanhamento com os estudantes. Como estes materiais apresentam grupos básicos dispersos em sua estrutura, devem interagir com compostos ácidos como os metais pesados permitindo, assim, a remoção de contaminantes e formando uma consciência ambiental nos novos profissionais<sup>24</sup>.

Outro aspecto interessante a ser ressaltado é que o cobalto, quando é adsorvido pela Sien, muda sua coloração de rosa para azul (Figura 6). Tal fato, pode ser explicado pelo número de coor-

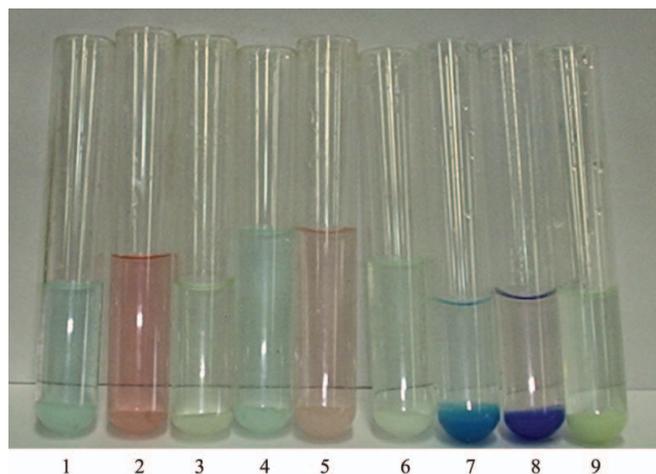


Figura 6. Estudo qualitativo da capacidade adsorptiva dos materiais: sílica (tubos de 1 a 3), SiCl (tubos de 4 a 6) e Sien (tubos de 7 a 9) para os cátions divalentes cobre, cobalto e níquel, respectivamente

denação deste metal. O cobalto quando está dissolvido em água se apresenta em um complexo octaédrico, que tem como ligantes 6 moléculas de água. Este complexo emite radiação visível na cor rosa. Porém, uma vez complexado na superfície da Sien o cobalto forma um complexo quadrado planar, o qual emite radiação visível na cor azul, conforme a reação apresentada na Figura 7.

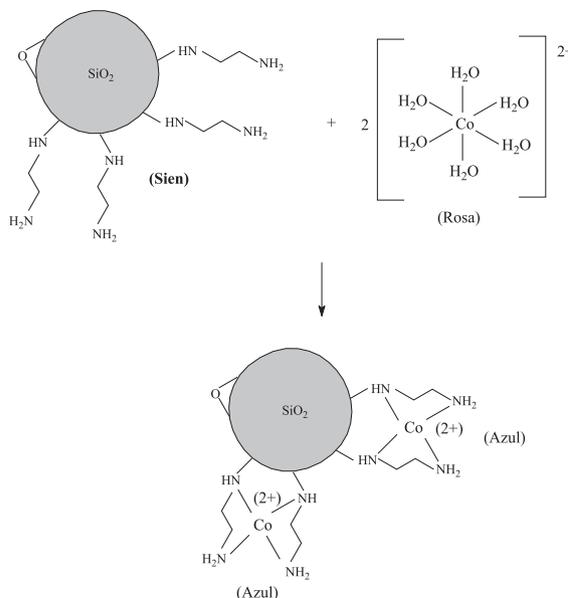


Figura 7. Esquema da complexação do cobalto em Sien, apresentando a mudança no número de coordenação

## CONSIDERAÇÕES FINAIS

Esta prática desperta nos alunos um grande interesse, devido à obtenção da sílica através de um material comercialmente barato que está presente no cotidiano deles. Além do mais, permite o conhecimento de reações da sílica, da modificação de sua superfície para formar um híbrido que possua propriedades novas. Mais ainda, apresenta aos alunos a importância do desenvolvimento de materiais para remoção de contaminantes da água. O experimento proposto também possui um caráter de química de coordenação, mostrando visualmente a mudança da estrutura octaédrica para quadrado planar do cobalto (II).

Neste experimento, algumas questões foram colocadas aos estudantes para que pudessem direcionar a elaboração de seus relatórios:

1. Apresente as reações obtidas durante o experimento.
2. Explique o porquê dos metais serem adsorvidos por certas superfícies e por outras não. Qual é o fenômeno que causa a adsorção destes metais?
3. Por que o cloreto de cobalto em solução é rosa e quando está adsorvido pela Sien é azul?
4. Qual é a importância de se desenvolver novos materiais para a remoção de contaminantes de águas?

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq/Universal (478012/2003-9) pelo apoio financeiro e aos alunos da disciplina de laboratório de inorgânica, da turma do 2º semestre de 2003, do período noturno do IQ/UnB e à estagiária da disciplina A. A. Ferreira pela dedicação nesta nova prática de ensino.

## REFERÊNCIAS

1. Iler, R. K.; *The Chemistry of Silica*, John Wiley & Sons, New York, 1979.
2. Greenwood, N. N.; Earnshaw, A.; *Chemistry of The Elements*, 2<sup>nd</sup> ed., Butterworth-Heinemann, Oxford, 2002.
3. Prado, A. G. S.; Airoidi, C.; *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 3823.
4. Prado, A. G. S.; Miranda, B. S.; Jacintho, G. V. M.; *Surf. Sci.* **2003**, *542*, 276.
5. Dias N. L.; Gushikem Y.; *Sep. Sci. Technol.* **1997**, *32*, 535.
6. Francisco M. S. P.; Gushikem Y.; *J. Mater Chem.* **2002**, *12*, 2552.
7. Prado, A. G. S.; Arakaki, L. N. H.; Airoidi, C.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 2206.
8. Padilha, P. M.; Gomes, L. A. M.; Padilha, C. C. F.; Moreira, J. C.; Filho, N. L. D.; *Anal. Lett.* **1999**, *32*, 1807.
9. Roldan, P. S.; Alcântara, I. L.; Castro, G. R.; Rocha, J. C.; Padilha, C. C. F.; Padilha, P. M.; *Anal. Bional. Chem.* **2003**, *375*, 574.
10. Moraes, F. V.; Alcântara, I. L.; Roldan, P. S.; Castro, G. R.; Rocha, J. C.; Margionte, M. A. L.; Padilha, P. M.; *Eclat. Quim.* **2003**, *28*, 9.
11. Prado, A. G. S.; Airoidi, C.; *Anal. Chim. Acta* **2001**, *432*, 201.
12. Silva, C. R.; Jardim, I. C. S. F.; Airoidi, C.; *J. Chromatogr., A* **2001**, *913*, 65.
13. Prado, A. G. S.; Airoidi, C.; *Fresenius J. Anal. Chem.* **2001**, *371*, 1028.
14. Wilson, K.; Clark, J. H.; *Pure Appl. Chem.* **2000**, *72*, 1313.
15. Fujiwara, S. T.; Pessoa, C. A.; Gushikem, Y.; *J. Eletrochim. Acta* **2003**, *48*, 3625.
16. Ribeiro, E. S.; Rosatto, S. S.; Gushikem, Y.; Kubota, L.T.; *J. Solid State Electrochem.* **2003**, *7*, 428.
17. Prado, A. G. S.; Airoidi, C.; *Anal. Bional. Chem.* **2003**, *376*, 686.
18. Prado, A. G. S.; Airoidi, C.; *Green Chem.* **2002**, *4*, 288.
19. Sales, J. A. A.; Prado, A. G. S.; Airoidi, C.; *Polyhedron* **2002**, *21*, 2647.
20. Smits, J.; VanGrieken, R.; *Makromol. Chem.* **1978**, *72*, 105.
21. Finnie, K. S.; Thompson, J. G.; Withers, R. L.; *J. Phys. Chem. Solids* **1994**, *55*, 23.
22. Costa, T. M. H.; Gallas, M. R.; Benvenuti, E. V.; Jornada, J. A. H.; *J. Non-Cryst. Solids* **1997**, *220*, 195.
23. Prado, A. G. S.; *Quim. Nova* **2003**, *26*, 738.
24. de Abreu, D. G.; Iamamoto, Y.; *Quim. Nova* **2003**, *26*, 58.