

Artigo

A Sílica e suas Particularidades**Gomes, L. S.;*** Furtado, A. C. R.; Souza, M. C.*Rev. Virtual Quim.*, 2018, 10 (4), 1018-1038. Data de publicação na Web: 17 de agosto de 2018<http://rvq.sbq.org.br>**Silica and its Peculiarities**

Abstract: This paper aims to present a review on the main properties of silica (SiO_2), such as its water solubility, its structural aspects, as well as its application in industrial and laboratory scales and the use in chromatographic techniques as a stationary phase. Also shown are chemical modifications that may occur on the silica surface and the role of silylating agents in such situations.

Keywords: Silica; stationary phase, silylating agents.

Resumo

Este artigo tem como objetivo apresentar uma revisão sobre as principais propriedades da sílica (SiO_2), tais como, sua solubilidade em água, seus aspectos estruturais, bem como sua aplicação em escalas industrial e laboratorial e o uso em técnicas cromatográficas como fase estacionária. Também são apresentadas modificações químicas que podem ocorrer na superfície da sílica e o papel dos agentes sililantes nessas situações.

Palavras-chave: Sílica; fase estacionária; agentes sililantes.

* Universidade Federal Fluminense, Departamento de Química Orgânica, Outeiro de São João Batista s/n, CEP 24020-141, Centro, Niterói-RJ, Brasil.

✉ luanagomes@id.uff.br

DOI: [10.21577/1984-6835.20180072](https://doi.org/10.21577/1984-6835.20180072)

A Sílica e suas Particularidades

Luana da S. Gomes, Antonia Carlene R. Furtado; Marcos C. de Souza

Universidade Federal Fluminense, Departamento de Química Orgânica, Outeiro de São João Batista s/n, CEP 24020-141, Centro, Niterói-RJ, Brasil.

* luanagomes@id.uff.br

Recebido em 19 de fevereiro de 2018. Aceito para publicação em 9 de julho de 2018

1. Introdução
2. Ocorrência, dissolução e deposição da sílica
3. Tipos de Sílica
 - 3.1. Sílicas cristalinas naturais e sintéticas
 - 3.2. Sílicas amorfas naturais
 - 3.3. Sílicas amorfas sintéticas
4. Aplicação e modificação química da sílica
5. Conclusão

1. Introdução

A crosta terrestre é composta de 27,7% de silício. Nela, somente o átomo de oxigênio é mais abundante. O silício é um sólido duro, de cor cinza escuro, apresentando certo brilho metálico. Do latim, *silix* ou *silicis*, que quer dizer “pedra dura”, o silício só ocorre se combinado. O composto químico mais abundante na crosta terrestre combinado com o oxigênio é a sílica (SiO_2 - dióxido de silício); já com o oxigênio e outros elementos forma os chamados silicatos (como por exemplo, de alumínio, magnésio, cálcio, sódio, potássio ou ferro).¹

A “era” do silício teve seu início no século XVII e foi fundamental no desenvolvimento de materiais híbridos modernos. Na busca pela implementação de novas rotas sintéticas para

precursores de silício molecular e compostos de organossilício, em 1824, Jöns Jacob Berzelius desenvolveu duas reações que impulsionaram o desenvolvimento desse campo.²

A primeira reação aconteceu por acaso, como descrito em seu livro³ intitulado *Lehrbuch der Chemie*: ao aquecer o potássio em um recipiente de barro, ele observou que o silício elementar podia ser isolado através da reação entre o fluorossilicato de potássio (K_2SiF_6) e o potássio metálico. A partir do silício isolado Berzelius estabeleceu a síntese de haletos de silício, especialmente tetracloreto de silício (SiCl_4), um importante precursor para a polimerização inorgânica. A partir de suas experiências as primeiras sínteses de alcóxidos de silício apareceram sucessivamente.²

Jacques-Joseph Ebelmen, químico francês,

é considerado o “avô” da química sol-gel e foi responsável pela descoberta dos primeiros mecanismos de hidrólise inorgânica e policondensação, completamente desconhecidos para a época. Vale destacar também as contribuições do alemão Friedrich Wöhler em 1857 com a descoberta do SiH_4 (tetrahidreto de silício, ou silano, pela IUPAC), bem como as do francês Charles Friedel e do americano James Crafts com a formação de compostos caracterizados por uma ligação carbono-silício, abrindo assim espaço para o início da hibridação orgânica-inorgânica existente na química.²

A designação “sílica” é utilizada como uma conveniente abreviação para dióxido de silício, seja na forma cristalina, amorfa, e hidratada, ou na forma hidroxilada,⁴ também designada como “silanol”, “siloxanol” ou “silicol”. El Shafei⁵ atribui a elevada resistência térmica da sílica à interação entre os dois elétrons p desemparelhados nos orbitais $2p_y$ e $2p_z$ do oxigênio e o orbital d vazio do silício, resultando em ligações de caráter π , que sobrepostas adequadamente às ligações σ , produzem o aumento de energia de todas as ligações Si-O.⁵

A sílica apresenta-se em unidades tetraédricas (SiO_4), constituídas de 1 átomo de

silício rodeado por 4 átomos de oxigênio o que lhes dá uma carga total possível de -4.⁶

A coordenação tetraédrica é possível quando o valor da relação dos raios do cátion e do ânion varia de 0,225 a 0,414. Ou seja, a relação dos raios dita qual o número de ânions que podem ajustar-se em torno do cátion. Nesse caso, a sílica tem raio de 0,40 Å, o oxigênio de 1,40 Å e a razão entre os raios Si:O é de aproximadamente 0,29 Å, confirmando o seu tipo de coordenação.⁷

Essa estrutura permite a formação de uma rede cristalina tridimensional através do compartilhamento dos oxigênios com grupos vizinhos (Figura 1).⁵

A razão fundamental dessa capacidade que o tetraedro de $(\text{SiO}_4)^{4-}$ tem de se ligar a outros tetraedros de maneiras tão diferentes é o fato de que a valência eletrostática (medida da força da ligação que contribui para unir um determinado cátion a um ânion) entre o $(\text{SiO}_4)^{4-}$ e o oxigênio é = 1.⁸ Esse valor é exatamente a metade da força de ligação do íon oxigênio. Conseqüentemente, o tetraedro de silício pode ligar-se por meio de um oxigênio através de uma "ponte" a outro tetraedro, dando-se origem a uma grande variedade de estruturas.⁷

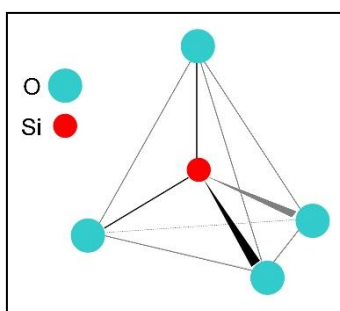


Figura 1. Unidade básica dos tetraedros de sílica (SiO_4)⁴⁻

2. Ocorrência, dissolução e deposição da sílica

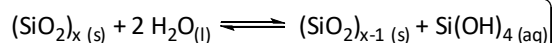
As principais formas de silício no solo são: silício solúvel (H_4SiO_4 ou $\text{Si}(\text{OH})_4$ – ácido monossilícico) e silício adsorvido ou

precipitado com formas de óxidos de ferro e alumínio, e também como minerais silicatados (a maior e mais importante classe de minerais constituintes das rochas).⁸

É fundamental para as plantas e para os demais seres vivos a interação entre a água e o solo, composto principalmente por sílica.

Além da parte nutricional, o silício absorvido pelas plantas é capaz de aumentar a resistência das mesmas, evitando o ataque de pragas e a proliferação de doenças.⁹ Nos solos o silício solúvel tem origem principalmente nos processos de intemperização de minerais primários e secundários. Tanto a solubilização

quanto a deposição da sílica em meio aquoso envolvem as reações de hidratação e desidratação catalisadas por íons OH⁻. A sílica, quando solubilizada, apresenta-se na forma monomérica⁵ do ácido silícico Si(OH)₄ (Esquema 1).



Esquema 1. Reação de solubilização da sílica

Sob condições normais a solubilidade da sílica na forma de quartzo é de 6,5 mg/L, podendo aumentar de acordo com a composição, estrutura e granulometria (< 10⁻⁴ cm) dos diferentes minerais silicáticos. Já a sílica amorfa, por exemplo, pode solubilizar-se em até 115 mg/L.¹⁰

Como principal reação de dissolução dos silicatos ocorre a hidrólise, que se inicia quando as superfícies de contato dos minerais silicáticos desequilibram-se em suas valências e permitem a aproximação das moléculas de água. Esta hidratação transforma o SiO₂ em H₄SiO₄ e, em pH acima de 9, também gera as formas SiO₃²⁻, Si(OH)₆²⁻ ou H₃SiO₃⁻. A solubilidade da sílica é constante na faixa de pH 2-9, onde o pH ideal para a precipitação da sílica como coloide é próximo de 4,5; e em pH 8 existe a tendência de ocorrer como molécula dispersa.¹¹

No entanto, o fator que mais influencia a solubilidade da sílica é o aumento de temperatura. Por exemplo, as elevadas concentrações encontradas nas águas subterrâneas geotermiais de gêiseres em Yellowstone/EUA (~ 690 mg/L), nas nascentes termais em Nevada/EUA (~ 490 mg/L) ou nos poços de Nesjavellir/Islandia (~ 320 mg/L), chegam a atingir temperaturas de até 300 °C.^{12,13}

3. Tipos de Sílica

A sílica existe sob a forma cristalina e amorfa. Em ambas, a unidade estrutural básica é o tetraedro de SiO₄ (tal como na Figura 1). Na sílica cristalina os átomos de oxigênio e silício são agrupados dentro de um padrão regular que abrange todo o cristal. Ou seja, cada cristal consiste em uma molécula gigante com uma fórmula estequiométrica média, SiO₂. Existem três formas principais de sílica cristalina: quartzo, cristobalita e tridimita. Além destas, dois tipos de sílicas cristalinas podem ser formados sinteticamente, são eles a coesita e a stishovita.¹²⁻¹⁷

Já a sílica amorfa é o resultado da ação de condições naturais ou artificiais sobre o dióxido de silício, formando sólidos genéricos sem ordenação espacial dos átomos. Além disso, as diversas formas de sílica amorfa não exibem o mesmo padrão de difração dos raios X, como acontece com as várias formas de sílica cristalizada. A sílica amorfa pode ser encontrada naturalmente, sob a forma de terras diatomáceas e sílicas biogênicas. Outras formas, tais como a sílica vítrea ou a sílica fundida (vidro), são produzidas através do tratamento das formas cristalinas de sílica, submetidas a temperaturas acima de 1723 °C e em seguida resfriadas rapidamente. Outros tipos como a sílica precipitada e a sílica gel são produzidas sinteticamente, como será mostrado a seguir.¹⁸

3.1. Sílicas cristalinas naturais e sintéticas

A sílica é única entre os compostos naturais e artificiais devido a uma grande variedade de modificações. Os ângulos de Si-O-Si não são rígidos, mas têm uma flexibilidade considerável devido à sua grande capacidade de sofrer alterações térmicas e à diferente orientação dos cinco orbitais 3d do silício, resultando na formação de ligações π para qualquer localização espacial dos átomos de oxigênio. Esta característica parece explicar o grande número de modificações polimórficas de sílica com diferentes tipos de empacotamento de tetraedros SiO_4 .^{19,20}

Dessa forma, Sosman²¹ classificou como *fase*, cada um dos estados físicos da sílica cristalina em função das sucessivas mudanças de temperatura.

O quartzo, a tridimita e a cristobalita apresentam cada qual um polimorfo de alta temperatura, designado convencionalmente

pela letra grega β (ou com a adjetivação *de alta*, significando alta temperatura) e outro de baixa temperatura designado pela letra α (e.g., quartzo α , ou quartzo de baixa; tridimita β ou tridimita de alta etc.). O processo de transformação que relaciona as fases de altas e baixas temperaturas β e α é denominado polimorfismo de deslocamento e corresponde tão somente à reorientação espacial das ligações químicas e às unidades tetraédricas. Não envolve rompimento de qualquer ligação química na estrutura cristalina original e, como consequência, emprega quantidades pequenas de energia, sendo muito facilmente reversível. A transformação polimórfica ocorre quase instantaneamente, e completamente, ou seja, em toda a estrutura, em temperaturas bem definidas denominadas temperaturas de inversão, típicas em cada caso.²²

O diagrama de fases da Figura 2 mostra as condições de temperatura e pressão nas quais os polimorfos de SiO_2 são estáveis.

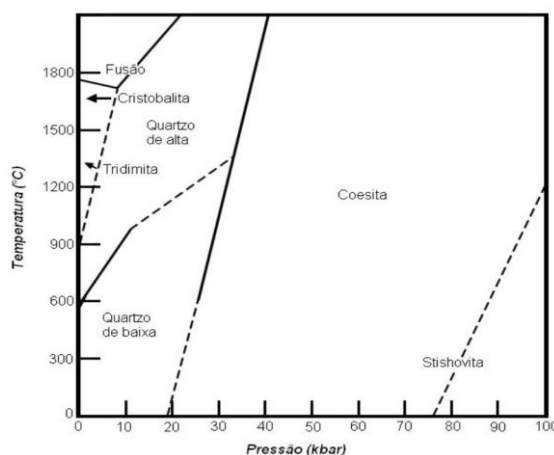


Figura 2. Diagrama de fases dos principais polimorfos cristalinos naturais de SiO_2 . (Adaptado da ref. 22)

O quartzo é bastante difundido na crosta terrestre, encontrando-se em veios ou bolsões de rochas sedimentares (arenitos, folhelhos e calcários), em diques pegmatíticos e em depósitos secundários originados destes. Apesar de muito disseminado, somente em algumas ocorrências se apresenta em sua forma mais nobre, qual seja; os blocos de cristal. Por se constituírem em grande parte

de blocos, as reservas brasileiras são consideradas as de melhor qualidade do mundo.²³

A tridimita é um polimorfo da sílica de alta temperatura. Assim, é comumente encontrada em rochas ígneas que foram arrefecidas rapidamente às temperaturas da superfície, impedindo sua transformação

lenta ao quartzo. Devido a isso, é encontrada principalmente em rochas vulcânicas siliciosas como riólitos.²⁴

A cristobalita β é estável a partir de 1470 °C, até fundir-se em 1713 °C. Pode coexistir de maneira metaestável com o quartzo e com a tridimita até 200-275 °C, temperatura em que é convertida para a cristobalita α , a qual, por sua vez, pode ocorrer metaestavelmente até a temperatura atmosférica.²⁵

As formas de SiO_2 localizadas nas zonas de alta pressão do diagrama de fases da Figura 2,

coesita e stishovita, não apresentam polimorfismo de deslocamento conhecido e têm sido encontradas principalmente em crateras de impacto de meteoritos.²² A coesita também ocorre como inclusões (ou incrustações) em diamantes e granadas de rochas de pressão muito alta.⁸

Na Figura 3 estão indicadas as principais fases da sílica, tais como são encontradas no meio ambiente.



Figura 3. Fases da sílica em sua forma cristalina - (A) Tridimita; (B) Quartzo; (C) Cristobalita. (Reprodução da ref. 107 com autorização. Copyright © 2005-2010 A.C. Akhavan)

A sílica vítrea é um material amorfo proveniente do derretimento da sílica que ao resfriar-se rapidamente adquire uma organização randômica do tetraedro.²⁶ Esse vidro especial feito de quartzo fundido é insumo essencial para indústrias de alta tecnologia, como a de informática e de painéis de energia solar, além de ser componente fundamental em equipamentos científicos, como espectrômetros e lâmpadas ultravioleta.²⁷

Outro exemplo de aplicação deve-se à transparência óptica da sílica vítrea, associada a sua resistência mecânica e às características dielétricas e refratárias, fazendo com que ela seja também o material de base para a fabricação de fibras ópticas.²⁸

3.2. Sílicas amorfas naturais

Sílica Biogênica

Toda sílica que é produzida em organismos vivos, tais como plantas (arroz, cana-de-açúcar, cactos, algas) e animais (exoesqueletos) denomina-se sílica biogênica (ou opala biogênica).⁶ Além disso, é caracterizada por apresentar estrutura tipo gel, construída a partir da agregação de partículas menores que 5 nm de diâmetro.²⁹

Para a formação da sílica biogênica, o Si é absorvido pelas raízes das plantas na forma de ácido monossilícico e ácido polissilícico, sendo transportado para as folhas quase na totalidade. Com a saída da água das plantas pela transpiração, o Si é depositado na parede externa das células da epiderme como sílica gel.³⁰

O aumento da resistência mecânica estrutural, o aumento da resistência contra fungos patogênicos e a melhoria da taxa fotossintética deve-se principalmente a bioacumulação de sílica pelas plantas superiores.³¹⁻³³

Terras Diatomáceas

A terra diatomácea é um pó inerte proveniente de algas diatomáceas fossilizadas de mais de 12.000 espécies diferentes, que possui a sílica como principal componente. É um material leve e de baixa massa específica aparente, cuja coloração varia do branco ao cinza escuro. A maioria das diatomáceas apresenta tamanho entre 4 e 500 μm .³⁴ A sílica presente tem a capacidade de desidratar os insetos, causando sua morte em um período variável de um a sete dias, dependendo da espécie.³⁵

O uso de terra diatomácea nas lavouras tem como principais vantagens, se utilizada na dosagem recomendada, não oferecer riscos à

saúde de quem consome os grãos ou de outros seres vivos que venham a ter contato com os grãos tratados com este produto. Adicionalmente, os grãos ficam livres de resíduos tóxicos e de contaminantes do meio ambiente. Por possuir ação inseticida altamente eficiente, a terra de diatomácea não compromete o controle de insetos ao longo do tempo. Este pó inerte é de fácil manuseio, não necessitando de equipamento específico quando aplicado.^{36,37}

Na Figura 4 podem-se observar algas diatomáceas através de imagens provenientes de microscópio eletrônico de varredura (MEV).

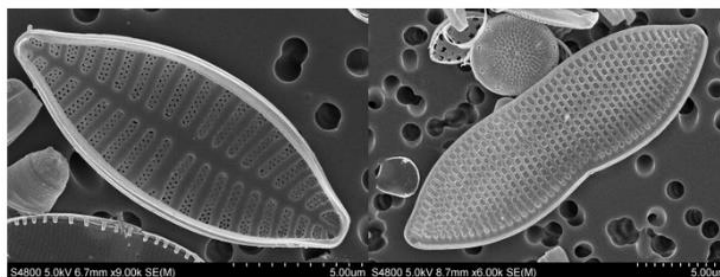


Figura 4. Imagens de MEV de uma amostra de água contendo algas diatomáceas diferentes. (Reprodução da ref. 108 com autorização. Copyright © 2016 Helena David)

3.3. Sílicas Amorfas Sintéticas

Sílica Pirogênica

A sílica pirogênica é produzida através da pirólise do tetracloreto de silício (SiCl_4), na presença de hidrogênio e oxigênio. Apresenta partículas extremamente finas e de formato esférico, tendo área superficial acima de 325 m^2/g .²⁸ Além disso, não são porosas, sendo empregadas em cromatografia e também na potencialização de propriedades reológicas (como a viscosidade) em formulação de tintas e cremes.³⁸

Ela apresenta pureza superior a 99,5% e teor de umidade abaixo de 0,8%. É utilizada como agente fortalecedor de compostos de silicone e polímeros orgânicos. Adicionando-

se à borracha, por exemplo, sua resistência mecânica ao alongamento e à ruptura aumenta, permitindo que este material possa ser alongado e deformado sem se quebrar, o que não ocorre com os polímeros sem aditivos.^{39,40}

Um importante uso desse tipo de sílica é como agente antiaglomerante para materiais em pó. A grande maioria dos pós possui baixa fluidez, o que ocasiona a formação de grumos e acaba por bloquear os equipamentos de produção. A adição de uma pequena quantidade de sílica ao pó melhora consideravelmente sua fluidez, tornando mais rápido seu transporte pelos equipamentos.⁴¹

Adicionalmente, a sílica pirogênica integra o grupo dos produtos ecologicamente corretos, que continuam ganhando espaço no mercado mundial. Possui vantagem extra se comparada a outros aditivos menos

amigáveis, por ser inofensiva à saúde. É inodora, insípida e quimicamente inerte, favorecendo muito sua utilização em várias categorias industriais. Sua adição a condimentos, aromatizantes, ervas e outros temperos evita a formação de grumos após a abertura das embalagens.⁴²

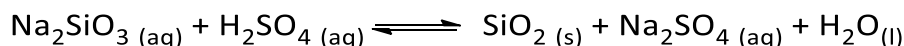
Sílica Precipitada

A sílica precipitada é um produto amorfo gerado por precipitação. É obtida a partir de um processo que inclui a mistura de areia com carbonato de sódio ou soda cáustica, formando silicato de sódio. O silicato de sódio é tratado com ácido sulfúrico, levando à

precipitação da sílica (Esquema 2). Por filtração eliminam-se os subprodutos. A sílica obtida é posteriormente lavada, secada e armazenada, sendo esse um estágio significativo na produção de sílicas de alto desempenho.^{43,44}

As condições de reação (velocidade de adição dos reagentes, concentração, agitação, temperatura e pH) determinam as propriedades da sílica precipitada, nomeadamente, a dimensão das partículas.^{45,46}

A sílica precipitada pode ser usada para adsorção de impurezas em líquidos e gases, como aglutinante em concretos e cerâmicas e também como agente anti-aglutinante no setor de alimentos.⁴⁷



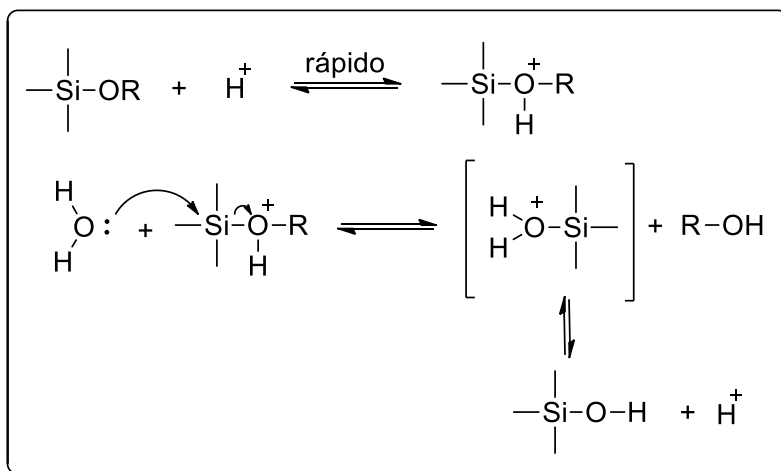
Esquema 2. Reação de obtenção de sílica precipitada

Sílica Gel

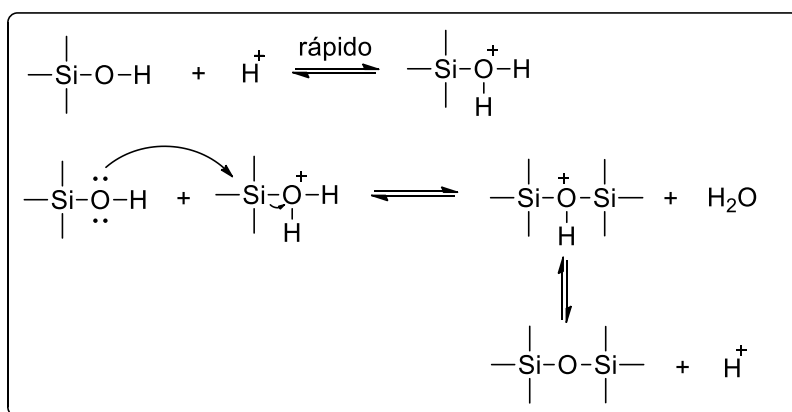
A sílica gel é um tipo amorfo de SiO₂ que apresenta estrutura muito porosa. É formada pela acidificação de soluções aquosas de silicato de sódio, o que gera um precipitado gelatinoso. O precipitado é lavado com água para eliminar eletrólitos e depois desidratado, seja por aquecimento ou por secagem por pulverização (consiste na passagem de uma corrente controlada de ar quente sobre o sólido para promover a evaporação dos solventes e a pulverização do material). Esse tipo de sílica encontra usos extensivos como dessecante, absorvente seletivo, suporte cromatográfico, substrato, catalisador e isolante (térmico e sonoro).⁴⁸⁻⁵⁰

A sílica gel pode absorver mais de 40% do seu próprio peso de água e, quando tingida com sais de cobalto, é conhecida como dessecante auto-indicador: anidro, azul; hidratado, rosa, podendo ser regenerado rapidamente por aquecimento. É quimicamente inerte, não tóxico e dimensionalmente estável. Encontra crescente aplicação na indústria alimentar como agente antiaglomerante no cacau, sucos de fruta em pó, açúcar e especiarias.^{48,51}

Em geral, a produção da sílica gel inclui quatro estágios: hidrólise, condensação, crescimento e agregação. Os Esquemas 3 e 4 apresentam a hidrólise e a condensação ácida da sílica.⁵²



Esquema 3. Mecanismo da hidrólise ácida da sílica



Esquema 4. Mecanismo de condensação ácida da sílica

O tamanho, a morfologia e a forma podem ser controlados pela cinética da reação, o uso de *templates* catiônicos, surfactantes não-iônicos, polímeros, eletrólitos, etc.⁵³

O Aerosil® é um dos principais tipos de sílica disponíveis no mercado, encontra-se, empregado em diferentes produtos comerciais em áreas de alta tecnologia, devido a sua elevada pureza (> 99% em massa de SiO₂).⁵⁴

4. Aplicação e modificação química da sílica

No sentido de produzir novos materiais com outras aplicações tecnológicas diversas, a

presença de grupos silanóis na superfície da sílica gel permite a modificação química.⁵⁵ Assim, a sílica gel desempenha um papel importante na função de suporte para uma grande gama de substâncias com extensa aplicabilidade prática.^{45,52} A modificação da sílica permite ainda a obtenção de compostos de maior versatilidade e com propriedades específicas relacionadas às espécies ligadas à sua superfície.⁵⁶

A sílica apresenta-se em unidades tetraédricas, com os grupos SiO₄ distribuídos aleatoriamente (Figura 5). Os grupos Si-O-Si estão no interior dos grãos de sílica gel, unidos por pontes de siloxanos; dispersos na superfície estão os grupos silanóis vicinais, Si-OH, e geminais, HO-Si-OH, os quais são sensíveis às reações que possibilitam as modificações químicas desta matriz.⁵⁷

O método mais comum de modificação da sílica gel com grupos orgânicos pendentes está baseado na reação dos grupos silanóis com agentes sililantes. Estes compostos

possuem estrutura geral $(RO)_3SiY$, onde Y é a cadeia carbônica contendo o grupo funcional desejado.⁵⁸

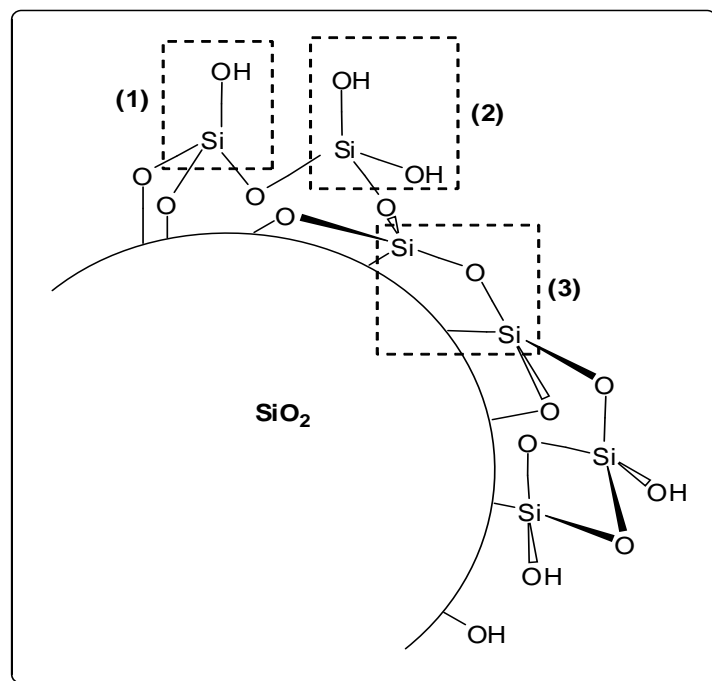


Figura 5. Esquema de estrutura da sílica gel. Destacados os grupos (1): Silanol vicinal; (2): Silanol geminal; (3): Siloxano

A preferência por grupos alcóxidos (RO) dá-se porque os silanos reagem mais facilmente com substratos hidroxilados. A formação de uma ligação covalente entre as moléculas do silano e a superfície hidroxilada do suporte com eliminação do álcool correspondente é, principalmente, uma consequência dessa reatividade. Para esse processo ocorrer é indispensável à ativação dos grupos silanóis, o que consiste na eliminação das moléculas de água da superfície da sílica gel através de aquecimento sob vácuo.⁵⁹⁻⁶²

De forma ilustrativa, a Figura 6 mostra o ancoramento de um agente sililante na superfície de um suporte contendo o grupo silanol, preparando a sílica gel para fixar

qualquer composto orgânico.

De acordo com a rota A, o agente sililante é ancorado à superfície de um suporte silanol $(\equiv Si-OH)$; o organosilano resultante é então modificado pelo substituinte nucleofílico desejado (Nu) . A rota B envolve o procedimento inverso, isto é, ocorre primeiramente a substituição no agente sililante com o nucleófilo (Nu) de escolha, seguido de ancoramento do organosilano modificado na superfície do suporte silanol. Por esses processos é possível realizar uma enorme variedade de combinações estruturais entre agentes sililantes e substratos para ancoramento na superfície da sílica gel.^{59,63-64}

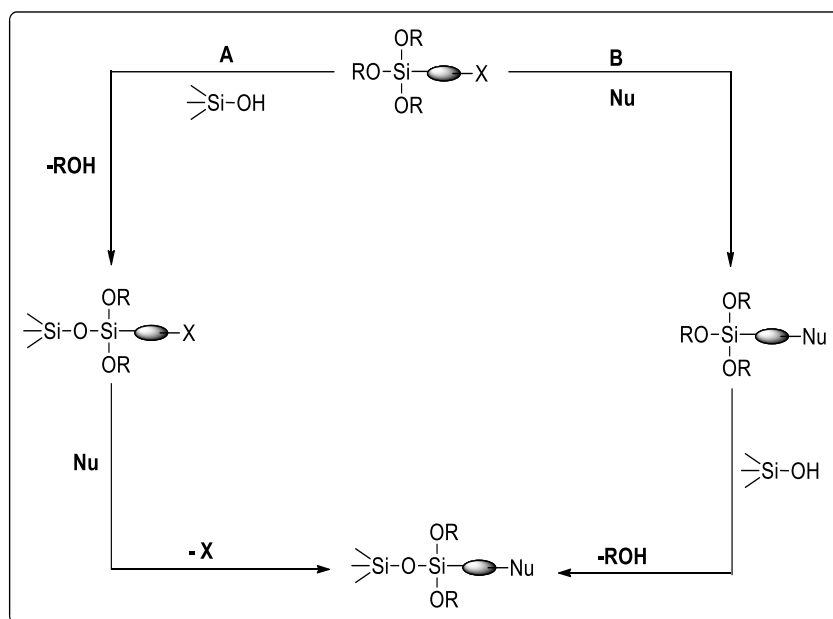


Figura 6. Rotas A e B utilizadas para imobilizar um grupo organofuncional sobre a superfície da sílica. (Adaptado da ref. 59)

Dentre as suas diversas aplicabilidades na modificação da superfície da sílica, pode-se destacar:

Utilização da sílica como fase estacionária em cromatografia

A cromatografia é um método físico-químico de separação. Está fundamentada na migração diferencial dos componentes de uma mistura, que ocorre devido a diferentes interações entre duas fases imiscíveis, a fase móvel e a fase estacionária. É uma técnica extremamente versátil e de grande aplicação devido a grande variedade de combinações entre fases móveis e estacionárias que são possíveis.^{65,66}

Em se tratando da fase móvel, são três os tipos de cromatografia: a cromatografia gasosa (CG), a cromatografia líquida (CL) e a cromatografia supercrítica (CSC), usando-se na última um vapor pressurizado, acima de sua temperatura crítica. A cromatografia líquida pode ser dividida em: cromatografia líquida clássica (CLC), na qual a fase móvel é arrastada através da coluna apenas pela força da gravidade, e a cromatografia líquida de alta

eficiência (CLAE), na qual se utilizam fases estacionárias de partículas menores, sendo necessário o uso de uma bomba de alta pressão para a eluição da fase móvel.^{67,68}

A CLAE (ou *HPLC: High Performance Liquid Chromatography*) é uma técnica de separação que em pouco mais de quarenta anos passou a ser um dos métodos analíticos mais utilizados para fins qualitativos e quantitativos. Dentre as principais razões para este crescimento estão à sua adaptabilidade para determinações quantitativas com boa sensibilidade, à possibilidade de separar espécies não voláteis e termicamente instáveis, com destaque para a indústria farmacêutica, bem como às suas aplicações em determinações ambientais e em muitos outros campos da ciência, como o da medicina.⁶⁹

A sílica é o material mais utilizado como suporte para a CLAE devido à sua alta estabilidade mecânica e térmica, rigidez e grande eficiência obtida nas separações cromatográficas. Na década de 1970, quando a CLAE começou a ser desenvolvida, a sílica utilizada apresentava forma irregular e tamanho de partícula de 40 μm . Por volta de 1980, foi substituída por partículas menores e

de morfologia esférica.⁷⁰ O próximo avanço foi o uso de partículas com diâmetros cada vez menores, sendo que as de 10 µm foram preferencialmente trocadas pelas de 5 e 3 µm. Atualmente já existem colunas recheadas com partículas porosas de 1,6 µm.^{71,72}

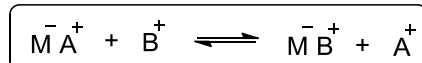
Mudanças significativas também ocorreram quanto à pureza das sílicas, principalmente no método de obtenção destes materiais porosos. A sílica, que antes era obtida diretamente do silicato de sódio, agora passa a ser preparada através do processo sol-gel, empregando o tetraetoxisilano como fonte de SiO₂. Com a utilização de solventes e agentes surfactantes apropriados, sílicas de diferentes tamanhos e porosidades são obtidas.⁷³ Hoje é possível adquirir sílicas altamente puras, livres de contaminantes como ferro e alumínio. A presença desses metais M³⁺ e outros, como contaminantes na matriz de sílica, aumenta consideravelmente a acidez dos grupos silanóis (Si-OH), dificultando a análise de compostos básicos em condições de fase reversa. Essas melhorias no suporte cromatográfico permitiram ganhos significativos na eficiência, estabilidade e reprodutibilidade das colunas.⁷⁴

Dessa forma, a sílica é o principal material utilizado em técnicas de separação e purificação de substâncias, por conta de sua maior disponibilidade comercial e das diversas modificações que podem ocorrer em sua superfície, aumentando sua eficiência e suas aplicações.

Capacidade de troca iônica

A troca iônica é um método de separação bastante utilizado para remoção de metais e íons em processos industriais ou de tratamento de água.^{75,76} Pode ser definida como uma troca reversível de íons entre a fase sólida (trocador iônico) e a fase líquida (solução aquosa). Dessa forma, para um trocador iônico M⁻A⁺, onde cátions A⁺ são os íons trocados em solução aquosa pelos

cátions B⁺, a troca iônica pode ser representada pela equação abaixo:



A equação representa uma reação de troca catiônica, onde M⁻ é o grupo funcional da matriz sólida. Os cátions A⁺ e B⁺ são chamados contra-íons e os íons presentes em solução tendo a mesma carga da matriz são chamados co-íons.⁷⁷ A separação das substâncias acontece devido à diferença de graus de interação das mesmas com o trocador iônico. Tais interações podem ser controladas pela força iônica, eluente, pH, etc.^{76,78}

O carvão ativado é considerado um trocador iônico natural sendo esta propriedade enriquecida pela ativação química. A superfície de carvão tem tanto cargas negativas (aniônicas) como cargas positivas (catiônicas) para atrair íons livres em solução ou suspensão. O tratamento de carvão com uma base incrementará a capacidade do carvão para a troca com ânions, e a acidificação das superfícies dá ao carvão um poder de trocador catiônico. A oxidação da superfície envolve a quimissorção da atmosfera de oxigênio do carvão e uma ampla reação das superfícies oxidadas que reagem quimicamente com outras substâncias que são oxidadas.⁷⁹

Dessa forma, em comparação com o carvão ativado, um dos materiais mais utilizados atualmente, a resina se iguala em eficiência. Grande parte disso é devido ao grande investimento em pesquisas e aperfeiçoamentos nas características químicas e físicas de novos materiais, visando maiores seletividades e melhorias das resistências química e mecânica.⁸⁰ Nesse sentido, os usos mais frequentes das resinas de troca iônica destinam-se ao tratamento de águas (de abastecimento ou residual), resíduos nucleares, na indústria alimentícia, indústria farmacêutica, agricultura e metalurgia.⁸¹

Nesta perspectiva, destaca-se o trabalho de Sousa et al.⁸², que teve como objetivo estudar a adsorção de cátions divalentes, tais como Cu, Ni e Co, em um híbrido orgânico-inorgânico de sílica gel, influenciado pelo pH e força iônica. A matriz utilizada, sílica gel, foi modificada com ácido tioglicólico (ATG), usando-se como agente sililante o 3-aminopropiltrimetoxissilano (APTS). A escolha deste sistema foi baseada nas seguintes

considerações: a molécula de ATG possui dois centros básicos: oxigênio e enxofre; pode ser facilmente imobilizada na superfície da sílica, previamente modificada com o agente sililante APTS; a imobilização do ATG, na sílica gel, foi investigada utilizando-se 3-cloropropiltrimetoxissilano, síntese direta e APTS. O composto final, SAPTG (Figura 7), possui três centros básicos: nitrogênio, oxigênio e enxofre em seu grupo pendente.

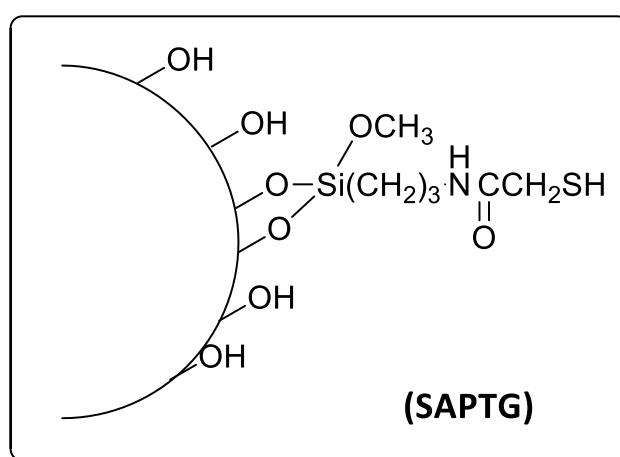


Figura 7. Matriz adsorvente SAPTG. (Adaptado da ref. 82)

Outro trabalho que merece destaque é o de Auler⁸³, que propõe uma nova fase estacionária utilizando a sílica como suporte para aplicação em cromatografia por troca iônica na separação de ânions. A preparação desse suporte cromatográfico envolveu a modificação da sílica com cloropropiltrimetoxissilano seguido pela reação com a piridina para produzir 0,5 mmol g⁻¹ de grupos propilpiridínio carregados positivamente sobre a superfície da sílica. Os valores de eficiência apresentados no trabalho e de outros parâmetros cromatográficos mostraram que a fase

estacionária denominada SilprPi (Figura 8) pode ser aplicada então à separação de íons orgânicos e inorgânicos.

Recentemente, Michel et al.⁸⁴ desenvolveu um material adsorvente seletivo para Cs, constituído por nanopartículas de ferrocianeto de potássio/cobre depositadas nos poros de grãos de sílica, destacando a funcionalização da sílica gel e a alta seletividade desses materiais para a captura de íons metálicos radioativos presentes em efluentes contaminados por descargas acidentais.

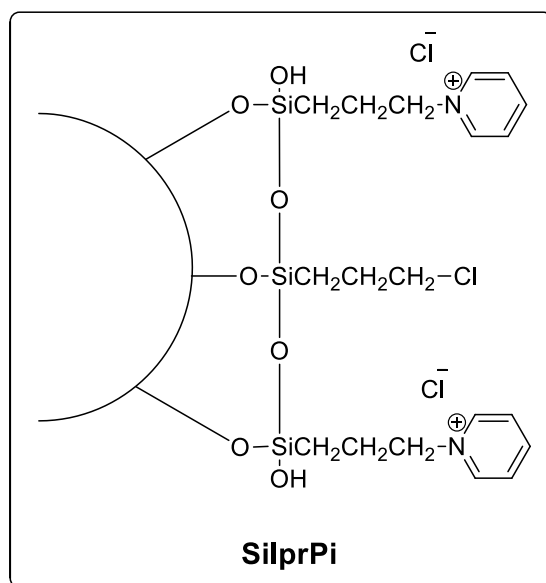


Figura 8. Esquema da nova fase estacionária SilprPi. (Adaptado da ref. 83)

Quelação

Agentes quelantes são moléculas responsáveis pela formação de um complexo de estrutura cíclica através da sua conjugação por ligações covalentes com íons metálicos.⁸⁵

O avanço dos aspectos sintéticos possibilitou a incorporação de uma variedade de moléculas na estrutura inorgânica polimérica da sílica, contendo diversos centros básicos em suas estruturas. Tais modificações estruturais possibilitaram condição de uso destas superfícies como agentes quelantes.⁸⁵

Como exemplo, Oliveira e Prado⁸⁶, propuseram uma nova rota sintética com grupos quelantes ligados à superfície da sílica mesoporosa hexagonal, sendo este material capaz de remover o pesticida 2,4-D (um dos mais usados na agricultura brasileira) da água. Em outro trabalho, também realizado por Prado⁵⁴ e em colaboração com outros autores, destaca-se a imobilização da molécula de etilenodiamina na superfície da sílica clorada para posterior obtenção de material quelante.

Já no trabalho de Ramasamy⁸⁷ destacam-se dois métodos de quelação utilizando-se sílica adsorvida com 1-(2-Piridilazo)-2-naftol

(PAN) e acetilacetona (Acac), para recuperação de elementos do tipo “terra raras” em águas residuais. O primeiro método envolve a seleção de um reagente apropriado para funcionalizar a superfície da sílica, como por exemplo, silano. Já no segundo, a preparação do quelante envolve a imersão de sílica gel em uma solução de agente quelante, seguida pela remoção de sobrenadante e evaporação do solvente em temperatura ambiente. Ambos os métodos foram comparados com e sem as modificações realizadas na sílica, comprovando que os quelantes sintetizados apresentaram melhor adsorção em vista dos reagentes testados sozinhos.

Chen et al.⁸⁸, desenvolveram uma nova fase estacionária (IDS-Sílica), utilizando ácido iminodisuccínico (IDS) como ligante, γ -glicidoxipropiltrimetoxissilano (γ -GLDP) como espaçador e sílica como matriz. O material além de apresentar capacidade de troca iônica com proteínas, também possui uma forte propriedade quelante para íons metálicos. Destacando a versatilidade da sílica como matriz e suas propriedades.

Sensores eletroquímicos

O princípio da atuação dos sensores eletroquímicos baseia-se em reações de oxidação e redução, transformando o efeito de interações eletroquímicas entre analito e eletrodo em sinais elétricos. Esses dispositivos têm sido amplamente explorados por apresentarem características interessantes, tais como: resposta rápida, possibilidade de portabilidade, operação contínua, sensibilidade, especificidade, reprodutibilidade e estabilidade elevadas.⁸⁹ Adicionalmente, ao tratar do parâmetro especificidade, determinada principalmente pela interação receptor/ligante, tornam-se prescindíveis etapas de preparação da amostra e separações cromatográficas, reduzindo o custo da análise.⁹⁰

Com o propósito de pré estabelecer e controlar a natureza físico-química da interface eletrodo-solução, como forma de alterar a reatividade e seletividade do eletrodo base, surgiram os Eletrodos Quimicamente Modificados (EQM).⁹¹ Desta forma, avanços tecnológicos nos EQM's encontram aplicações em diversas áreas, como em análises de interesse industrial, clínico e ambiental.⁹²

A sílica reúne propriedades muito atraentes do ponto de vista eletroquímico, uma vez que apresenta capacidade de adsorção, química ácido-base e estabilidade térmica, características que podem ser exploradas para a detecção de analitos eletroativos.⁹²

Caldas⁹³ propôs a modificação de uma superfície eletródica com uso de componentes híbridos de sílica. Nesse trabalho foram abordadas duas diferentes propostas. Na primeira foi utilizado material à base de silsesquioxano iônico para a preparação de eletrodo modificado de pasta de carbono para testes como sensores do pesticida metilparation. Os silsesquioxanos são siloxanos trifuncionalizados ($R-Si(OR')_3$) que têm sido aplicados em diferentes áreas devido a sua afinidade por matrizes inorgânicas.⁹⁴⁻⁹⁶ Já a segunda proposta foi a

imobilização da enzima Glicose Oxidase (GOx) em um eletrodo de carbono cerâmico funcionalizado com 3-aminopropiltrimetoxissilano e glutaraldeído. No material cerâmico o grafite é incorporado à rede da sílica pelo método sol-gel. Essa proposta teve como objetivo principal o desenvolvimento de um material que dispensasse o uso de eletrodos comerciais. Ambas as propostas apresentaram resultados satisfatórios frente à detecção do metilparation, bem como à imobilização da enzima GOx.

Em mais um caso de emprego dos silsesquioxanos o trabalho de Fujiwara et al.⁹⁷ faz referência ao uso de sílica funcionalizada para o preparo de sensores eletroquímicos, onde o íon hexacianoferrato $[Fe(CN)_6]^{4-}$ é imobilizado por uma reação de permuta iônica na superfície de SiO_2/Al_2O_3 revestida com uma película fina de propilpiridíniosilsesquioxano. Eles prepararam então um eletrodo de pasta de carbono com este material que mostrou respostas reprodutíveis para o estudo da oxidação eletroquímica da cisteína. Como resultado, o grupo obteve um material de grande estabilidade e que pode ser utilizado para várias aplicações eletroanalíticas.⁹⁸

Um trabalho recente e muito interessante produzido por Gupta et al.⁹⁹, destaca um sensor eletroquímico (ESS) para hidrazina (HZ) e nitrobenzeno (NB) desenvolvido a base de nanopartículas de ouro com microesferas de sílica mesoporosa (Au-MSM). Nesse trabalho destacam-se as propriedades da sílica mesoporosa como sua grande área de superfície, sua alta porosidade, um tamanho bem definido e seu grande volume de poros. Por conta desses materiais serem bastante propensos à modificação de sua superfície, os nanômetros de metal incorporados à sílica mostram propriedades eletroquímicas melhoradas com alta estabilidade e seletividade, o que os torna promissores para a catálise.

O material desenvolvido pelo grupo apresentou desempenho eletrocatalítico eficiente para a oxidação da HZ e redução do NB com baixos limites de detecção em solução neutra. O eletrodo proposto apresentou

então estabilidade, reprodutibilidade e tolerância de alta qualidade para interferentes na determinação de HZ e NB, demonstrando vantagens significativas a partir da combinação de MSM e Au NPs.⁹⁹

Catálise

A sílica tem características interessantes para uso em catálise heterogênea: (i) possui área superficial com grupos silanóis reativos; (ii) pode ser funcionalizada para gerar grupos básicos ou ácidos; (iii) é um material de baixo custo, uma vez que pode ser sintetizada a partir da areia; (iv) é relativamente simples de se sintetizar e (v) é possível formar compósitos magnéticos com magnetita, para facilitar os processos de separação final e para permitir a reutilização do catalisador heterogêneo, na linha industrial.¹⁰⁰

O trabalho proposto por Oliveira et al.¹⁰⁰ relata a preparação e testes químicos de sistemas catalíticos à base de sílica modificada com solução básica e óxidos de ferro. Tais compósitos foram sintetizados a partir de areia, material de fácil obtenção e custo acessível, e geraram catalisadores com propriedades magnéticas e sítios reativos com perspectivas particularmente promissoras para o desenvolvimento de novos catalisadores heterogêneos magnéticos para a síntese de ésteres de ácidos graxos.

Smart e colaboradores¹⁰¹ utilizaram uma solução de KI 15 % para modificar a superfície da sílica mesoporosa e gerar sítios básicos. Já Macedo⁹⁹ promoveu a formação de sítios ácidos na superfície da sílica sintetizada a partir de areia com a adição de ácido sulfúrico 10 mol.L⁻¹.

Trabalhos na literatura descrevem a modificação da superfície de silicatos para produção de catalisadores utilizados em reações de produção de biodiesel.¹⁰²

O biodiesel é normalmente produzido a partir da reação de transesterificação de triglicerídeos na presença de um catalisador básico em meio homogêneo.¹⁰³ O uso da

catálise homogênea na produção de biodiesel apresenta como desvantagens a impossibilidade de reutilização do catalisador e a elevada geração de efluentes e resíduos. O emprego de catalisadores heterogêneos para produção de biodiesel é uma alternativa viável, já que são facilmente separados do produto. Como resultado, o biodiesel não conterà resíduo do catalisador, o que possibilita seu reaproveitamento, além de ser ambientalmente correto por não haver necessidade de tratamento com água ou ácido após a separação do catalisador.¹⁰⁴

Nesse contexto, a sílica e a alumina são os principais suportes inorgânicos utilizados na catálise heterogênea. O suporte inorgânico é um aspecto importante a ser considerado no processo de preparação de um catalisador heterogêneo. Além das características físicas, como porosidade e rigidez estrutural, o suporte também pode contribuir para a estabilização e prevenção de sinterização das espécies cataliticamente ativas, que se encontram dispersas em sua superfície. As sílicas também têm sido usadas na sua forma modificada. Assim, a modificação química da superfície pode ser feita com outros óxidos inorgânicos, ou então, com grupos orgânicos quelantes que podem imobilizar um catalisador metálico na forma de um complexo.¹⁰⁵

Balbino¹⁰⁶ propôs em um de seus trabalhos um novo catalisador a partir do ancoramento do grupo diciclohexilguanidina em sílica mesoporosa, que posteriormente foi empregado na transesterificação de óleo de soja com metanol para a produção de biodiesel. Com o mesmo intuito, Saboya¹⁰² fez um estudo sobre a aplicação da sílica mesoporosa SBA-15 modificada com lantânio. Esse tipo de sílica é normalmente sintetizado em meio ácido e com o uso de surfactantes catiônicos, oligoméricos não-iônicos ou copolímeros. Vem recebendo grande atenção da comunidade científica por apresentar estrutura mesoporosa com ordenação hexagonal unidirecional, interligada por microporos. Além disso, a sílica SBA-15 possui grande estabilidade térmica e hidrotérmica. O

lantânio foi escolhido por ser capaz de aumentar a estabilidade do material, bem como suas características ácidas. Como resultado, obteve-se um catalisador com bom potencial para a produção de ésteres etílicos a partir de reações de esterificação.

5. Conclusão

Foram abordadas distintas formas de como a sílica pode ser encontrada na natureza. Além de ser a matéria prima principal para a produção do vidro, a sílica possui aplicações em diferentes áreas da indústria química e no tratamento de águas como agente sequestrante de metais. Destaca-se, no entanto, seu mais amplo emprego como fase estacionária em processos cromatográficos, graças às diferentes possibilidades de organofuncionalização do grupo silanol.

Fala-se pouco da sílica atualmente. Contudo, pode-se perceber que a sílica continua sendo um dos materiais mais versáteis, tanto do ponto de vista científico, quanto às suas aplicações práticas.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro (FAPERJ) pelo apoio à pesquisa e pelo auxílio financeiro.

Referências Bibliográficas

- ¹ Peixoto, E. M. A. Elemento Químico – Silício. *Química Nova na Escola* **2001**, *14*, 1. [[Link](#)]
- ² Faustini, M.; Nicole, L.; Ruiz-Hitzky, E.; Sanchez, C. History of Organic–Inorganic Hybrid Materials: Prehistory, Art, Science, and Advanced Applications. *Advanced Functional Materials* **2018**, *28*, 1. [[CrossRef](#)]

³ Berzelius, J. J. *Lehrbuch der Chemie*, 3a. ed., Dresden Leipzig: Germany, 1845.

⁴ Schleier, R.; Galitesi, C. R. L.; Ferreira, E. C. M. Silício e cálcio – uma abordagem antroposófica. *Arte Médica Ampliada* **2014**, *34*, 103. [[Link](#)]

⁵ Papirer, E. *Adsorption on Silica Surfaces*, 1a. ed., Marcell Dekker: New York, 2000.

⁶ Chaves, M. R. M.; Dockal, E. R.; Souza, R. C.; Büchler, P. M. Biogenic modified silica as a sorbent of cadmium ions: preparation and characterization. *Environmental Technology* **2009**, *30*, 663. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]

⁷ Machado, C. T. T.; Araújo, A. P. *Nutrição Mineral de Plantas*, 1a. ed., UFLA/FAEPE: Lavras, 2006.

⁸ Dutrow, B.; Klein, C. *Manual de Ciências dos Minerais*, 23a. ed., Bookman: Porto Alegre, 2012.

⁹ Arruda, D. P. *Dissertação de Mestrado*, Universidade Estadual Paulista, 2009. [[Link](#)]

¹⁰ Buck, G. B.; Korndörfer, G. H.; Datnoff, L. E. Extractors for estimating plant available silicon from potential silicon fertilizer sources. *Journal of Plant Nutrition* **2010**, *34*, 2010. [[CrossRef](#)]

¹¹ Lazzerini, F. T.; Bonotto, D. M. O silício em águas subterrâneas do Brasil. *Revista do Centro de Ciências Naturais e Exatas* **2014**, *36*, 161. [[CrossRef](#)]

¹² Exley, C.; Sjöberg, S. Silicon species in seawater. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2014**, *117*, 820. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]

¹³ Soldal, J. *Dissertação de Mestrado*, Universidade de Bergen, 2015. [[Link](#)]

¹⁴ Korndörfer, G. H.; Pereira, H. S.; Nolla, A. *Análise de silício: solo, planta e fertilizante*, 2a. ed., Instituto de Ciências Agrárias: Uberlândia, 2004.

¹⁵ Gomes, C. F.; Marchetti, M. E.; Novelino, J. O.; Mauad, M.; Alovise, A. M. T. Disponibilidade de silício para a cultura do arroz, em função de fontes, tempo de incubação e classes de solo. *Pesquisa Agropecuária Tropical* **2011**, *41*, 531. [[CrossRef](#)]

¹⁶ Callister, William D. *Ciência e Engenharia de Materiais uma Introdução*, 5a. ed., Livros Técnicos e Científicos (LTC): Rio de Janeiro, 2002.

- ¹⁷ Ariffin, K. S. What is Silica? *EBS 425 - Mineral Perindustrian* **2004**, *1*, 2. [Link]
- ¹⁸ Hartwig, A. et al. The MAK-Collection for Occupational Health and Safety: Silica Amorphous. *Wiley Online Library* **2012**, *2*, 158. [CrossRef]
- ¹⁹ Schmelzer, J.; Polyakova, I. G.; *Glass: Selected Properties and Crystallization*, 1a. ed., De Gruyter: Rostock, 2014.
- ²⁰ Ribeiro, F. S. N. O Mapa da Exposição à Sílica no Brasil. *Ministério da Saúde – UERJ* **2010**, *1*, 17. [Link]
- ²¹ Sosman, R. B. *The Phases of Silica*, 1a. ed., Marcel Dekker: New York, 1965.
- ²² Vlach, S. R. F. A classe dos tectosilicatos: guia geral da teoria e exercício. *Geologia USP. Série Didática* **2002**, *1*, 4. [CrossRef]
- ²³ Mori, V.; Santos, R. L. C.; Sobral, L. G. S. Metalurgia do Silício: Processos de obtenção e Impactos Ambientais. *Série Tecnológica Ambiental* **2007**, *1*, 13. [Link]
- ²⁴ Nelson, S. A. Tectosilicates (Framework Silicates). *Tectosilicates, Carbonates, Oxides, & Accessory Minerals* **2014**, *1*, 14. [Link]
- ²⁵ Silva, A. P.; Silva, D. M.; Ferreira, M. L. S.; Costa, M. C.; Côrrea, P. A. *Monografia de Conclusão de Curso*, Universidade de Uberaba, Minas Gerais, 2009. [Link]
- ²⁶ Sítio da Empresa NSG Group de fabricação de vidro com a marca Pilkington. Disponível em: < <https://www.pilkington.com/pt-br/br/about-us/historia>> Acesso em: 09 agosto 2017.
- ²⁷ Orsi, C. Produção de sílica vítrea é viável no país, mostra tese. *Jornal da Unicamp* **2013**, *1*, 5. [Link]
- ²⁸ Barazani, B.; Torikai, D. Spark plasma sintering of silica glass: experimental study on the temperature distribution and the influence of the heating rate on bubble formation. *Glass Technology - European Journal of Glass Science and Technology Part A* **2016**, *57*, 89. [CrossRef]
- ²⁹ Perry, C. C.; Keeling-Tucker, T. Model studies of colloidal silica precipitation using biosilica extracts from *Equisetum telmateia*. *Colloid and Polymer Science* **2003**, *281*, 652. [CrossRef]
- ³⁰ Carneiro, M. E. et al. Preparation and characterization of nano silica from *Equisetum arvense*. *Journal of Bioprocessing and Biotechniques* **2015**, *5*, 1. [CrossRef]
- ³¹ Fautex, F. et al. Silicon and plant disease resistance against pathogenic fungi. *FEMS Microbiology Letters* **2006**, *249*, 2. [CrossRef]
- ³² Epstein, E. Silicon: its manifold roles in plants. *Annals of Applied Biology* **2009**, *155*, 155. [CrossRef]
- ³³ Moldes, C. A.; Lima Filho, O. F.; Merini, L. J.; Tsai, S. M.; Camiña, J. M. Occurrence of powdery mildew disease in wheat fertilized with increasing silicon doses: a chemometric analysis of antioxidant response. *Acta Physiologiae Plantarum* **2016**, *38*, 1. [CrossRef]
- ³⁴ Lorini, I.; Ferreira Filho, A.; Barbieri, I.; De Maman, N. A.; Martins, R. R.; DalBello, O. Terra de diatomáceas como alternativa no controle de pragas de milho armazenado em propriedade familiar. *Revista Agroecologia e Desenvolvimento Rural Sustentável* **2001**, *2*, 1. [Link]
- ³⁵ Coitinho, R. L. et al. Efeito residual de inseticidas naturais no controle de *Sitophilus Zeamais Mots* em milho armazenado. *Revista Caatinga* **2006**, *19*, 183. [Link]
- ³⁶ Souza, G. P.; Filgueira, M.; Rosenthal, R.; Holanda, J. N. F. Caracterização de material compósito diatomáceo natural. *Associação Brasileira de Cerâmica* **2003**, *49*, 40. [CrossRef]
- ³⁷ Santos, J. P.; Ribeiro, R. S. Utilização de terra diatomácea para proteção de grãos e sementes de sorgo contra insetos-pragas, durante o armazenamento. *Embrapa Milho e Sorgo* **2006**, *1*, 2. [Link]
- ³⁸ Vilar, R. B. C. et al. Sílica quimicamente modificada com os grupos p-Anisidina, p-Fenitidina e p-Fenilenodiamina usada como adsorvente para Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} E Ni^{2+} em soluções aquosa e etanólica. *Química Nova* **2008**, *31*, 285. [CrossRef]
- ³⁹ Minatti, J. L.; Santana, J. G. A.; Fernandes, R. S.; Campos, E. Alumina developed by pre-gelling starch consolidation (PSC). *Journal of the European Ceramic Society* **2009**, *29*, 661. [CrossRef]
- ⁴⁰ Parida, S. K.; Dash, S.; Patel, S.; Mishra, B. K. Adsorption of organic molecules on silica surface. *Advances in Colloid and Interface Science* **2006**, *121*, 77. [CrossRef]

- ⁴¹ Revista Composites e Plásticos de Engenharia. Disponível em: <http://www.tecnologiademateriais.com.br/consultas_tm/pdf/pr72/32_35.pdf> Acesso em: 09 agosto 2017.
- ⁴² Almeida, A. S. *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2010. [[Link](#)]
- ⁴³ Stein, A. Sphere templating methods for periodic porous solids. *Microporous Mesoporous Mater* **2001**, *44*, 227. [[CrossRef](#)]
- ⁴⁴ Fatmawati, L. *Tese de Doutorado*, Universidade de Muhammadiyah Surakarta, Indonésia, 2016. [[Link](#)]
- ⁴⁵ Silva, E. S. Rheological and mechanical characterization of poly (methyl methacrylate)/silica (PMMA/SiO₂) composites. *Materials Research* **2014**, *17*, 926. [[CrossRef](#)]
- ⁴⁶ Ghosh, R.; Bhattacharjee, S. A Review Study on Precipitated Silica and Activated Carbon from Rice Husk. *Journal Chemical Engineering & Process Technology* **2013**, *4*, 1. [[CrossRef](#)]
- ⁴⁷ Wilhelm, S.; Kind, M. Influence of pH, Temperature and Sample Size on Natural and Enforced Syneresis of Precipitated Silica. *Journal for the Science and Technology of Polymers* **2015**, *7*, 2504. [[CrossRef](#)]
- ⁴⁸ Greenwood, N. N.; Earnshaw, A.; *Chemistry of The Elements*, 2a. ed., Elsevier: United Kingdom, 2002.
- ⁴⁹ Christy, A. A. Effect of Heat on the Adsorption Properties of Silica Gel. *International Journal of Engineering and Technology* **2012**, *4*, 484. [[Link](#)]
- ⁵⁰ Ronda, L. et al. Immobilization of Proteins in Silica Gel: Biochemical and Biophysical Properties. *Current Organic Chemistry* **2015**, *19*, 1. [[Link](#)]
- ⁵¹ Fiore, C. L. Sílica gel para uso magistral. *Revista Técnica do Farmacêutico* **2013**, *1*, 14. [[Link](#)]
- ⁵² Ivassechen, J. R. *Dissertação de Mestrado*, Universidade Estadual Paulista, 2016. [[Link](#)]
- ⁵³ Singh, L. P.; Bhattacharyya, S. K.; Kumar, R.; Mishra, G.; Sharma, U.; Singh, G.; Ahalawat, S. Sol-Gel processing of silica nanoparticles and their applications. *Advances in Colloid and Interface Science* **2014**, *214*, 17. [[CrossRef](#)]
- ⁵⁴ Rebelo, M. M.; Nascimento, L. D.; Côrrea, J. A. M. Sílica gel obtida de escória de alto forno: Marabá, Pará. *Associação Brasileira de Cerâmica* **2015**, *61*, 359. [[CrossRef](#)]
- ⁵⁵ Prado, A. G. S.; Airoldi, C. Different neutral surfactant template extraction routes for synthetic hexagonal mesoporous sílicas. *Journal of Materials Chemistry* **2002**, *12*, 3823. [[CrossRef](#)]
- ⁵⁶ Prado, A. G. S.; Miranda, B. S.; Jacintho, G. V. M. Interaction of indigo carmine dye with silica modified with humic acids at solid/liquid interface. *Surface Science* **2003**, *542*, 276. [[CrossRef](#)]
- ⁵⁷ Prado, A. G. S.; Faria, E. A.; Padilha, P. M. Aplicação e modificação química da sílica gel obtida de areia. *Química Nova na Escola* **2005**, *28*, 544. [[CrossRef](#)]
- ⁵⁸ Sales, J. A. A.; Prado, A. G. S.; Airoldi, C. The incorporation of propane-1,3-diamine into silylant epoxide group through homogeneous and heterogeneous routes. *Polyhedron* **2002**, *21*, 2647. [[CrossRef](#)]
- ⁵⁹ Araraki, L. N. H.; Airoldi, C. O relevante papel do agente sililante na modificação de superfícies de polímeros. *Química Nova na Escola* **1999**, *22*, 1. [[CrossRef](#)]
- ⁶⁰ Araraki, L. N. H. et al. Synthesis and characterization of a new adsorbent for capture of metal from aqueous solutions. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **2011**, *104*, 749. [[CrossRef](#)]
- ⁶¹ Machado, S. R. A. et al. Silica gel containing sulfur, nitrogen and oxygen as adsorbent centers on surface for removing copper from aqueous/ethanolic solutions. *Journal Talanta* **2004**, *63*, 317. [[CrossRef](#)]
- ⁶² Boutet, S. et al. Functionalization of Silica Gel with Organotrialkynyltins: New Method of Covalent Attachment of Organic Groups on Silica Gel. *Chemistry of Materials* **2005**, *17*, 1803. [[CrossRef](#)]
- ⁶³ Lu, Z.; Lindner, E.; Mayer, H. A. Applications of Sol-Gel-Processed Interphase Catalysts. *Chemical Reviews* **2002**, *102*, 3543. [[CrossRef](#)]
- ⁶⁴ Germano, A. F. S. *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal da Paraíba, 2008. [[Link](#)]
- ⁶⁵ Collins, C. H.; Braga, G.; Bonato, P. S. *Fundamentos de Cromatografia*, Editora da Unicamp: Campinas, 2006.
- ⁶⁶ Maldaner, L.; Jardim, I. C. S. F. O estado da arte da cromatografia líquida de ultra

- eficiência. *Química Nova* **2009**, *32*, 214. [[CrossRef](#)]
- ⁶⁷ Degani, A. L. G.; Cass, Q. B.; Vieira, P. C. Cromatografia: um breve ensaio. *Química Nova na Escola* **1998**, *7*, 1. [[Link](#)]
- ⁶⁸ Silva, B. F.; Souza, J. C.; Zanoni, M. V. B. *Corantes: caracterização química, toxicológica, métodos de detecção e tratamento*, 1a. ed., Editora UNESP: São Paulo, 2017.
- ⁶⁹ Tonhi, E.; Collins, K. E.; Jardim, I. C. S. F.; Collins, C. H. Fases estacionárias para cromatografia líquida de alta eficiência em fase reversa (CLAE-FR) baseadas em superfícies de óxidos inorgânicos funcionalizados. *Química Nova na Escola* **2002**, *25*, 616. [[CrossRef](#)]
- ⁷⁰ Rozing, G. Trends in HPLC Column Formats — Microbore, Nanobore and Smaller. *LCGC Solutions for Separation Scientists* **2003**, *16*, 14. [[Link](#)]
- ⁷¹ Swartz, M. E. UPLC™: An Introduction and Review. *Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies* **2005**, *28*, 1253. [[CrossRef](#)]
- ⁷² Lamotte, S.; Machtejevas, E.; Unger, K. K. *Liquid Chromatography: Chapter 3. Column Technology in Liquid Chromatography*, 1a. ed., Elsevier: Heidelberg, 2013.
- ⁷³ Silva, C. R.; Jardim, I. C. S. F.; Collins, C. H.; Airoldi, C. Novas fases estacionárias à base de sílica para cromatografia líquida de alta eficiência. *Química Nova* **2004**, *27*, 270. [[CrossRef](#)]
- ⁷⁴ Greenleaf, J. E.; Lin, J.; Sengupta, A. K. Two Novel Applications of Ion Exchange Fibers: Arsenic Removal and Chemical-Free Softening of Hard Water. *Environmental Progress* **2006**, *25*, 300. [[CrossRef](#)]
- ⁷⁵ Levindo, A. S.; Silva, G. M.; Marinho, P. H. O. *Monografia de Conclusão de Curso*, Universidade Federal de Goiás, 2016. [[Link](#)]
- ⁷⁶ Yaginuma, S. R. *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal de Santa Catarina, 2007. [[Link](#)]
- ⁷⁷ Tenório, J. A. S.; Espinosa, D. C. R. Treatment of chromium plating process effluents with ion exchange resins. *Journal Waste Management* **2001**, *21*, 637. [[PubMed](#)]
- ⁷⁸ Arcanjo, M. R. A. Separation of lactic acid produced by hydrothermal conversion of glycerol using ion-exchange chromatography. *Adsorption Science & Technology* **2015**, *33*, 139. [[CrossRef](#)]
- ⁷⁹ Valencia, C. A. V. *Dissertação de Mestrado*, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2007. [[CrossRef](#)]
- ⁸⁰ Araujo, D. M.; Yoshida, M. I.; Stapelfeldt, F.; Carvalho, C. F.; Donnici, C. L.; Kastner, G. F. Estudos comparativos entre carvão ativado e resina de troca iônica para adsorção de ouro, cobre e ferro. *Revista Escola de Minas* **2009**, *62*, 463. [[CrossRef](#)]
- ⁸¹ Sá, H. J. O. *Dissertação de Mestrado*, Universidade Fernando Pessoa em Portugal, 2013. [[Link](#)]
- ⁸² Sousa, K. S. et al. Quimissorção de cátions divalentes em sílica gel modificada com ácido tioglicólico: a influência do pH e força iônica. *Química Nova* **2007**, *30*, 528. [[CrossRef](#)]
- ⁸³ Auler, L. M. L. A. New stationary phase for anion-exchange chromatography. *Journal of Chromatography A* **2005**, *1073*, 147. [[PubMed](#)]
- ⁸⁴ Michel, C.; Barré, Y.; De Windt, L.; Dieuleveult, C.; Brackx, E.; Grandjean, A. Ion exchange and structural properties of a new cyanoferrate mesoporous silica material for Cs removal from natural saline waters. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2017**, *5*, 810. [[CrossRef](#)]
- ⁸⁵ Flora, S. J. S.; Pachauri, V. Chelation in Metal Intoxication. *International Journal of Environmental Research and Public Health* **2010**, *7*, 2745. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ⁸⁶ Prado, A. G. S.; Moura, A. O.; Nunes, A. R. Nanosized silica modified with carboxylic acid as support for controlled release of herbicides. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **2011**, *59*, 8847. [[PubMed](#)]
- ⁸⁷ Ramasamy, D. L.; Repo, E.; Srivastava, V.; Sillanpää, M. Chemically immobilized and physically adsorbed PAN/acetylacetone modified mesoporous silica for the recovery of rare earth elements from the waste water-comparative and optimization study. *Water Research* **2017**, *114*, 264. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]

- ⁸⁸ Chen, B.; Zhang, N.; Li, C.; Li, R.; Fan, A. Synthesis and chromatographic characteristics of iminodisuccinic acid-functionalized silica stationary phase. *Journal of Chromatography A* **2017**, *1530*, 120. [CrossRef]
- ⁸⁹ Gründler, P. *Chemical Sensors: An Introduction for Scientists and Engineers*, 1a. ed., Springer: New York, 2008.
- ⁹⁰ Alfaya, A. A. S.; Kubota, L. T. A utilização de materiais obtidos pelo processo de sol-gel na construção de biossensores. *Química Nova* **2002**, *25*, 835. [CrossRef]
- ⁹¹ Pereira, A. C.; Santos, A. S.; Kubota, L. T. Tendências em modificação de eletrodos amperométricos para aplicações eletroanalíticas. *Química Nova* **2002**, *25*, 1012. [CrossRef]
- ⁹² Freire, R. S.; Pessoa, C. A.; Kubota, L. T. Emprego de monocamadas auto-organizadas no desenvolvimento de sensores eletroquímicos. *Química Nova* **2003**, *26*, 381. [CrossRef]
- ⁹³ Caldas, E. M. et al. Ionic silsesquioxane film immobilized on silica applied in the development of carbon paste electrode for determination of methyl parathion. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **2014**, *72*, 282. [CrossRef]
- ⁹⁴ Markevicius, G. et al. Polyoligomeric silsesquioxane (POSS)-hydrogenated polybutadienepolyurethane coatings for corrosion inhibition of AA2024. *Progress in Organic Coatings* **2012**, *75*, 319. [CrossRef]
- ⁹⁵ Jerman, I. et al. A structural and corrosion study of triethoxysilyl and perfluorooctyl functionalized polyhedral silsesquioxane nanocomposite films on AA 2024 alloy. *Thin Solid Films* **2010**, *518*, 2710. [CrossRef]
- ⁹⁶ Soh, M.S.; Sellinger, A.; Yap, A. UJ. Dental Nanocomposites. *Current Nanoscience* **2006**, *2*, 1. [CrossRef]
- ⁹⁷ Fujiwara, S. T.; Pessôa, C. A.; Gushikem, Y. Hexacyanoferrate ion adsorbed on propylpyridiniumsilsesquioxane polymer film-coated SiO₂/Al₂O₃: use in an electrochemical oxidation study of cysteine. *Journal Electrochimica Acta* **2003**, *48*, 3625. [CrossRef]
- ⁹⁸ Magosso, H. A.; Luz, R. C. S.; Gushikem, Y. Preparation and properties of the hybrid material *n*-Propyl(3-methylpyridinium)silsesquioxane chloride. Application in electrochemical determination of nitrite. *Electroanalysis* **2010**, *22*, 216. [CrossRef]
- ⁹⁹ Gupta, R.; Rastogi, P. K.; Ganesan, V.; Yadav, D. K.; Sonkar, P. K. Gold nanoparticles decorated mesoporous silica microspheres: A proficient electrochemical sensing scaffold for hydrazine and nitrobenzene. *Sensors and Actuator B: Chemical* **2017**, *239*, 970. [CrossRef]
- ¹⁰⁰ Macedo, E. L. *Monografia de Conclusão de Curso*, Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri em Minas Gerais, 2014. [Link]
- ¹⁰¹ Smart, C.; Sreetongkittikul, P.; Sookman, C. Heterogeneous catalysis of transesterification of soybean oil using KI/mesoporous silica. *Journal Fuel Processing Technology* **2009**, *90*, 922. [CrossRef]
- ¹⁰² Saboya, R. M. A. *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Ceará, 2012. [Link]
- ¹⁰³ Meher, L. C.; Sagar, D. V.; Naik, S. N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification—a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2006**, *10*, 248. [CrossRef]
- ¹⁰⁴ Zabeti, M.; Daud, W. M. A. W.; Aroua, M. K. Activity of solid catalysts for biodiesel production: A review. *Fuel Processing Technology* **2009**, *90*, 770. [CrossRef]
- ¹⁰⁵ Cónsul, J. M. D. et al. Evidências da formação de monocamada de óxido de alumínio sobre sílica, através de reações de enxerto. *Química Nova* **2005**, *28*, 393. [CrossRef]
- ¹⁰⁶ Balbino, J. M. et al. Silica-supported guanidine catalyst for continuous flow biodiesel production. *Green Chemistry* **2011**, *13*, 2977. [CrossRef]
- ¹⁰⁷ Akhavan, Amir C. The Quartz Page. Disponível em: <http://www.quartzpage.de/gen_mod.html> Acesso em: 03 abril 2017.
- ¹⁰⁸ David, Helena. Know Net – Enciclopédia Temática. Artigo: Diatomáceas. Universidade do País Basco (UPV/EHU). Disponível em: <<http://know.net/ciencterravida/biologia/diatomaceas/>> Acesso em 03 abril 2017.