

## Preparação de Sensores de Sílica Gel Pelo Método Sol-Gel

**Objetivo:** Observar como a formação de ligações cruzadas (*crosslinking*) afeta as propriedades físico-químicas de um silicato polimérico contendo um indicador ácido-base, ou outro reagente apropriado para sensoriamento químico.

### Materiais:

- Tetraetil ortossilicato (TEOS) -  $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$
- Tetrametil ortossilicato (TMOS) –  $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$
- Etanol absoluto
- Ácido clorídrico concentrado
- Solução concentrada de amônia
- Azul de bromotimol sólido
- Iodeto de potássio
- Tiocianato de potássio
- Soluções 0,1 mol/L de  $\text{Ag}^+$  ou  $\text{Pb}^{2+}$
- Soluções 0,1 mol/L de  $\text{Fe}^{3+}$  ou  $\text{Cu}^{2+}$
- Banho de ultrassom ou agitador magnético.
- Erlenmeyers de 150 mL
- Provetas
- Pipetas
- Papel/fita indicador(a) universal
- Béqueres e tubos de ensaio

### Procedimento.

**CUIDADO:**  $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$  (Tetraetil ortossilicato – TEOS) e  $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$  (Tetrametil ortossilicato – TMOS) são irritantes para os olhos, mucosas e órgãos internos. Trabalhe na capela de exaustão e use luvas. Descarte todos os resíduos em um recipiente para solventes orgânicos.

#### 1. Hidrólise de TEOS Catalisada por Ácido

Coloque 15 mL de etanol absoluto em um erlenmeyer de 150 mL. Na capela, adicione 15 mL de TEOS e agite para homogeneizar. Lave **IMEDIATAMENTE** a proveta usada para medir o TEOS, usando três porções de etanol para a remoção total do TEOS antes de lavar com água.

Meça 19,0 mL de água deionizada e adicione 2 ou 3 gotas de  $\text{HCl}(\text{aq})$  concentrado. Adicione esta solução à solução de TEOS em etanol. Verifique se ocorre separação de fases. Teste o pH da fase aquosa usando um bastão de vidro e fita indicadora de pH. O pH deve estar por volta de 3. Ajuste o pH com gotas de  $\text{HCl}$ , caso necessário. Mantenha sob agitação magnética por no mínimo 60 minutos e verifique se ainda há separação de fases. Em caso

afirmativo, adicione mais uma ou duas gotas de HCl e mantenha a agitação. Continue até que as fases estejam completamente misturadas.

### **Formação do Gel e do Xerogel**

Coloque um pouco do sol catalisado por ácido em uma placa de Petri até um nível de aproximadamente 5 mm e deixe em local apropriado para evaporar até a formação do xerogel. Prepare três tubos de ensaio, numerados de 1 a 3 e preencha com o sol até uma altura de 3 a 4 cm. Adicione alguns cristais de azul de bromotimol ao tubo 1. Ao tubo 2, adicione alguns cristais de iodeto de potássio. Ao tubo 3, adicione alguns cristais de tiocianato de potássio. Coloque os três tubos em uma estufa aquecida a 60°C e deixe secar por uma semana para promover a formação do gel, seguida da formação do xerogel. O conteúdo da placa de Petri deverá evaporar lentamente à temperatura ambiente até a formação do xerogel.

Durante os próximos dias, vá algumas vezes ao laboratório para observar a evolução da secagem, tanto dos materiais dos tubos 1 a 3 quanto dos sóis que ficaram nas placas de Petri. Documente a evolução por meio de fotografias.

## **2. Hidrólise de TMOS Catalisada por Base**

Coloque 50 mL de água deionizada em um erlenmeyer e adicione 6 ou 7 gotas de  $\text{NH}_3(\text{aq})$  concentrado. NA CAPELA, sob agitação magnética, adicione 10 mL de TMOS. A hidrólise deve ser imediata. Lave **IMEDIATAMENTE** a pipeta usada para transferir o TEOS, usando três porções de etanol absoluto antes de lavar com água.

### **Formação do Gel e do Xerogel**

Coloque um pouco do sol catalisado por base em uma placa de Petri até um nível de aproximadamente 5 mm e deixe em local apropriado para evaporar até a formação do xerogel. Prepare três tubos de ensaio, numerados de 4 a 6 e preencha com o sol até uma altura de 3 a 4 cm. Adicione alguns cristais de azul de bromotimol ao tubo 4. Ao tubo 5, adicione alguns cristais de iodeto de potássio. Ao tubo 6, adicione alguns cristais de tiocianato de potássio. Coloque os três tubos em uma estufa aquecida a 60°C e deixe secar por uma semana para promover a formação do gel, seguida da formação do xerogel. O conteúdo da placa de Petri deverá evaporar lentamente à temperatura ambiente até a formação do xerogel.

Durante os próximos dias, vá algumas vezes ao laboratório para observar a evolução da secagem, tanto dos materiais dos tubos 4 a 6 quanto dos sóis que ficaram nas placas de Petri. Documente a evolução por meio de fotografias.

## **3. Testes com Indicadores (a serem realizados em aula posterior).**

**(Na capela)** Coloque um pouco do xerogel catalisado por ácido contendo azul de bromotimol (tubo 1) em um béquer. No mesmo béquer, coloque um frasco menor contendo  $\text{NH}_3(\text{aq})$  concentrado (uma fonte de vapores de  $\text{NH}_3$ ) e cubra o béquer maior com um vidro

de relógio ou filme plástico. Observe e anote. O que as observações lhe dizem sobre a porosidade do xerogel?

**(Na capela)** Coloque um pouco do xerogel catalisado por base contendo azul de bromotimol (tubo 4) em um béquer. No mesmo béquer, coloque um frasco menor contendo HCl(aq) concentrado (uma fonte de vapores de HCl) e cubra o béquer maior com um vidro de relógio ou filme plástico. Observe e anote. O que as observações lhe dizem sobre a porosidade do xerogel?

Adicione um pouco do produto contendo KI (tubos 2 e 5) a uma solução contendo íons  $\text{Ag}^+$  ou  $\text{Pb}^{2+}$ . Observe e interprete suas observações. Os xerogéis catalisados por ácido e base apresentam o mesmo comportamento?

Adicione um pouco do produto contendo KSCN (tubos 3 e 6) a uma solução contendo íons  $\text{Fe}^{3+}$  ou  $\text{Cu}^{2+}$ . Observe e interprete suas observações. Os xerogéis catalisados por ácido e base apresentam o mesmo comportamento?

#### 4. Questões

1. Calcule a razão molar entre TEOS e  $\text{H}_2\text{O}$  usado na síntese com catálise ácida. A densidade de TEOS é  $0,934 \text{ g.mL}^{-1}$ .
2. Calcule a razão entre TMOS e  $\text{H}_2\text{O}$  usado na síntese com catálise básica. A densidade de TMOS é  $1,033 \text{ g.mL}^{-1}$ .
3. Qual é a razão de alcóxido (TEOS e TMOS) para  $\text{H}_2\text{O}$  necessária para a hidrólise completa a  $\text{Si}(\text{OH})_4$ ?
4. Você observou alguma alteração do volume inicial quando ocorreu a formação do sol? E do sol para o gel? E para o xerogel? Por que isso ocorre?
5. O que você pode dizer sobre a porosidade dos xerogéis?

#### 6. Referências

1. A. B. Ellis, M. J. Geselbracht, B. J. Johnson, G. C. Lisensky, W. R. Robinson, "Teaching General Chemistry: A Materials Science Companion", American Chemical Society, 1993, pp. 463-472
2. L. L. Hench, J. K. West, "The Sol-Gel Process", *Chem. Rev.* **90** (1990), 33-72.
3. J. Livage, C. Sanchez, "Sol-Gel Chemistry", *J. Non-Cryst. Solids*, **145** (1992), 11-12