**Estudo do comportamento da sílica gel utilizando radiação ultravioleta como catalisador**

**Vanessa Maria Fontenele Sampaio1,2; João Henrique Zimnoch Dos Santos1; Vladimir Lavayen1**

*1Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). Av. Bento Gonçalves, 9500. CEP: 91540000, Porto Alegre, RS,**Brasil. 200009428@ufrgs.br / vanessamariia35@gmail.com*

**Resumo/Abstract**

RESUMO - O tetraetil-ortossilicato (TEOS) é um precursor utilizado para produção de sol-gel, por meio do processo de hidrólise e condensação, ativada por catalisadores. Neste trabalho buscou-se conhecer o comportamento da radiação Uv como catalisador em comparação à catalise ácido-base pelo método sol-gel, utilizando a piridina (Py) como molécula sonda. Realizou-se três sínteses sol-gel distintas, sendo em meio ácido (SGA), básico (SGB) e por exposição à radiação ultravioleta (SGL Uv), as quais foram submetidas ao processo de quimissorção com a Py. O processo de deconvolução das bandas ativas permitiu realizar uma identificação dos modos TO6 e TO4, além da realizar uma estimativa da porcentagem de grupos Si-OH das amostras sintetizadas. Observou-se a presença da banda em 1540 cm-1, característico dos sítios ácidos de Bronsted (BAS), bem como o aparecimento do deslocamento em 1489 cm-1, relacionado aos sítios de ligação de hidrogênio. A fotocatálise na rota SGL mostrou-se a mais eficaz, considerando tempo reacional e quantidade de grupos siloxanos. A proporção de Si-OH nas três amostras apresentou uma média de 23,2%. Evidencia espectroscopia mostrou-se útil e versátil para o estudo de Py absorvido na sílica.

*Palavras-chave: sol-gel, catalisadores, fotocatálise, piridina.*

ABSTRACT – Tetraethyl-orthosilicate (TEOS) is a precursor used to produce sol-gel through hydrolysis and condensation, activated by catalysts. In this work, we seek to understand the behavior of Uv radiation as a catalyst compared to acid-base catalysis by the sol-gel method, using pyridine (Py) as a marker molecule. Three distinct syntheses were carried out in an acid medium (SGA), basic medium (SGB), and by exposure to ultraviolet radiation without a catalyst (SGL Uv), which was then exposed to pyridine vapors. The deconvolution process of the active bands allowed us to identify the TO6 and TO4 modes and estimate the percentage of Si-OH groups in the synthesized samples. The presence of the band at 1540 cm-1 was observed, characteristic of Bronsted acid sites (BAS), as well as the band's appearance at 1489 cm-1 is related to hydrogen bonding sites. The photocatalysis in the SGL route proved to be the most effective, considering reaction time and amount of siloxane groups. The proportion of Si-OH in the three samples averaged 23.2%. Evidence spectroscopy proves functional and versatile for studying Py absorbed in silica.

*Keywords: Sol-gel, catalysts, photocatalysis, pyridine.*

## Introdução

A piridina é uma molécula sonda amplamente utilizada na superfície da sílica, devido às suas propriedades únicas. A sílica (SiO2) é um material amplamente empregado em diversas áreas, como na indústria farmacêutica, química e de catálise, devido à sua estabilidade e capacidade de suportar altas temperaturas. A piridina, por sua vez, é uma base fraca que apresenta uma afinidade especial pela sílica devido à sua estrutura aromática (interação piridina-sílica). Ao adsorver na superfície da sílica, a piridina pode servir como uma molécula sonda para investigar propriedades, como acidez e polaridade da superfície. Portanto, a utilização da piridina como molécula sonda na superfície da sílica desempenha um papel crucial no estudo e desenvolvimento de materiais e processos catalíticos. Assim materiais mesoporosos podem ser avaliados em função da força doador-aceitador, uma vez que possui capacidade de adsorver-se nos sítios ácidos de Bronsted (BAS), de Lewis (LAS) ou ligação de hidrogênio. Um dos métodos para a avaliação da interação da Py com os grupos silanóis se dá através das medições dos materiais na espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR), apresentando bandas características do íon piridínio e/ou da Py coordenada (1-3).

## Experimental

*Síntese dos materiais SGA, SGB e SGL*

Inicialmente foram realizadas sínteses sol-gel em meio ácido e básico, por meio do processo de hidrólise e policondensação do TEOS. A primeira metodologia consistiu em 10 mL de TEOS para 5 mL de HCl 1 mol L-1 mantendo as condições reacionais por 24h (SGA). A segunda foi realizada partindo do mesmo princípio da primeira, em que 10 mL de TEOS foi adicionado 5 mL de NaOH 0,2 mol L-1 e em seguida 5 mL de água deionizada, o sistema permaneceu em condições reacionais por 1 semana (SGB). O terceiro procedimento consistiu na incidência de uma fonte de radiação ultravioleta em agitação por 1h, utilizando lâmpada vapor de mercúrio – com as condições de 250 W, 4000 K, base E40 e 220 V – em uma espécie de câmara escura ultravioleta, posto em repouso por dois dias.

## Resultados e Discussão

*Caracterização dos suportes de sílica*

Com os sinais deconvoluídos por meio da função gaussiana no software Origin foi possível obter as espécies das unidades estruturais de cada uma das amostras (SGA, SGB e SGL), referentes as bandas de estiramento 𝜈assSi-O-Si ligado aos modos LO4, TO4, LO6 e TO6 e os 𝜈sSi-O-Si e 𝜈Si-OH (Veja-se Fig. 1) (6).



Figura 1 – Bandas de deconvolução referente ao estiramento assimétrico Si-O-Si no intervalo 800 – 1300 cm-1.

Partindo do princípio de que os deslocamentos das bandas de Si-OH dos suportes silicatos acontecem por causa das ligações de hidrogênio feita com esses grupos, foi estimada o percentual molar de Si-OH utilizando a razão das áreas integradas (A) que representam e as principais vibrações da SiO2.

Comparando os sistemas SGB e SGL, é possivel afirmar que, mesmo a catálise básica apresentando menor quantidade de grupos silanóis (21,8%), a reação de fotocatálise obteve um resultado aproximado (23,7%) em um curto intervalo de tempo, até mesmo em relação ao catalisador ácido que após 24h de reação apresentou a menor conversão (24,3%) de grupos Si-OH em Si-O-Si, demonstrando que a rota SGL pode ser a mais propicia para a etapa de condensação do processo sol-gel. Sendo assim, mesmo que a rota ácida seja a mais rápida em termos de tempo reacional e o meio básico apresentou menor percentual de grupos silánois, nota-se que o meio apenas com a radiação ultravioleta teve maior êxito na formação dos grupos siloxanos levando em consideração esses dois fator tempo e o processo de condensação, isso se deve a dependência do grau de condensação do catalisador, onde é atribuída à catalise acida menor conversão, com cerca de 70% de condensação, enquanto a básica tem 90% de eficiência, de acordo com a literatura.

*Acessibilidade de sítios ácidos por piridina*

De acordo com a literatura sítios ácidos de Lewis, Bronsted e ligação de hidrogenio podem ser definidos atraves da interação de uma molecula sonda com sólidos ácidos e caracterizados por meio de espectroscopia no infravermelho. Em relação a ativação dos sítios ácidos na superfície da amostra SGAPy pôde-se notar o aparecimento da banda acentuada em 1540 cm-1 , correspondente à BAS, corroborando com o descrito na literatura, pois os grupos silanóis são considerados como ácidos de Bronsted, por isso não há produção de LA, os quais dividem-se em 3 grupos, os silanois livres, os geminais e em ponte, que pode formar ligações de hidrogenio entre as hidroxilas. Há também o surgimento da banda em 1489 cm-1, caracteristico de sitios ácidos de ligação de hidrogênio, uma vez que a superficie de sílicas mesoporosas formam margitoriamente ligações de hidrogênio com a Py, atuando mais como espécies aceitadores de ligação de hidrogenio do que doadores de prótons, com bandas localizadas nas faixas de 1400-1447, 1485-1490 e 1580-1600 cm-1.

## Conclusões

Mediante a avaliação dos catalisadores ácido, básico e por fonte de radiação ultravioleta nas diferentes rotas sintéticas, concluiu-se que os tipos de catalisadores influenciam na proporção e no tipo de silício a partir do processo de hidrólise do precursor. Apesar de a rota SGA apresentar menor tempo reacional, também há maior quantidade de grupos silanóis e, portanto, menor conversão para grupos siloxanos. Logo, a rota SGL foi considerada inesperadamente a mais eficaz, demonstrando bons resultados, em curto período. E a rota SGB, mostrou-se melhor do que rota SGA, pois apresenta maior percentual de conversão de Si-OH para Si-O-Si, explicado pelo fato de a catalise básica apresentar maior fator de conversão.

## Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro das agências CNPq, CAPES e FAPERGS. VMFS agradece o apoio de CAPES.

## Referências

1. MORENO RUIZ, Y. P. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2016.
2. ALVES, M. R. Tese de Doutorado. Universidade de Brasília, 2020.
3. SANTOS, C. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2014.