

Luiza N. H. Arakaki e Claudio Airoldi

Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas - CP 6154 - 13083-970 - Campinas - SP

Recebido em 10/11/97; aceito em 29/6/98

**THE CONSIDERABLE ROLE OF SILYLANT AGENT IN POLYMER SURFACE MODIFICATION.** The applicability of the silylant agents of the general formula  $Y_3Si-R-X$ , depends on the reactivity of Y group (halide or alcoxide) attached to silicon and the organic function X (halide, amine, thiol, cyanide, etc) in the extreme position of the chain. Both groups are linked together by an organic chain R, containing usually three methylene groups. A series of these agents can be covalently bonded to an inorganic matrix, since the available OH groups are distributed on the surface, making silica gel the most common support. However, other inorganic oxides, zeolites, lamellar inorganic phosphates and chrysotile can also have these agents anchored. Some illustrations are presented for immobilized surface in the use as extractors of cations from dilute aqueous or non-aqueous solutions, catalysts agents, ionic exchanged materials, support for enzyme immobilization, chromatographic applications, use in some industrial features and in many other areas. The evolution of this exciting research field to produce new materials, for many technological applications, is strongly dependent on the development of a sensible systematic process for the synthesis of a series of new specific silylant agents.

**Keywords:** silylant agent; immobilization; silica gel; inorganic support.

## INTRODUÇÃO

Um dos grandes desafios que despertou enorme interesse em pesquisadores em Química nesta última metade deste século, foi sem dúvida a possibilidade de modificar a superfície de um polímero aparentemente inerte, através de reações simples ou complexas, no sentido de tirar proveito das propriedades físicas e químicas destes materiais resultantes e conseqüentemente, torná-los úteis em várias aplicações tecnológicas. Dentre os materiais de características poliméricas orgânicas, podem-se destacar: poliéster, poliamina, uretana, celulose, dextrana, agarose, etc e os materiais inorgânicos como a sílica, zeólito, vidro, argila, silicato, hidroxiapatita, uma variedade de óxidos metálicos, etc. As primeiras modificações de superfícies desses materiais começaram timidamente, quase sempre em academias, visando aplicações, mas com o intuito de aproveitar os novos compostos para fins catalíticos<sup>1</sup>.

O que se pretende em modificações de polímeros, denominados também de suportes, é que o agente desejado tenha uma efetiva ligação na superfície, de tal maneira que, se este suporte esteja envolvido em uma seqüência de reações, após atingir a etapa final nesta seqüência a estrutura polimérica do material deve permanecer inalterada. Portanto, cuidados especiais devem ser tomados na escolha dos suportes para que se efetue a imobilização. Na maioria das vezes, os métodos utilizados são uma combinação de um ou mais modos de ligação, visando a fixação do substrato na superfície, os quais basicamente podem ser descritos como: a) ligação covalente; b) adsorção; c) policondensação e d) revestimento do suporte<sup>2</sup>. Claro que em muitos casos, podem envolver mais de um tipo de reação no processo de imobilização e de maneira simultânea. Por exemplo, durante uma reação do tipo covalente podem ocorrer algumas policondensações ou mesmo adsorção de alguns substratos na superfície do suporte.

No presente caso, o enfoque será direcionado à imobilização de um agente sililante, que deve ter certas características bem definidas e as superfícies receptoras aqui consideradas estarão limitadas aos suportes inorgânicos sintéticos ou naturais. No decorrer de uma série de reações, o agente sililante é

imobilizado na superfície do suporte. O termo sililação refere-se à fixação no suporte de um composto triorganosilil, principalmente espécies como trimetilalcoxissilil em superfícies, obtendo assim compostos silanos organofuncionalizados<sup>3,4</sup>. Os silanos organofuncionalizantes mais utilizados são do tipo bifuncional:  $Y_3Si-R-X$ .

A aplicabilidade destes silanos bifuncionais é determinada pelas reatividades dos seus grupos X, estando esta função orgânica X no extremo da cadeia orgânica, em que R é normalmente formado por três grupos metileno, ligados ao átomo de silício. Por outro lado, Y pode ser um haleto (X) ou mesmo um grupo amina ( $NH_2$ ), porém mais comumente é encontrado como grupo alcóxido (RO). Esse último aspecto é relevante do ponto de vista prático, porque os silanos com tais grupos reagem facilmente com substratos hidroxilados. Como resultado dessa reatividade, forma-se uma ligação covalente entre as moléculas do silano e a superfície hidroxilada de um suporte, com conseqüente eliminação do correspondente álcool.

Outro aspecto importante está relacionado às duas extremidades da molécula de silano, que estando livres, podem sofrer modificações químicas, separadamente ou simultaneamente, dependendo das condições de reação. A reatividade do grupo trialcóxi e a natureza específica do grupo funcional X são determinantes na utilidade de certos silanos, que podem ser extensivamente variados, facilitando uma ampla aplicabilidade desses tipos de compostos. De um modo geral, após a imobilização no suporte, o novo material pode ser utilizado na extração de cátions metálicos de soluções aquosas ou não aquosas, catálise, trocadores iônicos, cromatografia, uso industrial, entre outros.

## MODIFICAÇÕES QUÍMICAS DA SUPERFÍCIE DE UM SUPORTE

Os suportes inorgânicos sintéticos ou naturais contêm dispersos por toda superfície uma elevada densidade de grupos silanóis -OH, como mostra a Figura 1, sensíveis ao efeito de reação que pode provocar o agente sililante. Desta forma, a sílica gel provinda de várias fontes sintéticas é uma das superfícies inorgâni-

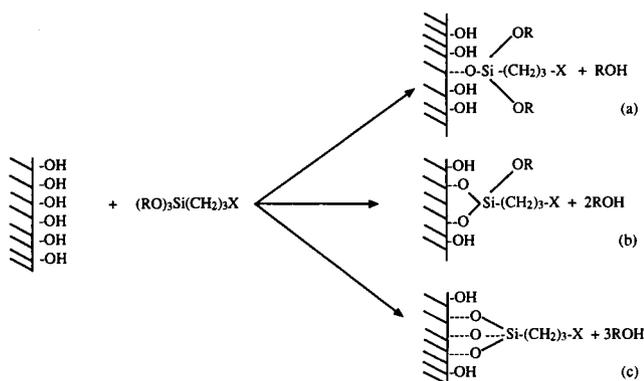


Figura 1. Diferentes formas de ancoramento dos organossilanos na superfície de um suporte contendo grupos silanóis: a) monodentado; b) bidentado e c) tridentado.

cas mais extensivamente estudada<sup>5,6</sup>. Fato este que impulsionou sobremaneira o notável avanço no campo da imobilização, superando facilmente os demais materiais inorgânicos.

Para um efetivo uso do agente, é necessário explorar as atividades que vêm sempre acompanhando o grupo ativo funcional X da molécula do organossilano. Durante o processo de imobilização, a nova superfície muda suas propriedades e a mesma tem a denominação de organofuncionalizada. Para que ocorra este processo é indispensável haver a ativação dos grupos silanóis, no sentido de facilitar a ligação aos grupos Y dos compostos organossilanos. A ativação consiste em eliminar as moléculas de água residuais, através de vácuo com aquecimento, que formam ligações de hidrogênio com os grupos silanóis da superfície<sup>5,6</sup>. O sucesso da reação em meio não aquoso, depende da disponibilidade dos grupos silanóis em formar covalentemente ligação com o agente sililante de maneira monodentada, bidentada ou tridentada<sup>7</sup>. No entanto, as formas mais comuns de ligação são do tipo mono e bidentadas, como mostra a Figura 1. A forma mais ilustrativa de ancoramento de um agente numa superfície de um suporte pode ser criteriosamente seguida através de duas rotas ou caminhos para fixar qualquer composto orgânico, o qual pode desempenhar propriedades variadas, como um catalisador metálico ou biológico ou outra espécie qualquer que possa atuar com uma propriedade em potencial<sup>2, 8-11</sup>, conforme mostra a Figura 2.

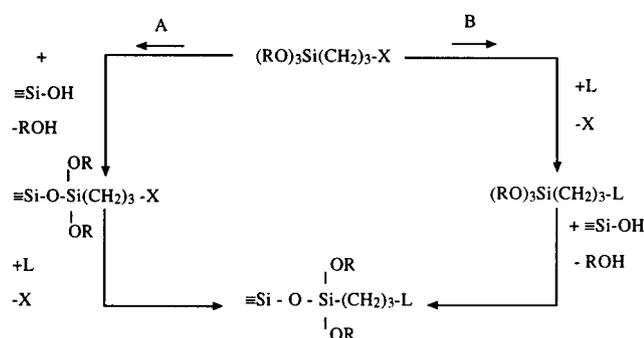


Figura 2. Rotas heterogênea A e homogênea B utilizadas para imobilizar um grupo organofuncional sobre a superfície da sílica.

De acordo com a rota A, o composto organossilano é ancorado à superfície de um suporte, que é depois modificado pelo substituinte nucleofílico, tirando-se proveito do substrato desejado. A rota B envolve o procedimento inverso, isto é, ocorre primeiramente a substituição na molécula desejada, seguido de ancoramento do silano modificado na superfície do suporte. A rota A é mais utilizada devido às facilidades operacionais,

apesar da rota B ser mais fácil e mais precisa no processo de caracterização, levando, inclusive em muitos casos, à fixação de maior densidade de agentes sililantes numa determinada área da matriz. Como se nota, a sílica é um dos materiais mais utilizados no processo de ancoramento, envolvendo uma enorme variedade de agentes sililantes que, despertando interesse, foram traduzidos em importantes revisões<sup>1, 3,8,12-16</sup>.

## APLICAÇÕES DOS AGENTES SILILANTES

Muitas são as possíveis aplicações das superfícies ancoradas com agentes sililantes, sendo amplamente utilizado os polímeros inorgânicos, em particular a sílica e mais recentemente, outros compostos inorgânicos naturais ou sintéticos. O emprego sistemático da imobilização avolumou-se nas três últimas décadas, principalmente em sílica, porque o suporte oferece distintas vantagens sobre os suportes orgânicos. Alguns aspectos merecem destaque: a) a imobilização em sílica conduz a uma grande variedade de agentes sililantes, permitindo a obtenção de uma miríade de grupos funcionais pendentes no arcabouço inorgânico; b) grupos funcionais são imobilizados na superfície do já existente suporte inorgânico, que difere do orgânico pelo fato de ter essa matriz alto teor de ligações cruzadas, o que pode requerer horas para atingir o equilíbrio; c) os suportes inorgânicos não sofrem inchamento em solventes orgânicos; d) oferece grande resistência a solventes orgânicos e e) uma importante propriedade está associada à alta estabilidade térmica<sup>17</sup>. Esse conjunto de propriedades são requisitos importantes para a ação específica de reagentes com finalidades analíticas. Assim, do ponto de vista da Química de coordenação, idealizam-se agentes com diversidade de funções tal que, as moléculas assim formadas, possam atuar com grande atividade no sentido de agir como quelante na retirada de cátions de um meio e de preferência com alta seletividade<sup>12,15</sup>. Desta forma, alguns usos mais marcantes desses tipos de agentes imobilizados serão apresentados em tópicos específicos desta publicação.

### a) Extração de metais

Para que os silanos tenham um alto teor de adsorção, faz-se necessário que contenham centros básicos nas cadeias pendentes ligadas às matrizes inorgânicas, onde o incremento de pares de elétrons, desemparelhados nas várias cadeias orgânicas, causam um aumento considerável na ação complexante dos cátions dispersos em um meio heterogêneo. Assim, foram explorados vários tipos de ligantes contendo centros básicos como oxigênio<sup>18-20</sup>, nitrogênio<sup>21-23</sup>, enxofre<sup>24-26</sup> e fósforo<sup>27-29</sup>. Por outro lado, um considerável número de moléculas ancoradas contém nitrogênio ou oxigênio e uma menor contribuição do enxofre ou a combinação de todos, resultando em complexos grupos, cujos centros podem coordenar cátions de maneira mono ou polidentada<sup>30-36</sup>. O crescente aumento desses grupos tornam mais efetivo o agente quelante nas retiradas de cátions metálicos de soluções mais variadas, desde água potável em baixíssima concentração da ordem de ng/ml<sup>37-39</sup>, na retirada de poliânions de soluções de cloreto de sódio<sup>40</sup>, na concentração de traços de cátions metálicos a partir de água do mar ou de efluentes e consequentes determinações<sup>9,10, 41-45</sup>.

Estudos no sentido de obter quelantes que pudessem apresentar grande potencialidade em adsorver cátions metálicos utilizaram substratos contendo uréia, metiluréia, 1,3-dimetiluréia<sup>9,10</sup>, diacetamida, N-(2-piridil)acetamina e acetilacetona<sup>18,19</sup>, os quais foram funcionalizados na superfície da sílica seguindo o esquema da Figura 2 e que devido às características das moléculas imobilizadas, complexam facilmente cátions em solução aquosa e não aquosa. Todas essas superfícies, acrescidas daquelas imobilizadas com grupos amino<sup>46</sup> ou tio<sup>26,47</sup>, acetilidrazina<sup>48</sup> e aminopiridinas<sup>49,50</sup>, tiveram determinadas as

grandezas termodinâmicas dos equilíbrios de extração de cátions na interface sólido/líquido.

O alcoossilano 3-trimetoxissililpropil-etilenodiamina foi imobilizado em sílica pelo processo sol-ge<sup>151,52</sup>, através da reação deste com tetraetoxissilano em meio ácido. Esse composto (1) sofreu novas reações com glutaraldeído e etilenodiamina, formando os compostos (2) e (3), respectivamente. Esse último, sofreu redução<sup>53,54</sup>, como ilustrada na Figura 3. Nota-se que este processo ocorre em sucessivas etapas, resultando num aumento de cadeia do agente sililante, com acréscimo de centros básicos para interagir com cátions metálicos, sendo ainda proposto o mecanismo de polimerização, que é induzido pela presença do dialdeído<sup>54</sup>. Este roteiro de síntese utilizou-se da capacidade de formação de base de Schiff -N=CH-, fato este que é explorado em preparações de outras superfícies, através do método de recobrimento da sílica gel, como exemplo, destacam-se o uso de ácidos formilsalicílico<sup>55</sup> e 5-formil-3-azilazosalicílico<sup>56</sup>. Com o objetivo de expandir a cadeia carbônica do agente sililante ancorada e incrementar funções dos grupos pendentes, dois procedimentos aparentemente opostos são usados: a) abertura do anel do agente (3-glicidoxipropil)trimetoxissilano na reação com derivados bis-benzimidazóis<sup>57</sup> e b) reação do agente 3-mercaptopropiltrimetoxissilano com etilenoimina ou sulfeto de etileno<sup>58</sup>. Em quaisquer casos, as novas superfícies modificadas possuem alta capacidade de extrair seletivamente cátions de uma mistura.

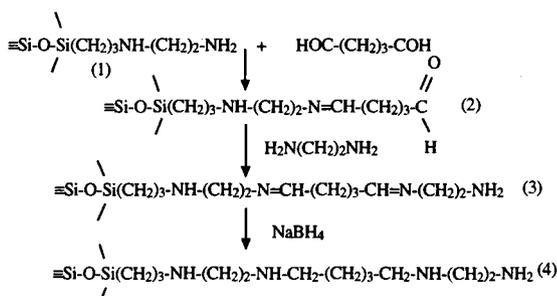


Figura 3. Representação do ancoramento e incremento da molécula na superfície da sílica obtida pelo processo sol-gel.

### b) Catálise

As primeiras publicações, envolvendo catalisadores suportados sobre óxidos inorgânicos surgiram na década de setenta. Estas tratavam da polimerização de dienos sob a ação de complexo pi-alil de cromo, zinco e níquel ancorados sobre sílica e alumina e polimerização de etileno por bistrifenilsilicromato fixado sobre a sílica e outros suportes<sup>59</sup>. Vale ressaltar que os catalisadores de metais de transição ancorados sobre sílica gel são considerados de última geração. Estes combinam a atividade e seletividade dos complexos metálicos homogêneos com a vantagem tecnológica dos catalisadores heterogêneos tradicionais<sup>1,3</sup>. Os catalisadores ancorados na superfície da sílica apresentam uma série de vantagens em relação aos seus análogos homogêneos<sup>1</sup> tais como: a) são facilmente separados no final da reação por simples filtração; b) são independentes de solvente, podendo-se otimizar a reação; c) os suportes como a sílica, alumina e zeólitos<sup>60</sup> são de baixo custo e o catalisador suportado pode ser usado em sucessivas operações e d) são termicamente estáveis a altas temperaturas e apresentam também alta estabilidade hidrolítica e à radiação<sup>1,44</sup>.

A preparação de catalisadores de metal de transição pode ser efetuada seguindo várias rotas, desde silanização, introdução do grupo ligante e o metal que pode ser ancorado de várias maneiras, conforme a Figura 4.

A sílica xerogel preparada pelo processo sol-gel tem sido

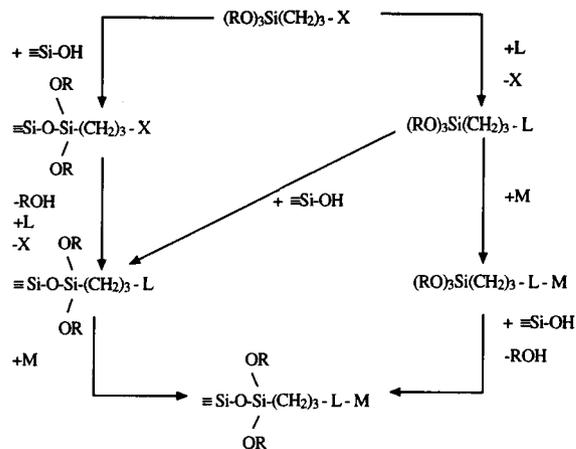


Figura 4. Imobilização do complexo de metal de transição M na superfície da sílica gel.

usada como suporte para catalisadores metálicos. Esta preparação é feita em condições amenas através da hidrólise e condensação de  $\text{Si}(\text{OR})_4$  em presença do trialcossilano desejado. Na funcionalização, obtém-se um material do tipo  $x\text{SiO}_2 \cdot \text{SiO}_{3/2} \cdot (\text{CH}_2)_n\text{-L}$ , em que é possível controlar a densidade do ligante ancorado na superfície da sílica. O novo material contendo o cátion pode ser usado para um determinado fim catalítico<sup>3,61</sup>. Assim, foi preparado um complexo de ródio, seguindo dois caminhos. Primeiro, o silano organometálico monomérico contendo enxofre reage com  $\text{RhCl}_3(\text{CH}_3\text{CN})_3$ , que é em seguida polimerizado. No caminho B, o organossilano é polimerizado para depois reagir com o composto de ródio, dando o mesmo complexo imobilizado na superfície da sílica, conforme mostra a Figura 5. Por outro lado, quando a sílica gel funcionalizada com etilenodiamina foi heterogeneizada com molibdênio, o novo material obtido mostrou-se ativo na epoxidação do cicloexeno<sup>62</sup>.

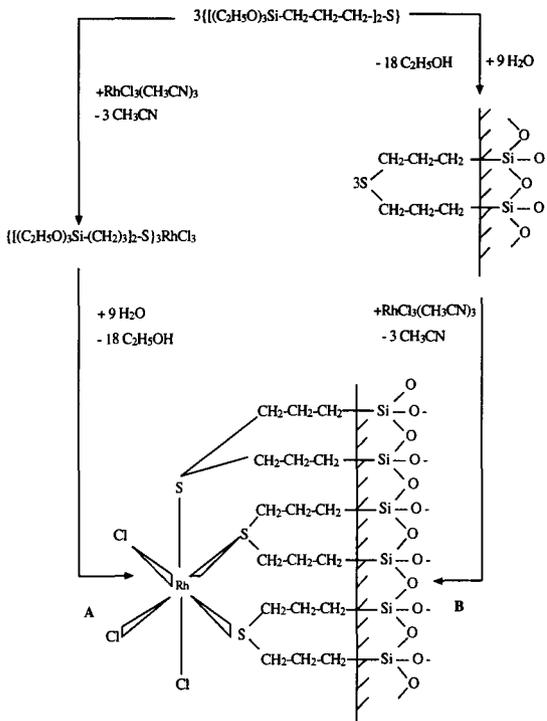


Figura 5. Síntese de um organossiloxano contendo complexo de ródio através das rotas A e B.

Os compostos organossilanos do tipo  $(RO)_3Si(CH_2)_3-X$ , em que  $R = CH_3, C_2H_5$  e  $X = Cl, NH_2$ , foram ligados covalentemente em zeólitos do tipo Y de diferentes composições de relação Si/Al, área superficial e volume de poro. O provável mecanismo de silanização, envolvendo grupo estrutural ácido, pode ser descrito de acordo com a Figura 6. A presença de uma rede de mesoporos secundários aumenta a eficiência do ancoramento em virtude da adicional superfície hidroxilada. Os zeólitos foram também funcionalizados com 2,3-butanodiona e 4-cloroanisol<sup>60</sup>.

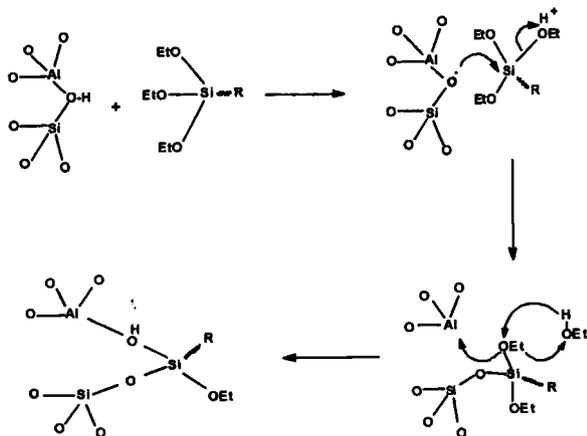


Figura 6. Proposta de mecanismo de um agente silante num zeólito.

### c) Trocadores de íons

Os trocadores de íons, quimicamente ancorados na sílica gel e outros suportes minerais, são produzidos em escala semi-industrial. As suas propriedades como alta estabilidade térmica, não inchamento e alta taxa de troca dão vantagens a estas matrizes sobre os análogos organopoliméricos<sup>44</sup>. Os organossilanos do tipo epoxi<sup>63</sup>, 3-aminopropiltrialcoxissilano<sup>64</sup>, 3-mercaptopropiltrialcoxissilano<sup>65</sup> e sua forma oxidada,<sup>25,66</sup> ancorados na superfície da sílica gel, são alguns exemplos de bons trocadores iônicos. As superfícies imobilizadas com agentes silantes clorados, quando tratadas com uma base terciária do tipo piridina ou derivados, conduzem a um trocador aniônico<sup>66</sup>, ao contrário dos derivados de ditiocarbamatos<sup>67</sup>.

Os trocadores iônicos mais eficientes podem ser obtidos através de policondensação de silanos bifuncionais. Estes tipos de materiais possuem alta concentração de grupo funcional, os quais estão ligados diretamente a matrizes via ligação carbonosilício, o que os torna resistentes à hidrólise. A maior vantagem é que esse tipo de trocador iônico é também estável à altas temperaturas, como exemplo, temos a policondensação do agente organofuncionalizado monomérico contendo a amina terciária. O silano amino funcionalizado é obtido a partir de uma reação estequiométrica, bem definida, entre 3-aminopropiltrialcoxissilano e amônia sob alta temperatura e pressão<sup>3</sup>.

Na presença de água o composto polimeriza, formando uma amina funcionalizada sólida, contendo estruturas de polissiloxanos, observado na Figura 7. Esta substância é um trocador iônico de base fraca, a qual pode ser quaternizada com a adição de clorometano, utilizado como um trocador iônico de base forte<sup>3</sup>.

Da mesma forma, pode-se obter trocador iônico de ácido forte, seguindo o mesmo princípio. O silano organofuncionalizado contendo enxofre é policondensado com subsequente quebra oxidativa da ligação entre átomos de enxofre na presença de peróxido de hidrogênio. Este composto mostra excepcionais propriedades, especialmente em relação à estabilidade térmica, acima de 300°C. Portanto, esse composto pode ser utilizado em reações que necessitem catalisadores ácidos, sólidos e que

atuem em elevadas temperaturas<sup>3</sup>. Um esquema desta preparação é mostrado na Figura 8.

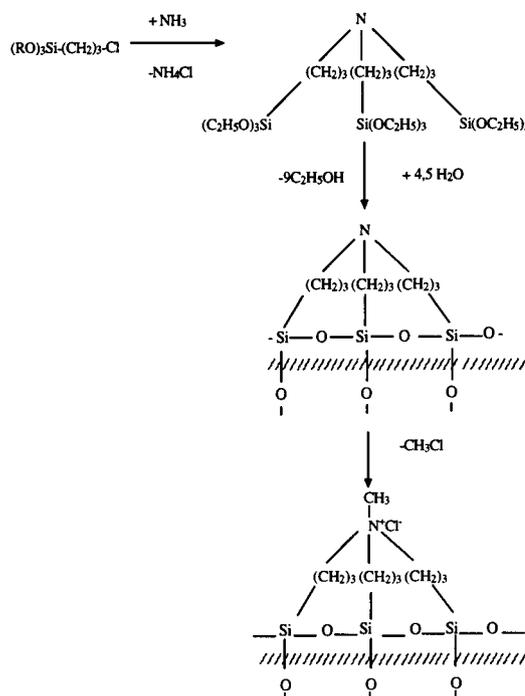


Figura 7. Síntese de um trocador iônico de bases fraca e forte.

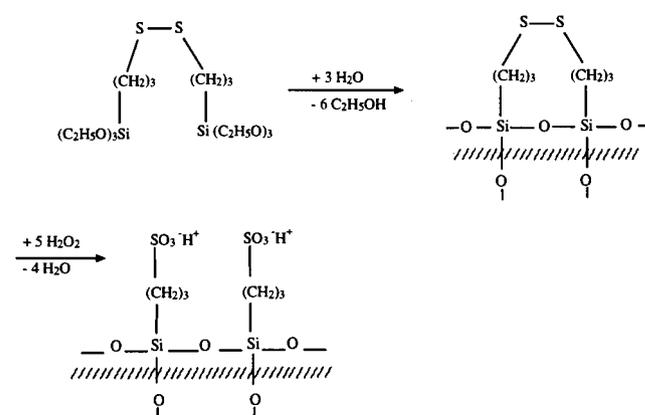


Figura 8. Roteiro de obtenção de trocador iônico de ácidos fraco e forte.

### d) Enzimas

As enzimas são catalisadores que executam uma determinada função de induzir, governar e melhorar os rendimentos de reações. No entanto, as maiores dificuldades no seu uso comercial estão relacionadas à instabilidade e dificuldade em obtê-las puras<sup>68</sup>. Com a finalidade de sanar esses problemas, muitas investigações foram desenvolvidas nesta área, com grande ênfase em imobilização, utilizando uma variedade de técnicas e empregando diversos tipos de suportes, como os orgânicos, gelatina fotográfica<sup>69</sup>, polímeros sulfonados<sup>70</sup>, derivados de celulose<sup>71</sup>, acrílico<sup>72</sup> ou inorgânicos como óxidos de ferro<sup>73</sup>, estanho<sup>74</sup>, sílica<sup>75-77</sup>, etc.

As vantagens de imobilizar enzimas em superfícies dos suportes inorgânicos, mais uma vez, estão voltadas à estabilidade operacional, do uso sucessivo, à habilidade em parar a reação rapidamente com remoção da enzima, à não contaminação do

meio reacional e a alta resistência ao ataque de microrganismos bacterianos, quando comparadas com polímeros orgânicos<sup>68,77</sup>.

Um novo método para imobilizar  $\alpha$ -amilase foi desenvolvido utilizando-se uma membrana híbrida, orgânica/inorgânica, com um grande potencial para aplicação em bioreatores. Neste processo, foi incorporada ao polissacarídeo quitosana, que pode agir como um estabilizador de enzima e dispersante, para homogeneizar a mistura inorgânica ( $\text{SiO}_2$ ) e o polímero orgânico. A fase orgânica foi obtida a partir de copolimerização de 3-trimetoxissililpropilmetacrilato (TMS) e metacrilato de metila e a fase inorgânica pelo processo sol-gel com tetraetoxissilano e TMS. Verificou-se que a enzima incorporada à membrana orgânica/inorgânica mostrou uma atividade estável por 30 dias, quando estocada à temperatura de 25°C em água<sup>78</sup>.

Recentemente, foram imobilizadas enzima do tipo glicose oxidase (GOD) nas superfícies da magnetita e sílica gel, sendo que na primeira a eficiência foi maior em todas as etapas de reação<sup>79</sup>. O 3-mercaptopropiltrimetoxissilano foi ancorado na superfície dos suportes, seguido de sucessivas modificações, primeiro com ácido poliacrílico e posterior imobilização da enzima GOD<sup>79</sup>, conforme mostra a Figura 9. Por outro lado uma série de agentes sililantes foram utilizados para o ancoramento de enzimas através do uso do processo sol-gel<sup>80</sup>.

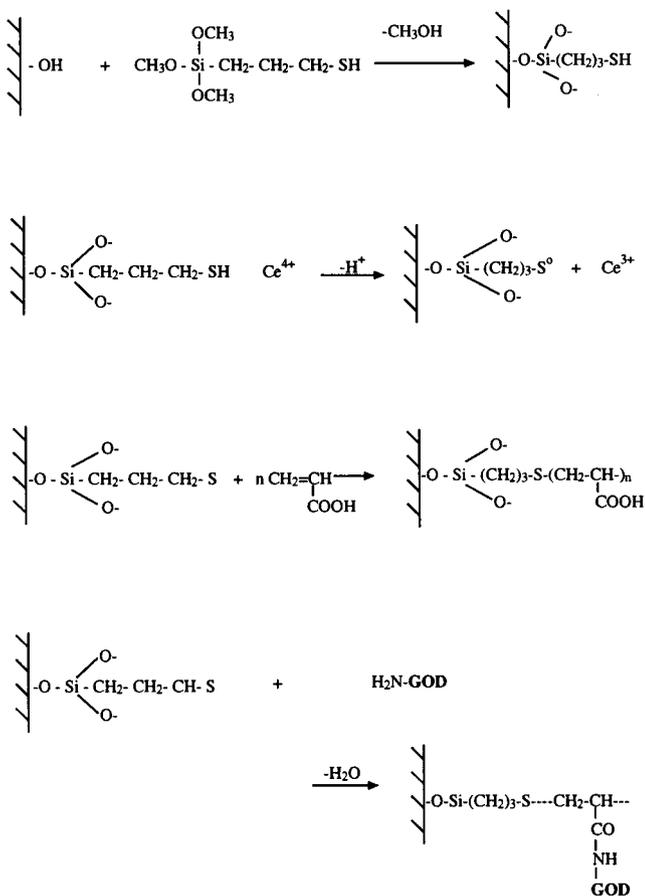


Figura 9. Imobilização da enzima glicose oxidase (GOD) na superfície da magnetita e sílica gel, previamente modificada com 3-mercaptotrimetoxipropilsilano e ácido poliacrílico.

### e) Aplicação em cromatografia

Os trialcóxiorganossilanos tornaram-se reagentes de alta importância como ferramentas para preparação de sílica gel modificadas, que são utilizadas em toda aplicação cromatográfica, envolvendo o uso da gasosa, líquida, líquida de alta eficiência,

líquida de fase reversa, troca iônica, etc<sup>81-86</sup>. No uso de fases estacionárias, formadas por sílicas imobilizadas com os mais diferentes ligantes presos à estrutura polimérica inorgânica da sílica, pode-se comparar os efeitos de separação de um conjunto de moléculas com a mesma fase contendo um cátion metálico complexado com os centros básicos. Em determinados casos, a formação de complexo pode permitir a esperada seletividade na separação. A fase com formação do complexo pode facilitar a separação, dependendo das estruturas das moléculas participantes, da temperatura, da polaridade do meio e podem ser utilizadas sílicas de tamanhos de partículas diversas e com porosidades controladas<sup>87-89</sup>.

Os estudos mais recentes e promissores estão voltados para a separação de enantiômeros, em que o grupo orgânico suportado mostra afinidade por esse tipo de molécula, a qual apresenta quiralidade<sup>90-93</sup>, e para esses fins utilizam-se silanos de cadeias longas. A aplicação de substituintes volumosos aumentam a durabilidade da coluna cromatográfica<sup>94</sup>. Os polissiloxanos mais utilizados são aqueles que apresentam grupo amino<sup>86</sup>. As propriedades essenciais da fase estacionária de uma coluna cromatográfica são: adsorção, estabilidade hidrolítica e térmica, não inchamento e uma rápida cinética de troca.

### f) Aplicação industrial

Dentre os vários agentes sililantes, os mais utilizados industrialmente são  $(\text{RO})_3\text{Si-CH=CH}_2$  e  $(\text{RO})_3\text{Si-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-X}$ , sendo  $\text{R} = \text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$  e  $\text{X} =$  grupo funcional. Em virtude desses compostos apresentarem grande reatividade através dos grupos OR, daí sua grande aplicação industrial, sendo já empregado desde 1949. As fibras de vidro tratadas com silanos mostram uma eficiência superior como material de reforço para as resinas orgânicas<sup>95</sup>. Em 1962, centenas de silanos organofuncionalizados, na maioria derivados de 3-cloropropiltrialcóxissilano (CPTS), foram testados em fibras de vidro para reforçar poliéster e epoxilaminados. O maior avanço neste campo deu-se no início de 1970, quando o derivado CPTS teve a sua aplicação aprovada como material de reforço em artigos de borracha, especialmente em pneus<sup>3,95</sup>, cuja reação básica pode ser vista na Figura 10.

O processo industrial para a manufatura da borracha utilizando agentes sililantes contendo enxofre é efetuado através de duas etapas. A primeira envolve a modificação da superfície da sílica com o composto organossilano, obtendo-se a sílica organofuncionalizada, conforme a Figura 10. A segunda etapa da reação, inicia-se a uma elevada temperatura entre 150 a 170°C, na presença de um acelerador e enxofre ( $\text{S}_8$ ). Nessas condições de reação, há rompimento das ligações entre os enxofres e os fragmentos são covalentemente ligados nas duplas ligações do elastômero, como representado na Figura 11.

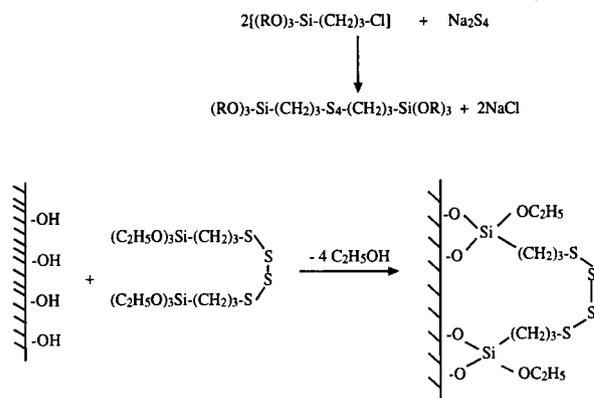


Figura 10. Imobilização do organossilano sulforado na superfície da sílica, para uso como reforço em artigos de borracha.

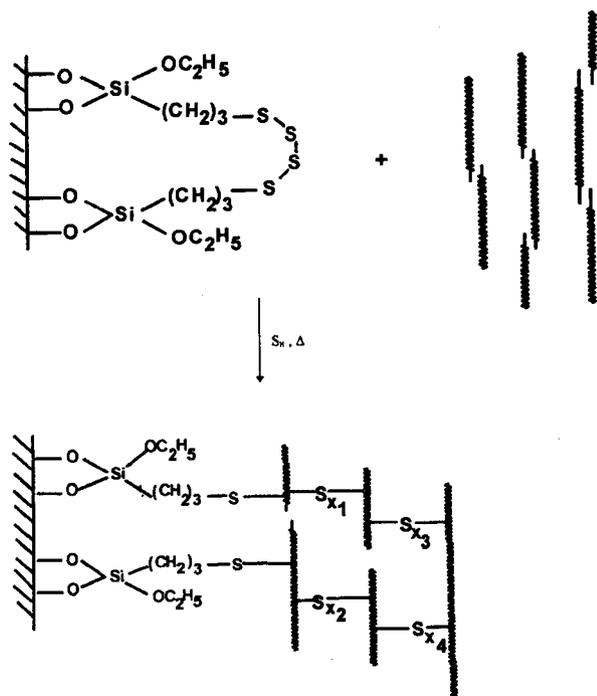


Figura 11. Formação de ligações cruzadas provocadas pelo enxofre com o organossilano imobilizado.

#### g) Utilização em diversas áreas

Outro aspecto interessante ligado aos agentes sililantes trata-se da sua utilização como método alternativo para a criação de poros<sup>96</sup> em materiais lamelares. A crisotila, além de lamelar, também tem características fibrosas, que através de reações de silanização possibilita a introdução do agente na superfície. A difração de raios X mostra um não afastamento de lamelas, quando foram covalentemente imobilizados os compostos MPTS, APTS e aminoetilaminopropiltrimetoxissilano, o que pode ser devido ao ajuste desses agentes nas galerias formadas pelo suporte. Na seqüência de reação, esses compostos aminados reagem com derivados aldeídicos para formar as correspondentes bases de Schiff<sup>97</sup>.

As moléculas de octa(aminoalquil)siloxano, que são sintetizadas através da hidrólise ácida do trietoxissilano, são também um bom material para a formação de poros em compostos lamelares. Duas metodologias são utilizadas para este fim. A primeira trata da intercalação do derivado de trimetoxissilano com posterior formação do siloxano in situ dentro do espaço interlamelar. Esta metodologia foi aplicada a fosfato de zircônio<sup>96,98-101</sup>, estanho<sup>96,100</sup> e titânio<sup>100</sup>. Outro método, utiliza o siloxano previamente preparado como intercalante do fosfato de estanho, zircônio e titânio<sup>99-101</sup>. O que se observa é que a interação desse tipo de molécula em  $\alpha$ -fosfato de titânio só é possível com a utilização do segundo método, uma vez que a estrutura do composto é destruída em presença do trimetoxissilano. A forma gama dos fosfatos de zircônio e estanho foram também testados, porém, sem sucesso. Por outro lado, as superfícies de substratos como sílica, ouro, mica ou vidro, quando ativadas adequadamente com reagentes químicos, propiciam condições para imobilizar covalentemente um agente sililante. Este agente imobilizado interage com a superfície exfoliada de fosfato de zircônio para formar camadas paralelas inorgânicas. Em seguida, um polícatão pode ligar-se à outra camada exfoliada, com o processo se repetindo em seqüência para formar filme de multicamadas. Este procedimento foi utilizado para caracterizar a proteína citocromo c<sup>102-105</sup>.

Através do processo sol-gel, pode-se imobilizar moléculas

biológicas em monolitos, visando a sua retenção de atividade nativa no gel. Assim, uma série de proteínas e enzimas tais como mioglobina, hemoglobina, glicose oxidase e oxalato oxidase, quando encapsuladas em monolitos, retêm a habilidade em detectar os analitos biológicos como oxigênio, dióxido de carbono, glicose e oxalato, respectivamente. Da mesma forma, anticorpos imobilizados permanecem ativos nestes mesmos tipos de monolitos. Assim, a procura de sensores químicos através do processo sol-gel estão em amplo desenvolvimento<sup>105</sup>. Em alguns casos, o que se procura é a confecção de sensores para a detecção simultânea de várias substâncias, o que terá um significativo efeito nas indústrias químicas, laboratórios clínicos, indústrias de alimentos e indústrias farmacêuticas.

A hidroxiapatita, que tem fórmula geral  $\text{Ca}_{10-x}(\text{HPO}_4)_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{OH})_{2-x}$ , reforçada com polímeros biodegradáveis, é desenvolvida para ser utilizada no campo de ortopedia e cirurgias maxilares, para a fixação de fraturas de ossos, sem que se precise uma nova cirurgia<sup>106,107</sup>. Neste sentido, a superfície da hidroxiapatita foi modificada com uma série de agentes sililantes, para que fosse otimizado no desempenho como enchimento em polímeros no local da cirurgia. Infelizmente, os compósitos formados perdem a atividade rapidamente na presença de solução fisiológica<sup>106</sup>. Outro aspecto destes compósitos referem-se às propriedades mecânicas e à resistência em água, sendo que a questão da biocompatibilidade desses novos materiais no organismo estão sendo vastamente investigados<sup>106</sup>.

#### CONSIDERAÇÕES FINAIS

Diversos são os métodos de sililação de superfícies inorgânicas e o desenvolvimento do campo está diretamente ligado à síntese de novos agentes sililantes, sendo que a variabilidade das novas superfícies obtidas visam sempre uma aplicabilidade, que inicialmente tem um enfoque acadêmico para seguir o caminho tecnológico. Todo o sistema de entendimento destes tipos de compostos podem ser baseados nos agentes sililantes do tipo bifuncional. A aplicabilidade desses agentes sililantes tais como 3-cloropropiltrialcoxissilanos e alguns dos seus derivados obtidos pelo deslocamento nucleofílico do cloro são produzidos em escala comercial há três décadas. Esses organossilanos são utilizados como agentes de acoplamento, principalmente para reforços de fibras de vidro, em selantes orgânicos contendo enchimento inorgânico<sup>107</sup>, para indústria de borracha, especialmente para reforçar artigos de borracha<sup>95</sup>, tais como pneus. Os silanos ainda são aplicados em material dental, uso em ortopedia, em mistura asfáltica, em adesivos, etc.

Uma aplicação desses compostos, que surge com enorme potencial e talvez seja o mais importante, é a modificação das superfícies dos suportes, principalmente os inorgânicos. O processo de imobilização pode ser direcionado para a obtenção de grupos quelantes nas superfícies desses suportes, no que se exige aprimoramentos nos métodos sintéticos para se obter diferentes compostos suportados. Estudos no sentido de aumentar o caráter quelante com sucessivas modificações de cada novo material obtido, podem abrir novas perspectivas a renovadas aplicações em campos ainda não explorados. Além do que, podem ser utilizados para dar maior eficiência em vários campos, tais como, em cromatografia, catálise, extração de metal, troca iônica, na fabricação de vacinas contra o vírus tipo 1 de imunodeficiência humana HIV<sup>108</sup>, que utiliza a alumina como suporte e também em certos reatores contendo enzimas. Essas modificações podem ser efetuadas obedecendo a Figura 2, sendo que novas perspectivas se abrem através do uso do processo sol-gel, o qual pode facilitar a policondensação dos organossilanos, que segundo os exemplos citados, apresentam maior eficiência nas aplicações em trocadores de íons, suporte para catalisores metálicos, extração de metais, utilização em sensores químicos, entre outros<sup>3, 53,54,61,102</sup>.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq pelas bolsas recebidas e a FAPESP pelo auxílio.

## REFERÊNCIAS

- Hartley, F. R.; Vezey P. N.; *Adv. Organometal. Chem.* **1977**, *15*, 189.
- Messing, R. A.; *Immobilized enzymes for industrial reactors*, Academic Press: New York 1975.
- Deschler, U.; Kleinschmit, P.; Panster, P.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 236.
- Birkofer, L.; Ritter, A.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1965**, *4*, 417.
- Iler, R. K.; *The chemistry of silica*, John Wiley & Sons: New York 1979.
- Van der Voort, P.; Vrancken, K. C.; Vansant E. F.; Riga, J.; *J. Chem. Soc.; Faraday Trans.* **1993**, *89*, 2509.
- Haan de J. W.; Van Der Bogaert H. M.; Ponjeé, P. P.; Van de Vem L. J. M.; *J. Colloid Interface Sci.* **1986**, *110*, 591.
- Lisichkin, G. V.; Kudryavtsev G. V.; Nesterenko, P. N.; *J. Anal. Chem. USSR* **1984**, *38*, 1288.
- Airoldi, C.; Santos, M. R. M. C.; *J. Mater. Chem.* **1994**, *4*, 1479.
- Santos, M. R. M. C.; Airoldi, C.; *J. Colloid Interface Sci.* **1996**, *183*, 416.
- Mingalyov, P. G.; Orishchenko, N. V.; Fadeev, a. Y.; *J. Chromatogr. A* **1997**, *777*, 249.
- Leyden, D. E.; Ed., *Silanes surfaces and interfaces*, Gordon and Breach Science: London 1986.
- Leyden, D. E.; Collins, W. T.; Eds.; *Chemically modified surfaces in science and industry*, Gordon and Breach Science: London 1988.
- Kudryavtsev, G. V.; Bernadyuk, S. Z.; Lisichkin, G. V.; *Rus. Chem. Rev.* **1989**, *58*, 406.
- Mottola, H. A.; Steimetz, J. R.; Eds., *Chemically modified surfaces*, Elsevier: New York 1992.
- Van Der Voort, P.; Vansant, E. F. J.; *Liq. Chrom. Rel. Technol.* **1996**, *19*, 2723.
- Lygin, V. I.; *Kinet. Catal.* **1994**, *35* 480.
- Alcantara, E. F. C.; Airoldi, C.; Nakamura, O.; Vargas, H.; Paixão, F.; *Polyhedron* **1992**, *13*, 1701.
- Airoldi, C.; Alcantara, E. F. C.; *J. Chem. Thermodynamics* **1995**, *27*, 623.
- Wasiak, W.; Rykowska, I.; *J. Chromatogr. A* **1996**, *723*, 313.
- Gonçalves, A. S.; Airoldi, C.; *Polyhedron* **1989**, *8*, 2901.
- Pyell, U.; Stork, G.; *Fresenius J. Anal. Chem.* **1992**, *343*, 576.
- Suzuki, T.; Tsunoda, K.; Akaiwa, H.; *Chem. Lett.* **1994**, 881.
- Cauzzi, D.; Predieri, G.; Tiripicchio, A.; *Inorg. Chim. Acta* **1994**, *221*, 183.
- Cestari, A. R.; Airoldi, C.; *J. Braz. Chem. Soc.* **1995**, *6*, 79.
- Vieira, E. F.S.; Simoni, J. A.; Airoldi, C.; *J. Mater. Chem.* **1997**, *7*, 2249.
- Booth, B. L.; Mu-guang, L.; McAuliffe, C. A.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1987**, 1415.
- Blumel, J.; *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 5050.
- Behringer, K. D.; Blumel, J.; *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1814.
- Seshadri, T.; Haupt, H. J.; *Fresenius J. Anal. Chem.* **1984**, *403*, 319.
- Dudler, V.; Lindoy, L. F.; Sallin, D.; Schlaepfer, C. W.; *Aust. J. Chem.* **1987**, *40*, 1557.
- Pyell, U.; Stork, G.; *Fresenius J. Anal. Chem.* **1992**, *342*, 376.
- Cauzzi, D.; Marzolini, G.; Predieri, G.; Tiricchio, A.; Costa, M.; Salviati, G.; Armigliato, A.; Basini, L.; Zanoni, R.; *J. Mater. Chem.* **1995**, *5*, 1375.
- Polonskaya, I. N.; Belyakova, L. A.; *Functional Mater.* **1995**, *2*, 40.
- Gros, C.; Rabiet, F.; Denat, F.; Brandes, S.; Chollet, H.; Guillard, R.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans* **1996**, 1209.
- Prokopowicz, M.; Lewandowska, K.; Skwierawska, A.; Przyjazny, A.; Biernat, J. F.; Namiesnik, J.; *Chromatographia* **1997**, *44*, 484.
- Leyden, D. E.; Luttrell, G. H.; Sloan, A. E.; De Angelis, N. J.; *Anal. Chim. Acta* **1976**, *84*, 97.
- Leyden, D. E.; Luttrell, G. H.; *Anal. Chem.* **1975**, *47*, 1612.
- Leyden, D. E.; Luttrell, G. H.; Patterson, T. A.; *Anal. Lett.* **1975**, *8*, 51.
- Leyden, D. E.; Steele, M. L.; Jablonski, B. B.; Somoano, R. B.; *Anal. Chim. Acta* **1978**, *100*, 545.
- Guedes da Mota, M. M.; Roemer, F. G.; Griepink, B.; *Z. Anal. Chem.* **1977**, 287, 19.
- Sturgeon, R. E.; Berman, S. S.; Willie, N. N. W.; Desaulmiers, J. A.; *Anal. Chem.* **1981**, *53*, 2337.
- Watanabe, H.; Gato, K.; Taguchi, S.; McLaren, J. W.; Berman, S. S.; Russel, D. S.; *Anal. Chem.* **1981**, *53*, 738.
- Lisichkin, G. V.; *Mendeleev Chem. J.* **1989**, *34*, 1.
- Iamamoto, M. S.; Gushikem, Y.; *Analyst* **1989**, *114*, 983
- Airoldi, C.; Gushikem, Y.; Espinola, J. G. P.; *Colloids Surf.* **1986**, *17*, 317.
- Capka, M.; Czakoova, M.; Hillerova, E.; Paetzold, E.; Oehme, G.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1995**, *104*, L123.
- Airoldi, C.; Alcantara, E. F. C.; *Colloids Surf.* **1989**, *39*, 291.
- Airoldi, C.; Gonçalves, A. S.; *Colloids Surf.* **1987**, *28*, 199.
- Gonçalves, A. S.; Airoldi, C.; *Polyhedron* **1989**, *8*, 2901.
- Brinker, C. J.; Scherer, G. W. *Sol-gel Science - The physics and chemistry of sol-gel processing*, Academic: New York 1990.
- Yang, J. J.; El-Nahhal, I. M.; Chuang, I. S.; Maciel, G. E.; *J. Non-Cryst. Solids* **1997**, *209*, 19.
- Cestari, A. R.; Bruns, R. E.; Airoldi, C.; *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* **1996**, *117*, 7.
- Cestari, A. R.; Airoldi, C.; *Langmuir* **1997**, *13*, 2681.
- Mahmoud, M. E.; Soliman, E. M.; *Talanta* **1997**, *44*, 15.
- Mahmoud, M. E.; Soliman, E. M.; *Talanta* **1997**, *44*, 1063.
- Hoorn, H. J.; Joode, P.; Dijkstra, D. J.; Driessen, W. L.; Kooijman, H.; Veldman, N.; Spek, A. L.; Rekiijk, J.; *J. Mater. Chem.* **1997**, *7*, 1747.
- Arakaki, L. N. H.; Airoldi, C.; resultados não publicados.
- Likholobov, V. A.; Lisitsyn, A. S.; *Mendeleev. Chem. J.* **1989**, *34*, 74.
- Cauvel, A.; Brunel, D.; Drenzo, F.; Moreau, P.; Fajula, F.; *Studies Surf. Sci. Catalysis* **1995**, *94*, 286.
- Kröcher, O.; Köppel, R. A.; Baiker, A.; *Chem. Commun.* **1996**, 1497.
- Cestari, A. R.; Barradas, E. F. M.; Airoldi, C.; Buffon, R.; *Braz. J. Chem. Eng.* **1998**, *15*, 146.
- Hoorn, H. J.; Joode, P.; Duessen, W. L.; Reedijk, J.; *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1996**, *115*, 191.
- Tong, A.; Akam, Y.; Tanaka, S.; *Anal. Chim. Acta* **1990**, *230*, 179.
- Ciolino, L. A.; Dorsey, J. G.; *J. Chromatogr. A* **1994**, *675*, 29.
- Gushikem, Y.; Moreira, W. C.; *Colloids Surf.* **1987**, *25*, 155.
- Espínola, J. G. P.; Freitas, J. M. P.; Oliveira, S. F.; Airoldi, C.; *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* **1994**, *87*, 33.
- Chaplin, M. F.; Bucke, C.; *Enzyme Technology*, Cambridge University Press: Cambridge, England 1990.
- Akbulut, U.; Sungur, S.; Pekyardimci, A.; *Macromol. Reports* **1991**, *A28*, 239.
- Ngo, T. T.; *Bio/Technology* **1986**, *4*, 134.

71. Dumitriu, S.; Popa, M.; Dumutriu, C. J.; *Macromol. Sci. - Chem.* **1987**, A24, 1135.
72. Maxim, S.; Flondor, A.; Bunia, I.; *J. Mol. Catal.* **1988**, 43, 259.
73. Garcia III, A.; Oh, S.; Engler, C. R.; *Biotechnol. Bioeng.* **1989**, 33, 321.
74. Tsuzuki, H.; Watanabe, T.; Okawa, y.; Yoshida, S.; Yano, S.; Koumoto, K.; Komiyama, M.; Nihei, Y.; *Chem. Lett.* **1988**, 1265.
75. Theohan, S.; Jadaud, P.; Wainer, I. W.; *Chromatographia* **1989**, 28, 551.
76. Stark, M.; Holmberg, K.; *Biotechnol. Bioeng.* **1989**, 34, 942.
77. Gaspers, P. B.; Robertson, C. R.; Gast, A. P.; *Langmuir* **1994**, 10, 2699.
78. Shimomura, M.; Kikuchi, H.; Matsumoto, H.; Yamauchi, T.; Miyuchi, S.; *Polymer J.* **1995**, 27, 973.
79. Cho, G.; Moon, S.; Lee, J. S.; *Chem. Lett.* **1997**, 577.
80. Essi, F. A. E.; Zuhri, A. Z. A.; Khalil, S. I. A.; Latif, M. S. A.; *Talanta* **1997**, 44, 2051.
81. Poole, C. F.; Poole, S. K.; *Anal. Chim. Acta* **1989**, 216, 109.
82. Crini, G.; Torri, G.; Lekchiri, Y.; Martel, B.; Janus, L.; Morcellet, M.; *Chromatographia* **1995**, 41, 424.
83. Shen, Y.; Lee, M. L.; *Chromatographia* **1995**, 41, 665.
84. Felix, G.; Cachau, C.; Thienpont, A.; Souldard, M. H.; *Chromatographia* **1996**, 42, 583.
85. Matsuoka, M.; Imato, N.; Maki, T.; Banno, K.; Sato, T.; *Chromatographia* **1996**, 43, 501.
86. Jinno, K.; Okumura, C.; Taniguchi, M.; chen, Y. L.; *Chromatographia* **1997**, 44, 613.
87. Wasiak, W.; Urbaniak, W.; *J. Chromatogr. A* **1997**, 757, 137.
88. Wasiak, W.; *Chromatographia* **1995**, 41, 107.
89. Silva, C. R.; Airoidi, C.; resultados não publicados.
90. Koppenhoefer, B.; Muhleck, U.; Lohmiller, K.; *Chromatographia* **1995**, 40, 718.
91. Van Overbeke, A.; Baeyens, W.; Oda, H.; Abdoul-Enein, H. Y.; *Chromatographia* **1996**, 43, 599.
92. Haginaka, J.; Takehira, H.; *J. Chromatogr. A* **1997**, 777, 241.
93. Machida, Y.; Nishi, H.; Nakamura, K.; Nakai, H.; Sato, T.; *J. Chromatogr. A* **1997**, 757, 73.
94. Scholten, A. B.; Claessens, H. A.; De Haan, J. W.; Cramers, C. A.; *J. Chromatogr. A* **1997**, 759, 37.
94. Thammathadanukul, V.; O'Haver, J. H.; Harwell, J. H.; Osuwan, S.; Na-Ranong, N.; Waddell, W. H.; *J. Appl. Polymer Sci.* **1996**, 59, 1741.
95. Jones, D. J.; Cassagneau, T.; Roziere, J.; *Multifuncional mesoporous inorganic solids*, Siqueira, C. A. C.; Hudson, M. J. Eds.; Kluwer Academic Publishers, Netherlands 1983.
96. Fonseca, M. G.; Airoidi, C.; trabalho em andamento.
97. Li, L.; Liu, X.; Ge, Y.; Li, L.; Klinowski, J.; *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 5910.
98. Cassagneau, T.; Jones, D. L.; Rozière, J.; *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 8678.
99. Sylvester, P.; Cahill, R.; Clearfield, A.; *Chem. Mater.* **1994**, 6, 1890.
100. Rozière, J.; Jones, D. J.; Cassagneau, T.; *J. Mater. Chem.* **1991**, 1, 1081.
101. Alberti, G.; Bein, T.; Eds. *Comprehensive supramolecular chemistry*, Pergamon: Oxford 1996.
102. Kumar, C. V.; Mclendon, G. L.; *Chem. Mater.* **1997**, 9, 863.
103. Kim, H. N.; Keller, S. W.; Mallouk, T. E.; *Chem. Mater.* **1997**, 9, 1414.
104. Ingersoll, C. M.; Bright, F. V.; *Chemtech*, **1997 janeiro**, 26.
105. Dupraz, A. M. P.; Wijin, J. R.; Meer, S. A. T.; de Groot, K.; *J. Biomed. Mater. Res.* **1996**, 30, 231.
106. Lee, R. R.; Ogiso, M.; Watanabe, A.; Ishihara, K.; *J. Biomed. Mater. Res.* **1997**, 38, 11.
107. Jang, J.; Kim, H. S.; *J. Appl. Polymer Sc.* **1996**, 60, 2297.
108. Frey, A.; Neutra, M. R.; Robey, F. A.; *Bioconjugate Chem.* **1997**, 8, 424.