



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ILHA SOLTEIRA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA E QUÍMICA

**“ADSORÇÃO DE ÍONS Cu(II) SOBRE SUPERFÍCIES DE SÍLICAS
GEL MODIFICADAS COM 4-AMINO-2-MERCAPTOPIRIMIDINA E
COM 2-MERCAPTOPIRIMIDINA”**

PATRÍCIA FONSECA DE BRITTO

Orientador: Prof. Dr. Newton Luiz Dias Filho

*Dissertação apresentada ao Curso de Pós-
Graduação em Ciência dos Materiais, como
requisito para obtenção do título de Mestre.*

Ilha Solteira – SP

Fevereiro - 2005

DEDICO ESTA TESE:

A meus pais, Antônio Guilherme e Eva, por minha formação, pelo amor, pelas sábias palavras, pelo estímulo e atenção que sempre me dedicaram durante minha vida, e principalmente pelo que representam para mim.

Aos meus irmãos Herbert, Paulo de Tarso e Marco Antônio, pela amizade sincera, pelo carinho e amor incondicional.

As minhas cunhadas e sobrinhos.

Amo todos vocês.

AGRADECIMENTO ESPECIAL

“Senhor, obrigada por tudo.

Pelos anos de estudo cansativo e pelos momentos de confiança.

Obrigada pelos professores que souberam mostrar os verdadeiros valores da vida.

Obrigada pela sabedoria, pelos desejos de progresso, pelo amor das pessoas que me cercam; pelos bons dias que me desejaram e pelos sorrisos com que me afagaram.

Obrigada pelos que me acolhem em casa, com dedicada afeição.

Obrigada por todos os momentos de insegurança e pelas decisões cheias de entusiasmo. Pelas dificuldades e pela Graça.

Obrigada por estar aqui e me escutar”.

AGRADECIMENTOS

- Ao Prof. Dr. Newton Luiz Dias Filho, pelo incentivo, amizade e pela orientação deste trabalho.
- Aos amigos do Laboratório de Nanocompósitos: Cleber, Fabiane, Geovanna Reginaldo e Denise pelo apoio, amizade e convívio agradável durante o período de desenvolvimento do trabalho.
- A todos os amigos do Departamento de Física e Química da Unesp de Ilha Solteira, em especial ao Joelson, Cristiano, Reginaldo Reis, Élio, Sílvia, Rafael e Willian, pelo carinho, pela constante atenção que me deram, pelas noites de estudos e companheirismo.
- Aos professores do Departamento de Física e Química da Unesp de Ilha Solteira, pelo conhecimento, atenção e amizade.
- Aos funcionários do departamento que direta ou indiretamente contribuíram para realização deste trabalho.
- Ao Instituto de Química de São Carlos pela obtenção das medidas de análise elementar.
- Ao Instituto de Química da Unicamp pela obtenção das medidas da área superficial específica.
- A Administração Municipal juntamente com a Diretoria do Departamento de Água pela compreensão e facilidades concedidas.

Meus agradecimentos

ÍNDICE

	Página
ÍNDICE DE FIGURAS	i
ÍNDICE DE TABELAS	iv
RESUMO	vi
ABSTRACT	viii
GLOSSÁRIO.....	x
1 – INTRODUÇÃO.....	1
1.1. - Sílica gel.....	1
1.2. - Considerações e características gerais.....	1
1.3. - Propriedades e composição	3
1.4. - Organofuncionalização da superfície da sílica gel.....	7
1.5. - Adsorção em solução	8
1.6. – Espectroscopia no infravermelho	11
2. – OBJETIVOS.....	13
3. - PARTE EXPERIMENTAL	14
3.1. - Solventes e reagentes empregados	14
3.2. - Ativação da superfície de sílica gel.....	15
3.3. - Síntese da sílica gel funcionalizada.....	15

3.3.1. - Síntese da 3-cloropropil sílica gel (CPSG)	16
3.3.2. - Síntese da 3(2-mercaptopirimidina)propil sílica gel (MPSG)	17
3.3.3. - Síntese do 3(4-amino-2-mercaptopirimidina)propil sílica gel (AMSG).....	18
3.4. – Caracterização preliminar dos materiais funcionalizados	19
3.4.1. – Análise de nitrogênio.....	19
3.4.2. – Medidas da área superficial específica (S_{BET})	19
3.4.3 - Espectro no infravermelho	20
3.4.4. – Adsorção de íons metálicos sobre a superfície do AMSG e MPSG em meio etanólico, cetônico e aquoso	21
4. - RESULTADOS E DISCUSSÃO	22
4.1. – Etapas das sínteses para a obtenção das sílicas gel modificadas com 2-mercaptopirimidina e com 4-amino-2-mercaptopirimidina.....	22
4.2. – Caracterização das sílicas gel funcionalizadas, MPSG e AMSG.....	25
4.2.1. – Análise de nitrogênio.....	25
4.2.2 – Medidas de área superficial específica (S_{BET})	26
4.2.3. - Estimativa da distância média entre os grupos organofuncionais ancorados na superfície da sílica gel	27
4.2.4. – Espectros no infravermelho do 4-amino-2-mercaptopirimidina, do 2-mercaptopirimidina e das sílicas gel funcionalizadas, MPSG e AMSG.....	29

4.3. – Determinação do tempo de adsorção.....	36
4.4. Adsorção de íons metálicos	38
4.5. - Estabilidade dos complexos formados na superfície da MPSG e da AMSG.....	64
5. – CONCLUSÕES	74
6. - REFERÊNCIAS	77
APÊNDICE	83

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Formação de sílica gel	2
Figura 2: Tipos de grupos silanóis presentes na superfície da sílica gel	4
Figura 3: Os vários tipos de grupos hidroxilas na superfície da sílica gel. (A) Grupos OH livres (isolados); (B) Grupos OH vicinais; (C) Grupos OH geminais; (D) Siloxano e (E) Grupos hidroxilas triplos.	5
Figura 4: Isotermas de adsorção	9
Figura 5: Espectro de absorção no infravermelho da sílica gel pura.....	12
Figura 6: Possíveis estruturas (1, 2 e 3) a serem formadas na superfície da sílica gel.....	23
Figura 7: Estrutura a ser formada na superfície da sílica gel.....	24
Figura 8: Espectros no infravermelho da SGP (A) e CPSG (B).....	30
Figura 9: Espectros no infravermelho do 2-mercaptopirimidina, 2-MPM (A) e 4-amino-2-mercaptopirimidina, 4-AMP (B).	31
Figura 10: Espectros no infravermelho da sílica gel pura (A) e sílicas gel modificadas, AMMSG (B) e MPSG (C).....	32
Figura 11: Espectros no infravermelho, na região de $1800-1300\text{ cm}^{-1}$, da sílica gel pura (A) e sílicas gel modificadas, AMMSG (B) e MPSG (C).....	33
Figura 12: . Tempo para atingir o equilíbrio na adsorção de CuCl_2 pela MPSG, em etanol, a 25°C	36
Figura 13: Tempo para atingir o equilíbrio na adsorção de CuCl_2 pela AMMSG, em etanol, a 25°C	37

Figura 14: Isotermas de adsorção para a MPSG em meio etanólico, a 25°C	48
Figura 15: Isotermas de adsorção para a MPSG em meio cetônico, a 25°C	49
Figura 16: Isotermas de adsorção para a MPSG em meio aquoso, a 25°C.....	50
Figura 17: Isotermas de adsorção para a AMMSG em meio etanólico, a 25°C.....	51
Figura 18: Isotermas de adsorção para a AMMSG meio cetônico, a 25°C.....	52
Figura 19: Isotermas de adsorção para a AMMSG em meio aquoso, a 25°C.....	53
Figura 20: Isotermas de adsorção para a MPSG, expressas em fração de cobertura versus C, em meio etanólico, a 25°C.....	54
Figura 21: Isotermas de adsorção para a MPSG, expressas em fração de cobertura versus C, em meio cetônico, a 25°C	55
Figura 22: Isotermas de adsorção para a MPSG, expressas em fração de cobertura versus C, em meio aquoso, a 25°C	56
Figura 23: Isotermas de adsorção para a AMMSG, expressas em fração de cobertura versus C, em meio etanólico, a 25°C	57
Figura 24: Isotermas de adsorção para a AMMSG, expressas em fração de cobertura versus C, em meio cetônico, a 25°C	58
Figura 25: Isotermas de adsorção para a AMMSG, expressas em fração de cobertura versus C, em meio aquoso, a 25°C	59

Figura 26: . Isotermas linearizadas de adsorção do CuCl_2 sobre MPSG.....	68
Figura 27: . Isotermas linearizadas de adsorção do CuBr_2 sobre MPSG	69
Figura 28: . Isotermas linearizadas de adsorção do $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ sobre MPSG.....	70
Figura 29: Isotermas linearizadas de adsorção do CuCl_2 sobre AMSG	71
Figura 30: . Isotermas linearizadas de adsorção do CuBr_2 sobre AMSG.....	72
Figura 31: Isotermas linearizadas de adsorção do $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ sobre AMSG	73

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Dados referentes à área superficial específica da sílica gel pura e da sílica funcionalizada.....	26
Tabela 2: Freqüências (cm^{-1}) das principais bandas observadas no infravermelho para o CPSG.	34
Tabela 3: Freqüências (cm^{-1}) das principais bandas observadas no infravermelho para o 4-AMP.	34
Tabela 4: Freqüências (cm^{-1}) das principais bandas observadas no infravermelho para o 2-MPM.	35
Tabela 5: Freqüências (cm^{-1}) das principais bandas observadas no infravermelho para as sílicas gel modificadas, AMSP e MSPG na região de $1800\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$	35
Tabela 6: Adsorção do CuCl_2 sobre a MSPG em meio etanólico, a 25°C	40
Tabela 7: Adsorção do CuCl_2 sobre a MSPG em meio cetônico, a 25°C	40
Tabela 8: Adsorção do CuCl_2 sobre a MSPG em meio aquoso, a 25°C	41
Tabela 9: Adsorção do CuBr_2 sobre a MSPG em meio etanólico, a 25°C	41
Tabela 10: Adsorção do CuBr_2 sobre a MSPG em meio aquoso, a 25°C	42
Tabela 11: Adsorção do $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ sobre a MSPG em meio etanólico, a 25°C	42
Tabela 12: Adsorção do $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ sobre a MSPG em meio cetônico, a 25°C	43
Tabela 13: Adsorção do $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ sobre a MSPG em meio aquoso, a 25°C	43
Tabela 14: Adsorção do CuCl_2 sobre a AMSP em meio etanólico, a 25°C	44
Tabela 15: Adsorção do CuCl_2 sobre a AMSP em meio cetônico, a 25°C	44

Tabela 16: Adsorção do CuCl_2 sobre a AMMSG em meio aquoso, a 25°C	45
Tabela 17: Adsorção do CuBr_2 sobre a AMMSG em meio etanólico, a 25°C	45
Tabela 18: Adsorção do CuBr_2 sobre a AMMSG em meio aquoso, a 25°C	46
Tabela 19: Adsorção do $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ sobre a AMMSG em meio etanólico, a 25°C	46
Tabela 20: Adsorção do $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ sobre a AMMSG em meio cetônico, a 25°C	47
Tabela 21: Adsorção do $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ sobre a AMMSG em meio aquoso, a 25°C	47
Tabela 22: Valores da constante dielétrica para alguns solventes	62
Tabela 23: Parâmetros calculados para a adsorção em solução de CuX_2 sobre a MPSG, e valores de $\phi^{\text{máx}}$, $N_f^{\text{máx}}$ e coeficiente de correlação (r).....	66
Tabela 24: Parâmetros calculados para a adsorção em solução de CuX_2 sobre a AMMSG, e valores de $\phi^{\text{máx}}$, $N_f^{\text{máx}}$ e coeficiente de correlação (r).....	67

RESUMO

“Adsorção de íons Cu(II) sobre superfícies de sílicas gel modificadas com 4-amino-2-mercaptopirimidina e com 2-mercaptopirimidina”.

Autora: Patrícia Fonseca de Britto

Orientador: Newton Luiz Dias Filho

Palavras-chave: 2-mercaptopirimidina e 4-amino-2-mercaptopirimidina, isotermas de adsorção, sílica gel modificada.

A combinação de diferentes tipos de materiais para obtenção de novas propriedades tem despertado grande interesse em vários campos da ciência de materiais. Em processos de separação, é de considerável interesse o uso de materiais com propriedades básicas extremamente diferentes. Entre os suportes mais usados está a sílica gel, um material com tamanho de partículas e porosidade bem definidas, elevada área superficial, e estabilidades mecânica, química e térmica elevadas. Neste contexto, a sílica gel modificada com grupos organofuncionais pode ser utilizada para a adsorção de íons metálicos em soluções aquosas e não aquosas, pré-concentração e separação de íons metálicos.

Neste trabalho, a sílica gel 60 (Merck), com tamanho de partículas entre 0,2 e 0,05 mm e área superficial específica de $486 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, foi quimicamente modificada em duas etapas. Primeiro, a sílica gel foi quimicamente modificada com 3-cloropropiltrimetoxisilano, resultando o 3-cloropropil sílica gel (CPSG). Na segunda etapa, o produto resultante, CPSG, reagiu com 2-mercaptopirimidina e 4-amino-2-mercaptopirimidina, resultando os materiais

sólidos 2-mercaptopirimidina-propil sílica gel (MPSG) e 4-amino-2-mercaptopirimidina-propil sílica gel (AMSG).

As quantidades de grupos funcionais conectados na superfície da sílica gel, N_0 , foram $7,007 \times 10^{-4}$ mols e $7,416 \times 10^{-4}$ mols de moléculas por grama de sílica, para MPSG e AMSG, respectivamente. Conhecendo a área superficial específica e assumindo que as moléculas cobrem uniformemente a superfície, a densidade média, d , das moléculas ancoradas e a distância intermolecular média, ℓ , podem ser calculadas aplicando as equações $d = N_0 N / S_{\text{BET}}$ e $\ell = (\ell/d)^{1/2}$, onde N é o número de Avogadro. Os valores calculados são $d = 1,42$ moléculas.nm² e $\ell = 0,979$ nm, e $d = 1,166$ moléculas.nm² e $\ell = 0,926$ nm, para MPSG e AMSG respectivamente.

As isotermas de adsorção de CuX_2 ($X = \text{Cl}^-$, Br^- e ClO_4^-) pela sílica gel quimicamente modificada com 2-mercaptopirimidina e 4-amino-2-mercaptopirimidina foram estudadas em soluções aquosa, cetônica e etanólica, a 25°C. A extensão da remoção do íon metálico pelo MPSG e AMSG depende fortemente da natureza do solvente, e aumenta na ordem: água < etanol < acetona. Isto pode ser explicado porque a acetona é menos polar que o etanol, e o etanol é menos polar que a água. Para todos os casos estudados, os dados das isotermas mostraram que as capacidades das superfícies sólidas, MPSG e AMSG, para a quimissorção do $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$, são aproximadamente metade do observado para o CuCl_2 e CuBr_2 .

ABSTRACT

“Adsorption of ions Cu(II) on surfaces of modified silicas gel with 4-amino-2-mercaptopyrimidine and with 2-mercaptopyrimidine”.

Author: Patrícia Fonseca de Britto

Adviser: Newton Luiz Dias Filho

Keywords: 2-mercaptopyrimidine and 4-amino-2-mercaptopyrimidine, adsorption isotherms, modified silica gel.

The combination of different type of materials for achieving novel properties has always been of high interest in many fields of the materials sciences. The use of materials with extremely different basic properties, like organic and inorganic compounds, is of considerable interest in separation processes. Among the supports the most used is silica gel, a material of well-established particle sizes and well-define porosity, high surface area, and high mechanical, chemical, and thermal stability.

In this context, silica gel modified with organofunctional groups has been used for adsorption of metal ions from aqueous and non-aqueous solutions, pre-concentration and separation of metallic ions. In this work, silica gel 60 (Merck) having secondary particles sized between 0,2 and 0,05 mm and specific surface area of $486 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ was modified using a two step approach. First, the silica gel was chemically modified with 3-chloropropyltrimetoxysilane, resulting the 3-chloropropyl-silica gel (CPSG). Second, the resultant product, CPSG, reacted with 2-mercaptopyrimidine and 4-amino-2-

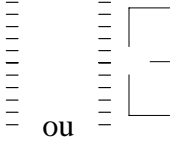
mercaptopyrimidine, resulting the solid materials 2-mercaptopyrimidine-propyl-silica gel (MPSG) and 4-amino-2-mercaptopyrimidine-propyl-silica gel (AMSG).

The quantities of functional groups attached on the silica gel surface, N_0 , were $7,007 \times 10^{-4}$ mols e $7,416 \times 10^{-4}$ mols .g⁻¹ of molecules per gram of silica, for MPSG and AMSG, respectively. It being known the specific surface area and assuming that the molecules uniformly cover the surface, the average density, d , of the attached molecules and the average intermolecular distance, ℓ , can be calculated by applying the equations: $d = N_0 N / S_{\text{BET}}$ and $\ell = (\ell/d)^{1/2}$, where N is Avogadro's number. The calculated values were $d = 1,042$ molecules.nm⁻² and $\ell = 0,979$ nm and $d = 1,166$ molecules.nm⁻² and $\ell = 0,926$ nm, for MPSG and AMSG, respectively.

The isotherms of adsorption of CuX_2 ($X = \text{Cl}^-$, Br^- , ClO_4^-) by silica gel chemically modified with 2-mercaptopyrimidine and 4-amino-2-mercaptopyrimidine were studied in aqueous, acetone and ethanol solutions, at 25°C. The extent of metallic ion removal by MPSG and AMSG was dependent strongly on the nature of solvent, and increased in the order: water < ethanol < acetone. This can be explained because acetone is less polar than ethanol, and ethanol is less polar than water. For all cases, the isotherm data showed that the capacities of the solid surfaces, MPSG and AMSG, to chemisorb $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ is approximately half that observed for CuCl_2 and CuBr_2 .

GLOSSÁRIO

AMSG	3(4-amino-2-mercaptopyrimidina)propil sílica gel
MPSG	3(2-mercaptopyrimidina)propil sílica gel
2-MPM	2-mecaptopyrimidina
4-AMP	4-amino-2-mercaptopyrimidina
CPSG	3-cloropropil sílica gel
SGP	sílica gel pura
DMF	N,N - dimetilformamida
N_0	número de mols de grupos 2-mercaptopyrimidina ou 4-amino-2-mercaptopyrimidina ancorados na superfície de um grama de sílica gel, ou seja, é a capacidade máxima de adsorção do material adsorvente (mol.g^{-1})
N	número de Avogadro
Nf	número de mols do soluto adsorvido por grama de material adsorvente (mol.g^{-1})
Na	quantidade inicial do íon metálico na solução
Ns	quantidade do íon metálico em solução, em equilíbrio com a fase sólida
N^S	número de sítios de adsorção por grama de adsorvente
W	massa do adsorvente (sólido)
C	concentração do soluto na solução quando se estabelece o equilíbrio de adsorção (mol.L^{-1})
$Nf^{\text{máx}}$	capacidade específica de adsorção do adsorvente ou Nf no limite de saturação dos sítios de adsorção (mol.g^{-1})

ϕ	fração de sítios de adsorção da superfície ocupada pelo íon metálico ou fração de cobertura
$\phi^{\text{máx}}$	ϕ no limite de saturação dos sítios de adsorção
	superfície da sílica gel
$\equiv\text{Si} - \text{OH}$	grupo silanol da superfície da sílica gel
S_{BET}	área superficial específica
L	unidade litro
Å	unidade Ångström
°C	temperatura centígrado
g	unidade grama
m	unidade metro
cm	unidade centímetro
cm^{-1}	número de ondas
EDTA	etilenodiaminotetracetato (sal dissódico)
T	temperatura
V	volume

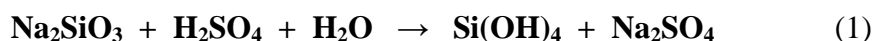
1 – INTRODUÇÃO

1.1. - Sílica gel

1.2. - Considerações e características gerais

As propriedades da superfície de alguns sólidos minerais tem sido objeto de muitos estudos devido o potencial de aplicação como matrizes adsorventes. Entre estes sólidos está a sílica gel, que pode ser considerada como um polímero amorfo, com aspecto semelhante a uma rede tridimensional rígida de partículas contínuas, irregulares e estáveis, formadas a partir da condensação do ácido silícico, Si(OH)_4 ^(1,2,3).

As características físico-químicas da sílica gel dependem do método de preparação; o mais convencional é a adição de ácido sulfúrico ou clorídrico, a uma solução de silicato ⁽²⁾, conforme esquematizado na Reação 1:



Reação 1.: Reação de formação do ácido silícico a partir de uma solução de silicato em meio ácido

Os íons silicatos são convertidos em moléculas monoméricas de ácido silícico, Si(OH)_4 , que polimerizam-se por condensação formando ácido dissilícico, trissilícico, e assim sucessivamente, como ilustra a Figura 1.

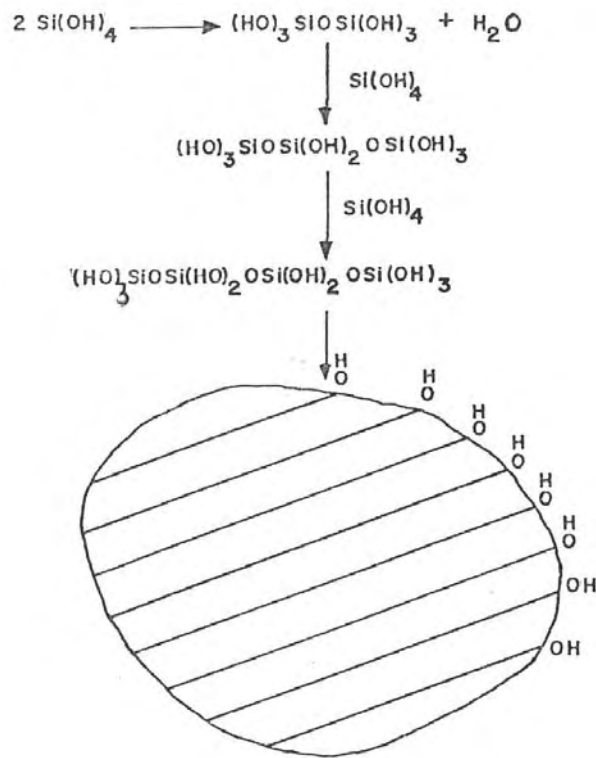


Figura 1: Formação de sílica gel

(Ref.: MOREIRA, J.C., PAVAN, L.C., e GUSHIKEM, Y., em 1990)

Este processo resulta numa solução coloidal de partículas aproximadamente esféricas de ácido polissilícico, com diâmetro cerca de 10 nm e 10.000 átomos de silício cada ⁽⁴⁾.

Ao cessar a polimerização as partículas resultantes agrupam-se formando um hidrogel que se contrai, obtendo-se um gel consistente que é, em seguida, lavado e purificado. Durante o aquecimento a 120°C, ocorre uma condensação complementar entre as partículas formando um material duro, amorfo e poroso chamado xerogel ^(1,2).

O material formado, a sílica gel, apresenta em sua estrutura unidades tetraédricas de SiO_4 , distribuídas aleatoriamente e unidas por pontes de siloxano ($\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$) no seu interior.

Fatores como pH do meio reacional e o tratamento do hidrogel, afetam diretamente as propriedades da sílica gel, tais como: área superficial específica, volume específico e tamanho dos poros ⁽⁵⁾, estes estão diretamente associados à adsorção.

1.3. - Propriedades e composição

As sílicas comerciais geralmente possuem área superficial específica de 300 a 800 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$, com diâmetro médio de poros de 20 a 150 Å e contém como impureza íons sódio (I), cálcio (II), ferro (III) alumínio (III) e titânio (IV) na ordem de 0,01% a 0,05% cada um ^(4,6).

Por ser um material poroso, a sílica gel sobressai de outros sólidos, devido sua capacidade de adsorver gases, vapores ou sólidos. Isto favorece o seu uso em diversas áreas como suporte de catalisadores homogêneos ^(2,7), cromatografia ^(8,9,10,11), adsorção de íons metálicos, não essenciais ao organismo humano, em soluções aquosas e não aquosas (meio cetônico e etanólico) ^(12,13,14) e na pré-concentração de íons metálicos ^(7,9).

Em condições normais a superfície da sílica gel é constituída por grupos silanóis ($\equiv\text{Si}-\text{OH}$) não condensados, que exercem importantes funções nos processos de adsorção, bem como água ligada de várias maneiras, enquanto que no interior do sólido apresenta ligações do tipo siloxanos ($\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$) ^(2,3,5,6,14).

Os grupos silanóis interagem fortemente com moléculas de água, álcoois, cetonas, entre outras, devido à formação de pontes de hidrogênio. Por meio da técnica de espectroscopia no infravermelho foi possível identificar dois modelos mais importantes para os prováveis tipos de grupos silanóis distribuídos sobre a superfície da sílica gel ⁽²⁾. São os

grupos hidroxilas livres e os grupos hidroxilas pareados (geminais e vicinais) como representados na Figura 2.

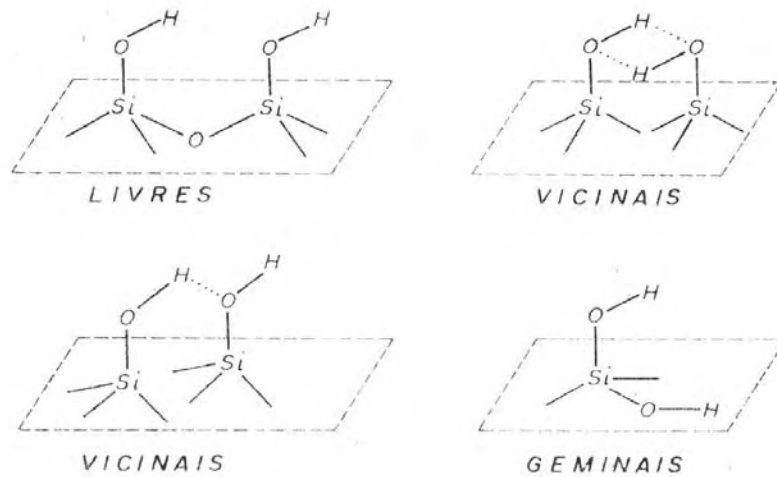


Figura 2: Tipos de grupos silanóis presentes na superfície da sílica gel

(Ref.: ANDREOTTI, I.E., em 1989)

Nos grupos silanóis isolados (ou livres) os átomos de silício na superfície possuem três ligações direcionadas à estrutura principal e uma quarta ligação unida a um único grupo -OH. No grupo silanol vicinal (ou ponte de silanol) os dois grupos silanóis simples estão unidos a dois diferentes átomos de silício próximos e unidos entre si por pontes de hidrogênio.

O terceiro tipo de silanol, o geminal, consiste de dois grupos hidroxilas que estão ligados a um átomo de silício ⁽²⁾, podendo ser melhor visualizado na Figura 3 a seguir.

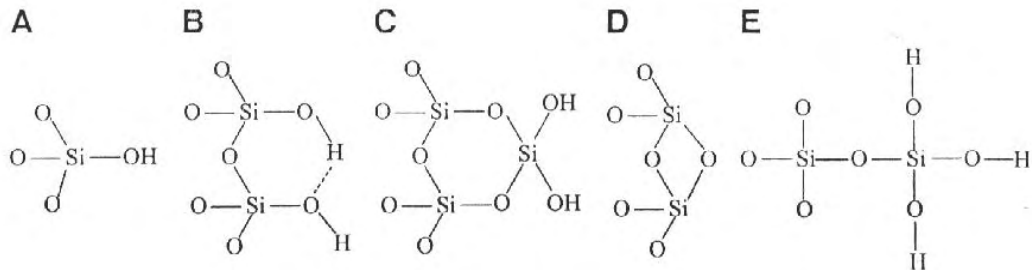


Figura 3: Os vários tipos de grupos hidroxilas na superfície da sílica gel. (A) Grupos OH livres (isolados); (B) Grupos OH vicinais; (C) Grupos OH geminais; (D) Siloxano e (E) Grupos hidroxilas triplos.

(Ref.: ALKAN, M., e DOGAN. M., em 2002)

Os grupos siloxanos também são encontrados na superfície da sílica gel, porém em proporções menores, e menos ativos à adsorção.

A adsorção de agentes químicos na sílica pode ser dificultada pela presença de moléculas de água em sua superfície ^(2,5,14). Para obtenção de uma superfície ativa à adsorção é necessário as seguintes condições:

- a superfície da sílica deve conter um número máximo de grupos silanóis por unidade de área, pois as interações de adsorção da superfície com os grupos organofuncionais dependem do número e distribuição dos grupos silanóis presentes na superfície;

- as moléculas de água fisicamente adsorvidas, ou por pontes de hidrogênio, devem ser quantitativamente removidas, pois a presença de água dificulta a funcionalização química da superfície da sílica gel.

A ativação da sílica gel, por meio de tratamento térmico à 150°C ^(2,3,6,12,14) é suficiente para remoção das moléculas de água sem prejudicar a estrutura superficial. A remoção da água fracamente adsorvida ocorre até temperatura de 100°C-200°C, é um processo reversível e também pode ser removida por solventes líquidos. Já as moléculas de água ligadas por ligações coordenadas, ligações que se formam entre um par de elétrons livres do oxigênio da molécula de água e os orbitais “d” vazios do átomo de silício, são removidas a partir de 200°C. A ativação a temperaturas mais elevadas reduz a atividade da superfície da sílica gel devido à remoção de grupos silanóis ⁽¹²⁾. O aquecimento entre 200°C e 400°C leva a condensação de muitos grupos silanóis vicinais e geminais com liberação de mais água e formação de grupos siloxanos. Em 400°C começa a condensação dos grupos silanóis livres, aumentando a quantidade de grupos siloxanos. Isso promove a existência de grupos –OH livres - isolados, dificultando assim, a rehidratação ^(1,3,14). Em torno de 750°C estarão presentes apenas grupos silanóis livres – isolados, em torno de 1,3 grupos.nm⁻².

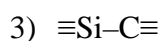
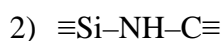
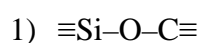
Estudos mostram que a concentração dos grupos silanóis (–OH) na superfície da sílica gel após ser submetida a um aquecimento de 120°C-150°C, varia de 4,5 a 8,0 grupos OH.nm⁻², dependendo do tipo de sílica ^(15,16,17,18). Geralmente é aceito que a quantidade de grupos –OH situa-se entre 4 e 5 grupos OH.nm⁻².

1.4. - Organofuncionalização da superfície da sílica gel

A organofuncionalização é um processo de modificação de superfícies de adsorventes porosos, por meio de ligação química com grupos organofuncionais, envolvendo uma reação entre o suporte e um agente modificador adequado.

A sílica gel é um adsorvente inorgânico bastante usado como suporte neste tipo de reação. Seu comportamento químico, determinado pela reatividade dos grupos silanóis presentes na superfície, permite não só a adsorção física de várias substâncias, mas também reações químicas com moléculas orgânicas, modificando inteiramente as propriedades da sílica original.

Os principais tipos de ligações entre a superfície da sílica gel e as moléculas orgânicas, são ^(5,12,19):



As estabilidades térmica e hidrolítica, assim como a dificuldade da formação desses tipos de ligações com a superfície, aumentam na ordem $1 < 2 < 3$. A ligação do tipo $\equiv\text{Si}-\text{C}\equiv$ é preferida para ancorar grupos ligantes à superfície da sílica gel, pois é um processo realizado em condições brandas ^(16,19)

A modificação da superfície da sílica confere a essa superfície, propriedades específicas permitindo diversas aplicações, entre elas a adsorção de íons metálicos.

1.5. - Adsorção em solução

A adsorção em solução é um dos processos naturais que resulta na imobilização e acúmulo do íon metálico, contido num determinado líquido, fixando-se a superfície de um sólido estático ⁽²⁰⁾, o adsorvente. O processo de adsorção pode ser usado na redução da concentração de uma espécie poluente, quando esta encontra em níveis acima do permitido ao ser humano.

Dependendo da força das ligações que ocorrem entre as moléculas adsorvidas e o adsorvente, podem-se diferenciar dois tipos de adsorção: adsorção física e adsorção química (quimissorção).

Na adsorção física nenhuma ligação química é quebrada ou formada, o átomo ou molécula é fixado(a) à superfície por forças de Van der Waals, logo a natureza química do adsorvato não é alterada.

Na adsorção química ou quimissorção, o átomo ou molécula é fixado(a) à superfície do adsorvente através da sobreposição de orbitais com a formação de fortes ligações químicas ⁽²¹⁾. O conjunto, superfície do adsorvente e o adsorvato, pode ser considerado como uma nova entidade química.

Vários modelos foram propostos a fim de explicar o fenômeno da quimissorção. A primeira teoria quantitativa foi apresentada por Langmuir em 1918 que baseou seu modelo em hipóteses, supondo um sistema de formação de monocamadas. Considerou que as moléculas adsorvidas fixavam-se na superfície do adsorvente em sítios definidos e localizados, onde cada sítio permitiria apenas uma entidade adsorvida e a energia correspondente seria a mesma em todos os sítios da superfície. Esse tipo de adsorção ocorre sempre que, uma quantidade adsorvida atinge um valor máximo a uma determinada concentração e permanece constante.

Quantitativamente, a adsorção pode ser expressa por parâmetros como ⁽¹⁾:

- **Nf**, que representa o teor de soluto adsorvido por unidade de massa do adsorvente. Expresso em mol.g^{-1} ;
- **C**, que representa a concentração do soluto na solução, quando estabelece o equilíbrio de adsorção. Expresso em mol.L^{-1} .

O processo completo de adsorção pode ser descrito quantitativamente por meio de isotermas de adsorção, que a temperatura constante, fornece dados relacionados a quantidade adsorvida (**Nf**) e a concentração do soluto (**C**), depois de estabelecido o equilíbrio ⁽²²⁾, como representado na Figura 4 abaixo.

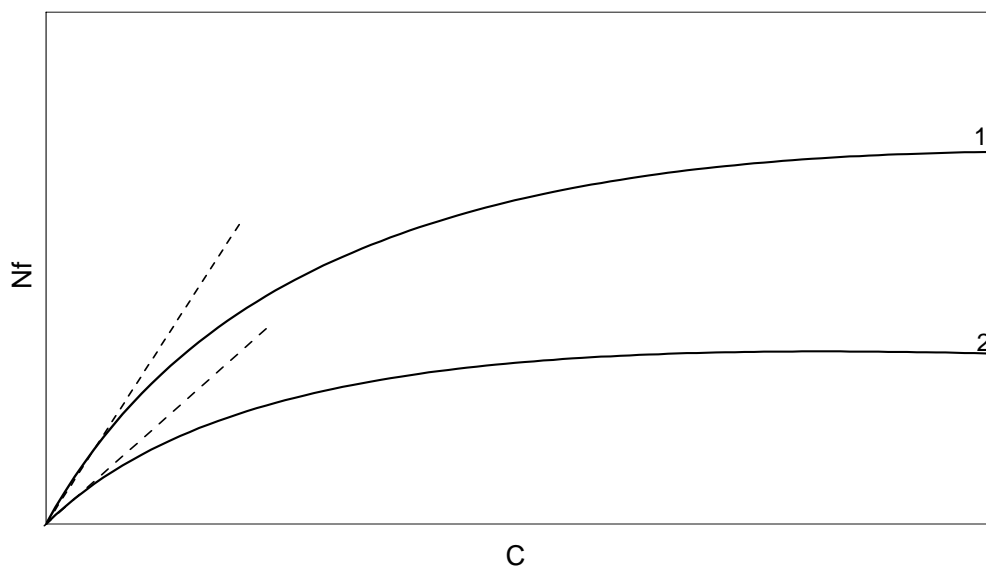


Figura 4: Isotermas de adsorção

(Ref.: MOREIRA, J.C., em 1989)

A parte inicial da isoterma indica que, nessa região a adsorção é praticamente proporcional às concentrações de equilíbrio, com baixos valores para os parâmetros N_f e C . Nessas condições, existem consideráveis porções de superfície adsorvente que ainda permanecem livres. Com o aumento da concentração do adsorvato, a quantidade do material adsorvido na superfície sólida tende a um valor constante. Nessa situação, os sítios de adsorção na superfície do material adsorvente encontram-se completamente saturados com o adsorvato. A quantidade de substância adsorvida não dependerá mais da concentração do adsorvato.

A adsorção em solução é fortemente afetada pela polaridade e porosidade da matriz adsorvente. No caso da sílica gel, os grupos silanóis da superfície funcionam como um ácido fraco com pK_a em torno de 9,0. Estes grupos formam pontes de hidrogênio com moléculas de água, álcoois e éteres, e interagem fracamente com benzeno e olefinas.

Como regra geral, adsorventes não-polares adsorvem melhor solutos não-polares, enquanto que adsorventes polares adsorvem melhor solutos também polares.

A porosidade da superfície também desempenha uma função importante, pois com o seu aumento, a adsorção de partículas menores também aumenta. Com isso as partículas maiores não conseguem penetrar nesses poros, a adsorção decresce, ou em alguns casos, torna-se muito lenta.

Quanto à natureza química do soluto na adsorção torna-se difícil uma generalização, uma vez que o mesmo depende da polaridade da superfície adsorvente e também das propriedades do solvente. O processo de adsorção a partir de soluções envolve pelo menos três forças de interação: soluto-solvente, soluto-adsorvente e solvente-adsorvente ^(12,14). Assim, a adsorção em solução, de um soluto por um sólido, representa um processo de competição entre o soluto e o solvente.

Considera-se que a adsorção de íons metálicos sobre a superfície da sílica gel modificada, depende do grau de funcionalização, isto é, do número de grupos, 4-amino-2-mercaptopyrimidina ou 2-mercaptopyrimidina, ancorados por unidade de superfície. Quanto maior o número de grupos organofuncionais ancorados sobre a superfície, maior será a capacidade de adsorção do material.

1.6. – Espectroscopia no infravermelho

O espectro no infravermelho da sílica gel pura, (SGP), apresenta limitações para a caracterização de grupos funcionais quimicamente ligados à superfície ⁽²³⁾, como:

- afinidade da sílica por vapor de água;
- baixa quantidade de material orgânico ligado à superfície;
- às absorções da matriz, sílica gel, que obscurecem as absorções do grupo funcional em algumas regiões do espectro ^(5,14,23).

A Figura 5, representa o espectro infravermelho da sílica gel pura obtida por reflectância difusa. A banda fina e aguda na frequência de 3750 cm^{-1} é atribuída ao estiramento dos grupos hidroxilas livres devido aos grupos silanóis da superfície. Uma banda adicional larga e indistinta que aparece na região em torno de 3550 a 3350 cm^{-1} , corresponde às vibrações de estiramento de grupos hidroxilas pareados ligados um ao outro por pontes de hidrogênio ^(23,24,25) e grupos hidroxilas O-H, da molécula de água adsorvida fisicamente. Na região entre 3700 e 3200 cm^{-1} observa-se uma banda larga correspondente às vibrações de estiramento simétrico do grupo Si-OH. As absorções referentes à combinação do esqueleto da sílica ocorrem na região entre 2000 - 1870 cm^{-1} , e uma banda em 1630 e 3350 cm^{-1} corresponde à deformação angular da molécula de água ^(23,26). Na região abaixo de 1300 cm^{-1} é atribuída às vibrações assimétricas da cadeia, Si-O-Si, porém as informações espectrais,

nesta região do espectro da sílica gel funcionalizada, são obtidas com dificuldades devido as fortes absorções causadas devido à dispersão da luz pela matriz de sílica gel. Os intervalos disponíveis no espectro de sílica gel para uso do material funcionalizado estão entre 2800-2000 cm^{-1} e 1800-1300 cm^{-1} .

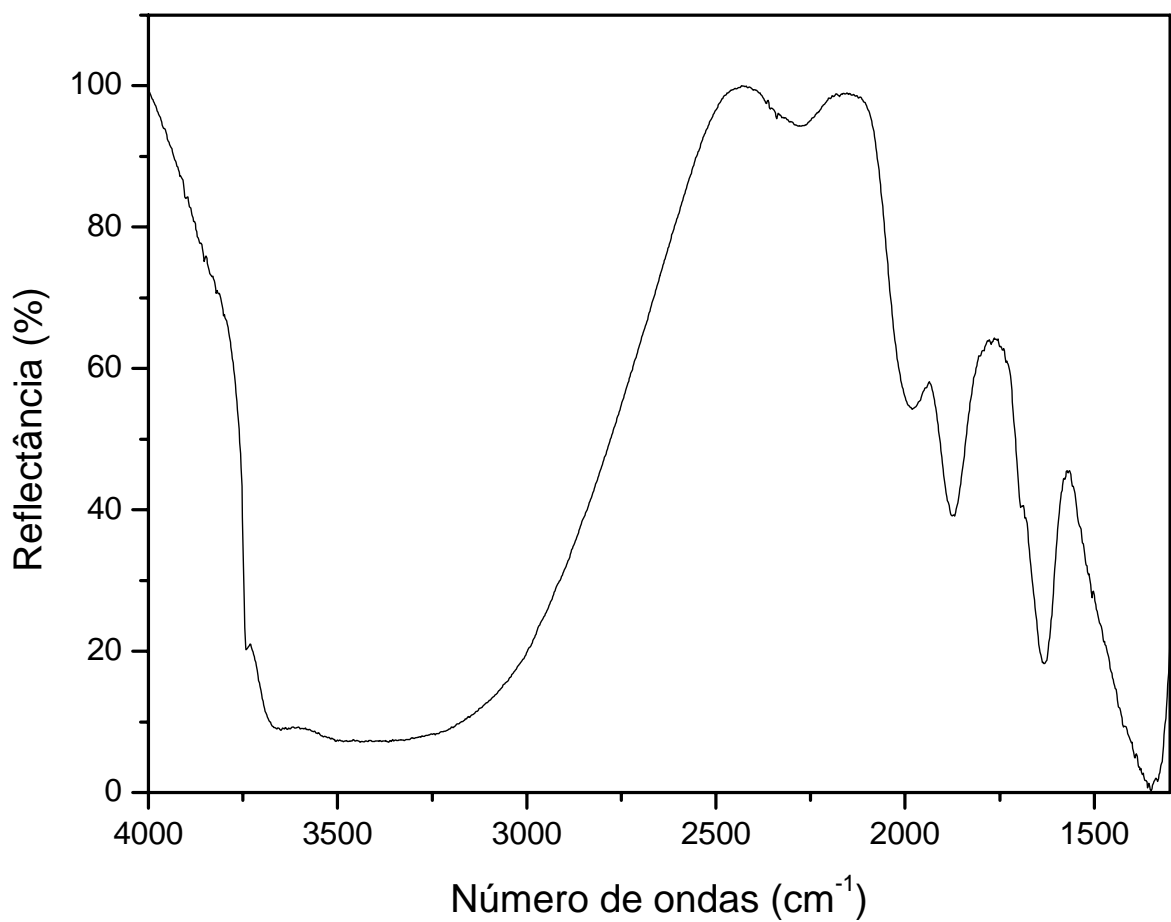


Figura 5: Espectro de absorção no infravermelho da sílica gel pura.

2. – OBJETIVOS

O objetivo apresentado para este trabalho é a modificação da superfície da sílica gel pura com grupos organofuncionais como: 4-amino-2-mercaptopirimidina e 2-mercaptopirimidina. Estes compostos foram escolhidos com a finalidade de comparar suas capacidades de adsorção e verificar o efeito do grupo amino presente somente na estrutura do 4-amino-2-mercaptopirimidina.

Como aplicação dos materiais funcionalizados, optou-se pelo estudo de adsorção de íons metálicos presentes em soluções aquosas e não-aquosas diluídas. Usou-se o íon metálico Cu(II) para o estudo de adsorção, devido à habilidade que estas superfícies modificadas têm em formar complexos com cátions de metais de transição.

O íon Cu(II), paramagnético, foi escolhido porque pode ser utilizado, em futuros trabalhos, como sonda para determinação do arranjo estrutural dos complexos metálicos formados na superfície da sílica, através da técnica de ressonância paramagnética de elétrons.

A capacidade de adsorção de um íon metálico, pela sílica gel quimicamente modificada, depende fortemente da natureza, a polaridade, do solvente. Para confirmar tais propriedades, neste trabalho realizaram-se estudos de adsorção em meio aquoso, e em meio não-aquoso usando etanol e acetona. Neste contexto, verificaram-se também os efeitos de variações de tempo para o estabelecimento dos equilíbrios de adsorção e, o comportamento adsorvente de sais metálicos usando diferentes contra-íons.

Utilizou-se para a caracterização dos materiais funcionalizados, 3(4-amino-2-mercaptopirimidina)propil sílica gel (AMSG) e 3(2-mercaptopirimidina)propil sílica gel (MPSG), técnicas como, análise elementar de nitrogênio, área superficial específica (S_{BET}) e espectroscopia na região do infravermelho.

3. - PARTE EXPERIMENTAL

3.1. - Solventes e reagentes empregados

Na síntese dos materiais organofuncionalizados e estudos de adsorção de íons Cu^{2+} , utilizaram-se vários solventes e reagentes, os quais estão resumidamente apresentados a seguir:

- a) Etanol (Ecibra): utilizou-se o produto puro, sem tratamento, com 99,5% de pureza;
- b) Acetona (Synth): empregou-se o produto puro, sem tratamento, com 99,5% de pureza;
- c) Tolueno (Aldrich): usou-se o produto anidro puro, sem tratamento, com 99,8% de pureza;
- d) N,N – Dimetilformamida (Aldrich): utilizou-se o produto anidro, sem tratamento, com 99,8% de pureza;
- e) Água destilada/ deionizada: empregou-se na determinação dos íons Cu^{2+} em solução;
- f) Sílica gel (Merck): utilizaram-se amostras de Sílica Gel 60 (Merck), para cromatografia em coluna, com tamanho de partícula de 0,063-0,200 mm (70-230 mesh ASTM);
- g) 3-Cloropropiltrimetoxisilano (Aldrich): empregou-se o produto puro, sem tratamento, com 97% de pureza;
- h) 2-Mercaptopirimidina e 4-amino-2-mercaptopirimidina (Aldrich): utilizaram-se os produtos puros sem tratamento, com 98% e 97% respectivamente;
- i) Cloreto de cobre dihidratado, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Vetec);
- j) Brometo de cobre, CuBr_2 (Aldrich);
- k) Perclorato de cobre hexahidratado, $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich).

3.2. - Ativação da superfície de sílica gel

A superfície da sílica gel é constituída por grupos silanóis não condensados, estes exercem funções fundamentais nos processos de adsorção. Para que a sílica gel tenha uma superfície ativa à adsorção, esta deve ser completamente isenta de moléculas de água contendo, portanto, o máximo de grupos silanóis ($\equiv\text{Si}-\text{OH}$) por unidade de área. Desta forma a ativação da superfície da sílica gel faz-se necessária para remover as moléculas de água fisicamente adsorvidas ou ligadas por pontes de hidrogênio, tornando os grupos silanóis acessíveis ao agente modificador.

A ativação da sílica gel 60 (Merck – para cromatografia) foi feita em estufa a vácuo (pressão de 0,05 MPa) a 130°C durante 3 horas. Posteriormente guardou-se num dessecador.

3.3. - Síntese da sílica gel funcionalizada

A sílica gel ativada foi funcionalizada com dois diferentes compostos orgânicos: 2-mercaptopirimidina e 4-amino-2-mercaptopirimidina, cujas estruturas são respectivamente:



Este processo envolveu duas etapas.

3.3.1. - Síntese da 3-cloropropil sílica gel (CPSG)

Nesta fase a superfície da sílica gel ativada foi quimicamente modificada através da reação com 3-cloropropiltrimetoxissilano, que reage com os grupos silanóis, expostos na superfície da sílica gel, através dos grupos metoxilas. Num balão de fundo redondo (1000 mL), adicionou-se 55 mL de 3-cloropropiltrimetoxissilano, 160g de sílica gel ativada e aproximadamente 350 mL de tolueno, quantidade suficiente para cobrir o sólido. Esta suspensão foi aquecida a 150°C, em banho de óleo e mantida sob refluxo em atmosfera de nitrogênio, com agitação mecânica por aproximadamente 40 horas. O sólido resultante foi separado por meio de filtração em funil de Buchner, à temperatura ambiente. Em seguida, este material foi transferido para um extrator de Soxhlet e lavado com tolueno e etanol sob refluxo por aproximadamente 48 horas. Este processo tem a finalidade de eliminar algum excesso de alcoxisilano não ligado. O material resultante, 3-cloropropil sílica gel, (CPSG), conforme ilustrado na Reação 2, foi seco em estufa a 60°C e mantido em dessecador.

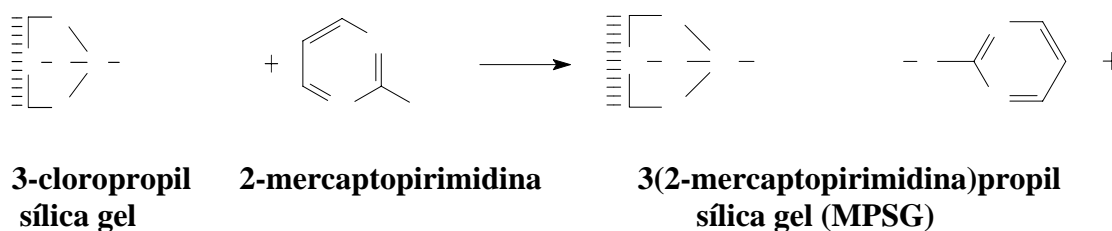


Reação 2. Reação de preparação da 3-cloropropil sílica gel

3.3.2. - Síntese da 3(2-mercaptopirimidina)propil sílica gel (MPSG)

Num balão de fundo redondo (1000 mL), adicionou-se 50g de 3-cloropropil sílica gel (CPSG), obtido na primeira fase, 10,17g de 2-mercaptopirimidina e aproximadamente 200 mL de N,N-dimetilformamida, usado como solvente, volume suficiente para cobrir o sólido. O sistema foi mantido sob refluxo, em atmosfera de nitrogênio, com agitação mecânica por aproximadamente 40 horas.

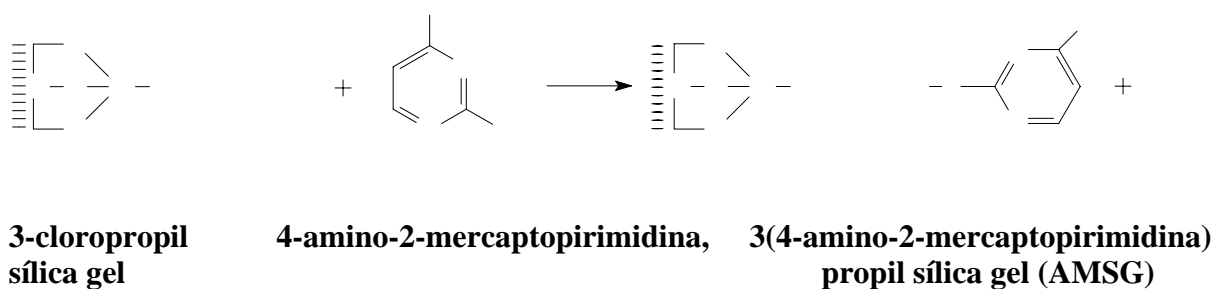
O material organofuncionalizado, (MPSG), representado na Reação 3, foi separado em funil de Buchner, a temperatura ambiente, e em seguida lavado com tolueno e etanol, sob refluxo, por 24 horas usando um extrator Soxhlet. O objetivo das lavagens sucessivas é de eliminar algum excesso de organoalcoxisilano não funcionalizado.



Reação 3. Reação de síntese da 2-mercaptopirimidina propil sílica gel.

3.3.3. - Síntese do 3(4-amino-2-mercaptopirimidina)propil sílica gel (AMSG)

Num balão de fundo redondo (1000 mL) adicionou-se 50g de CPSG, obtido na primeira fase, 6,84g de 4-amino-2-mercaptopirimidina e aproximadamente 190 mL de N,N-dimetilformamida, usado como solvente, volume suficiente para cobrir o sólido. O sistema foi mantido sob refluxo e atmosfera de nitrogênio com agitação mecânica, por aproximadamente 40 horas. Em seguida o material foi filtrado e lavado sob refluxo sucessivamente com tolueno e etanol. Finalmente o material funcionalizado (AMSG), representado pela Reação 4, foi seco em estufa a 60°C e mantido em dessecador.



Reação 4. Reação de síntese da 4-amino-2-mercaptopirimidina propil sílica gel

3.4. – Caracterização preliminar dos materiais funcionalizados

3.4.1. – Análise de nitrogênio

As determinações de nitrogênio presentes nos materiais modificados, foram feitas pelo método de análise elementar de nitrogênio, realizado pelo Instituto de Química de São Carlos, usando o aparelho Elemental Analysis EA 1110 da CE Instruments.

3.4.2. – Medidas da área superficial específica (S_{BET})

As áreas específicas da SGP e das sílicas gel funcionalizadas, AMMSG e MPSG, foram determinadas pelo método elaborado por BRUNAUER, EMMETT e TELLER (método B.E.T.), realizado pelo Instituto de Química da Unicamp, Campinas, usando o aparelho Micromeritics Flow Sorb 2300 da Micromeritics Instruments Corporation (Norcross, USA).

3.4.3 - Espectro no infravermelho

Os espectros no infravermelho das amostras de sílica gel pura (SGP), sílica gel modificada com 3-cloropropiltrimetoxisilano (CPSG) e das sílicas gel funcionalizadas (AMSG e MPSG), foram obtidos na região de $1800-1350\text{ cm}^{-1}$, pelo método de reflectância ⁽²⁴⁾, usando como parâmetros: abertura 69, resolução 4 e velocidade 0,6329. Utilizaram-se amostras do material puro aquecidas a 90°C e depois trituradas até completa pulverização.

Os espectros no infravermelho foram obtidos em um Espectrofotômetro Nicolet, 670 FT-IR da Nicolet Instruments, do Departamento de Física e Química da Unesp, campus de Ilha Solteira.

3.4.4. – Adsorção de íons metálicos sobre a superfície do AMSG e MPSG em meio etanólico, cetônico e aquoso

Inicialmente preparou-se soluções estoques dos sais de cobre CuX_2 ($\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^- e ClO_4^-) nos solventes não-aquosos etanol e acetona anidros e em solvente aquoso, em torno de $5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, padronizadas com EDTA $1,00 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, e utilizados no processo de adsorção.

Para a construção das isotermas de adsorção foi utilizado o seguinte procedimento: à erlenmeyers de 250 mL adicionou-se aproximadamente 100mg do material funcionalizado (AMSG ou MPSG), adicionou-se aos frascos 50 mL de soluções de concentrações conhecidas, obtidas a partir da diluição de diferentes alíquotas da solução estoque de cobre no solvente correspondente. As misturas foram agitadas, por 45 minutos a 25°C . Após este período, foram mantidas em repouso por aproximadamente 10 minutos. Em seguida retirou-se alíquotas de 10 mL das soluções sobrenadantes para determinações das concentrações de equilíbrio dos cátions metálicos por titulação complexométrica com EDTA. Para as soluções não-aquosas, evaporou-se lentamente o solvente de cada alíquota e em seguida adicionou-se água bidestilada para dissolver o sal. Cada alíquota foi titulada complexometricamente com EDTA adicionado por meio de uma microbureta (Metrohm-E457), adicionou-se também, tampão e indicador apropriado para a determinação do metal cobre ⁽²⁷⁾.

O tempo da reação, até atingir o equilíbrio, também foi determinado como no procedimento descrito acima, porém usando várias alíquotas com soluções de mesma concentração alterando somente os tempos de reação, variando de 10 a 50 minutos.

4. - RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. – Etapas das sínteses para a obtenção das sílicas gel modificadas com 2-mercaptopirimidina e com 4-amino-2-mercaptopirimidina

As sínteses das sílicas gel funcionalizadas com os grupos 2-mercaptopirimidina e 4-amino-2-mercaptopirimidina envolveram duas etapas. Na primeira etapa os grupos silanóis (–OH) da superfície da sílica gel pura ativada, como ilustrado na Reação 2, foram modificados quimicamente com os grupos metoxila da molécula do 3-cloropropiltrimetoxisilano.

Para determinar a quantidade do agente modificador considerou-se ^(1,12), que a concentração de grupos silanóis ($\equiv\text{Si-OH}$) na superfície da sílica é em torno de 4 a 5 grupos.nm⁻² (β_{OH}). Sabendo-se o valor da área superficial específica (S_{BET}) da sílica, $S_{\text{BET}} = 486.0 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, foi possível estimar a quantidade de mols de grupos silanóis (η_{OH}) disponíveis para a sílica em questão.

O valor de η_{OH} foi determinado usando-se a Equação 1:

$$\frac{\eta_{\text{OH}}}{W} = \frac{S_{\text{BET}} \cdot \beta_{\text{OH}}}{N} \quad (1)$$

onde: S_{BET} = área superficial específica, dada em nm².g⁻¹;

β_{OH} = número de grupos silanóis por nm²;

η_{OH} = quantidade de mol de grupos silanóis por g;

W = massa de sílica gel, em g;

N = número de Avogadro.

Resolvendo a Equação 1, temos:

$$\eta_{\text{OH}} = (486,0 \times 10^{18} \text{ nm}^2 \cdot \text{g}^{-1}) \times (4,5 \text{ OH nm}^{-2}) \times (50,0\text{g}) / 6,023 \times 10^{23}$$

$$\eta_{\text{OH}} = 0,181$$

Este dado permite supor que existiria aproximadamente 0,181 mol de grupos silanóis em 50g de sílica gel. Admitindo que para cada mol do agente modificador são necessários 3 mols de grupos silanóis da superfície da sílica (devido às três metoxilas), para que todos os grupos silanóis (0,181 mol) reagissem, seriam necessários aproximadamente 0,060 mol (15 mL) do agente modificador (massa molecular = 240,81 e densidade 1,007 g/mL). Na prática utilizou-se 20 mL de cloropropiltrimetoxisilano, para garantir um máximo de modificações possíveis.

Na literatura são apresentadas três possibilidades de reação da molécula de alcoxisilano em relação ao número de grupos silanóis da superfície da sílica gel disponíveis. Por razões estéricas, espera-se que somente um ou dois grupos metoxilas (–OR) do agente modificador, possam reagir com os grupos silanóis ($\equiv\text{Si-OH}$) da superfície da sílica gel (estrutura 1 e 2) da Figura 6, ^(2,8,24,28,29).

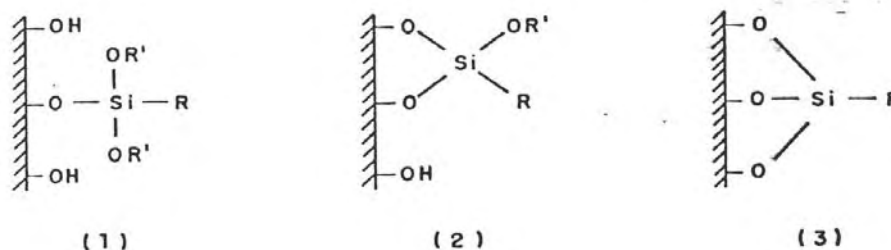


Figura 6: Possíveis estruturas (1, 2 e 3) a serem formadas na superfície da sílica gel

Há também a possibilidade de três grupos metoxila do alcoxisilano reagirem com grupos silanóis na superfície da sílica gel, representado pela estrutura 3 da Figura 6 ^(28,29). Porém a estrutura mais provável para representar as ligações entre os grupos silanóis ($\equiv\text{Si-OH}$) com o agente modificador ⁽³⁰⁾, seria conforme mostrado na Figura 7.

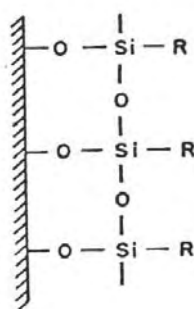


Figura 7: Estrutura a ser formada na superfície da sílica gel

Na segunda etapa do processo, a 3-cloropropil sílica gel (CPSG) reagiu com 2-mercaptopirimidina e 4-amino-2-mercaptopirimidina, resultando as sílicas funcionalizadas, 3(2-mercaptopirimidina) propil sílica gel (MPSG) de coloração amarelo claro, e 3(4-amino-2-mercaptopirimidina) propil sílica gel (AMSG) de coloração branca, respectivamente, conforme as Reações 3 e 4.

O átomo de cloro (Cl) ligado covalentemente ao grupo 3-cloropropil sílica gel, por ser muito reativo, é facilmente substituído por bases mais fortes, e representa um centro susceptível ao ataque nucleofílico ⁽³¹⁾. A ligação da molécula organofuncional com a matriz ocorre, possivelmente através do átomo de enxofre. Alguns autores ^(32,33,34) afirmam que, no caso destes compostos usados 2-MPM e 4-AMP, a alquilação ocorre por meio do átomo de enxofre exocíclico, que funciona como átomo doador de elétrons, podendo ser usado na preparação da sílica modificada e posteriormente usados no processo de adsorção e pré-concentração de íons metálicos.

A evidência de que ocorreu a funcionalização da sílica gel, com os grupos 2-mercaptopirimidina e 4-amino-2-mercaptopirimidina, foi comprovada por sua capacidade de reter íons metálicos em solução, modificando sua coloração. Por exemplo, a superfície da AMMSG adquire a coloração verde quando em contato com solução etanólica de CuCl_2 , mantendo esta coloração mesmo após lavar a superfície repetidas vezes com álcool etílico anidro. O mesmo não aconteceu quando realizou o mesmo teste com a sílica gel pura e com a 3-cloropropil sílica gel (CPSG). Esta mudança de cor foi menos perceptível para a MPSG, devido a sua própria cor amarelada.

4.2. – Caracterização das sílicas gel funcionalizadas, MPSG e AMMSG

4.2.1. – Análise de nitrogênio

A análise elementar de nitrogênio realizada para as sílicas modificadas, MPSG (1,96% de nitrogênio) e AMMSG (3,11% de nitrogênio), permitiu avaliar a quantidade de grupos ancorados por unidade de massa do material. No caso da MPSG, cada grupo ancorado na superfície da sílica gel tem 2 átomos de nitrogênio em sua estrutura, conclui-se estarem fixos ($1,96 \times 10^{-2} / 28 = 7,007 \times 10^{-4}$), $7,007 \times 10^{-4}$ mols de grupos nitrogenados por grama de material funcionalizado (N_0), denominado de capacidade máxima de adsorção. Para a AMMSG, cada grupo ancorado na superfície da sílica gel tem 3 átomos de nitrogênio em sua estrutura, estando fixo ($3,11 \times 10^{-2} / 42 = 7,413 \times 10^{-4}$), $7,413 \times 10^{-4}$ mols de grupos nitrogenados por grama de material funcionalizado (N_0).

4.2.2 – Medidas de área superficial específica (S_{BET})

Os resultados obtidos da determinação da área superficial específica (S_{BET}) por grama de sílica gel pura e sílicas gel funcionalizadas, estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1: Dados referentes à área superficial específica da sílica gel pura e da sílica funcionalizada.

Material	S_{BET} ($m^2 \cdot g^{-1}$)	ΔS_{BET} ($m^2 \cdot g^{-1}$)
SGP	486,0	-
MPSG	405,0	81,0
AMSG	383,0	103,0

A diminuição no valor da área superficial específica, após ancoragem dos grupos organofuncionais na superfície da sílica gel pura, deve-se ao recobrimento dos poros da superfície da sílica gel pura através dos grupos organofuncionalizados, impedindo dessa maneira o acesso, a adsorção física, de moléculas de nitrogênio gasoso durante a medida da área ⁽³⁵⁾.

4.2.3. - Estimativa da distância média entre os grupos organofuncionais ancorados na superfície da sílica gel

O grau de funcionalização da superfície da sílica gel pode ser expresso em termos da quantidade de grupos funcionais ligados à superfície por unidade de área ^(36,37), ou seja, densidade (d) superficial de moléculas, a qual pode ser determinada através da Equação 2:

$$d = \frac{N_0 \cdot N}{S_{BET}} \quad (2)$$

onde, N_0 = quantidade de mol de 2-mercaptopirimidina ou de 4-amino-2-mercaptopirimidina ancoradas por g de sílica;

N = número de Avogadro;

S_{BET} = área superficial específica, dada em $\text{nm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

Conhecendo-se a densidade (d) superficial da molécula e sabendo-se que a área (S) ocupada por uma molécula de 2-mercaptopirimidina ou de 4-amino-2-mercaptopirimidina será $S = 1/d$, pode-se estimar a distância média (ℓ) entre as moléculas de 2-mercaptopirimidina ou de 4-amino-2-mercaptopirimidina funcionalizadas sobre a superfície da sílica gel. Isto possibilita uma idéia mais completa sobre a disposição das moléculas organofuncionalizadas na superfície do substrato. Para isso delimita-se arbitrariamente um espaço quadrado sobre a superfície, com área (S) dada por ℓ^2 , onde $\ell \{ \ell = (S)^{1/2} \}$ é a distância média entre as moléculas.

Para a MPSG com $N_0 = 7,007 \times 10^{-4}$ mols.g⁻¹ e $S_{\text{BET}} = 405,0$ m².g⁻¹, encontrou-se $d = 1,042$ moléculas.nm⁻² e $\ell = 0,979$ nm, e para a AMSG com $N_0 = 7,413 \times 10^{-4}$ mols.g⁻¹ e $S_{\text{BET}} = 383,0$ m².g⁻¹, encontrou-se $d = 1,166$ moléculas.nm⁻² e $\ell = 0,926$ nm.

Portanto a distância média entre dois grupos nitrogenados ancorados na MPSG e na AMSG, será dada pela distância correspondente ao lado do quadrado, 0,979 nm para a MPSG e 0,926 nm para a AMSG, considerando-se que os grupos funcionais estão ligados perpendicularmente à superfície.

4.2.4. – Espectros no infravermelho do 4-amino-2-mercaptopirimidina, do 2-mercaptopirimidina e das sílicas gel funcionalizadas, MPSG e AMSG

Comparando o espectro da sílica gel pura, Figura 5, com o da sílica gel modificada com 3-cloropropiltrimetoxisilano (CPSG), obtida na primeira fase, Figura 8, observa-se o aparecimento de novas bandas localizadas na frequência de 2850, 1442 e 703 cm^{-1} . As duas primeiras são atribuídas como sendo bandas de deformação angular assimétrica no plano [$\delta_a(\text{CH}_2\text{-Cl})$] e deformação angular simétrica fora do plano [$\delta_s(\text{CH}_2\text{-Cl})$], respectivamente. Na região de 3000-2950 cm^{-1} aparece uma banda fraca atribuída ao grupamento $-\text{CH}_2$ e em 1410 cm^{-1} uma banda fraca atribuída à deformação angular simétrica no plano do grupamento Si-CH_2 ⁽³⁸⁾, relacionados na Tabela 2.

A Figura 9 representa os espectros dos compostos puros, 4-amino-2-mercaptopirimidina (4-AMP) e 2-mercaptopirimidina (2-MPM). As Tabelas 3 e 4 apresentam as atribuições dos valores das frequências das principais bandas do espectro infravermelho para os dois compostos puros, 4-AMP e 2-MPM, respectivamente.

A Figura 10 representa os espectros da sílica gel pura e das sílicas gel funcionalizadas na região de 4000-400 cm^{-1} , observa-se, nos espectros das sílicas gel funcionalizadas, o desaparecimento da banda na região de 3750 cm^{-1} , referente aos grupos hidroxilas livres presentes na sílica gel pura. Comparando o espectro da sílica gel pura com o das sílicas gel funcionalizadas observa-se que as principais alterações ocorrem na região aproximadamente entre 1800-1300 cm^{-1} , conforme apresentados na Figura 11 e Tabela 5.

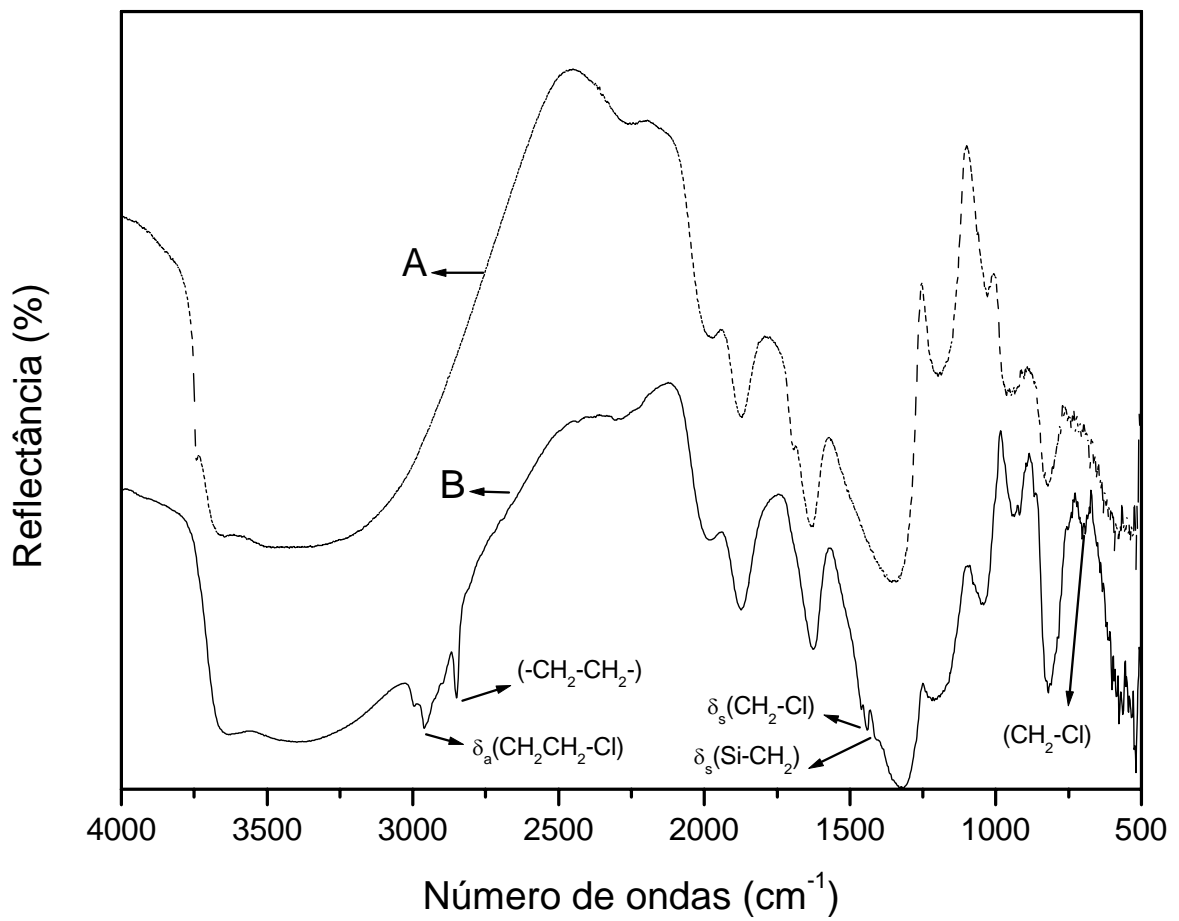


Figura 8: Espectros no infravermelho da SGP (A) e CPSG (B).

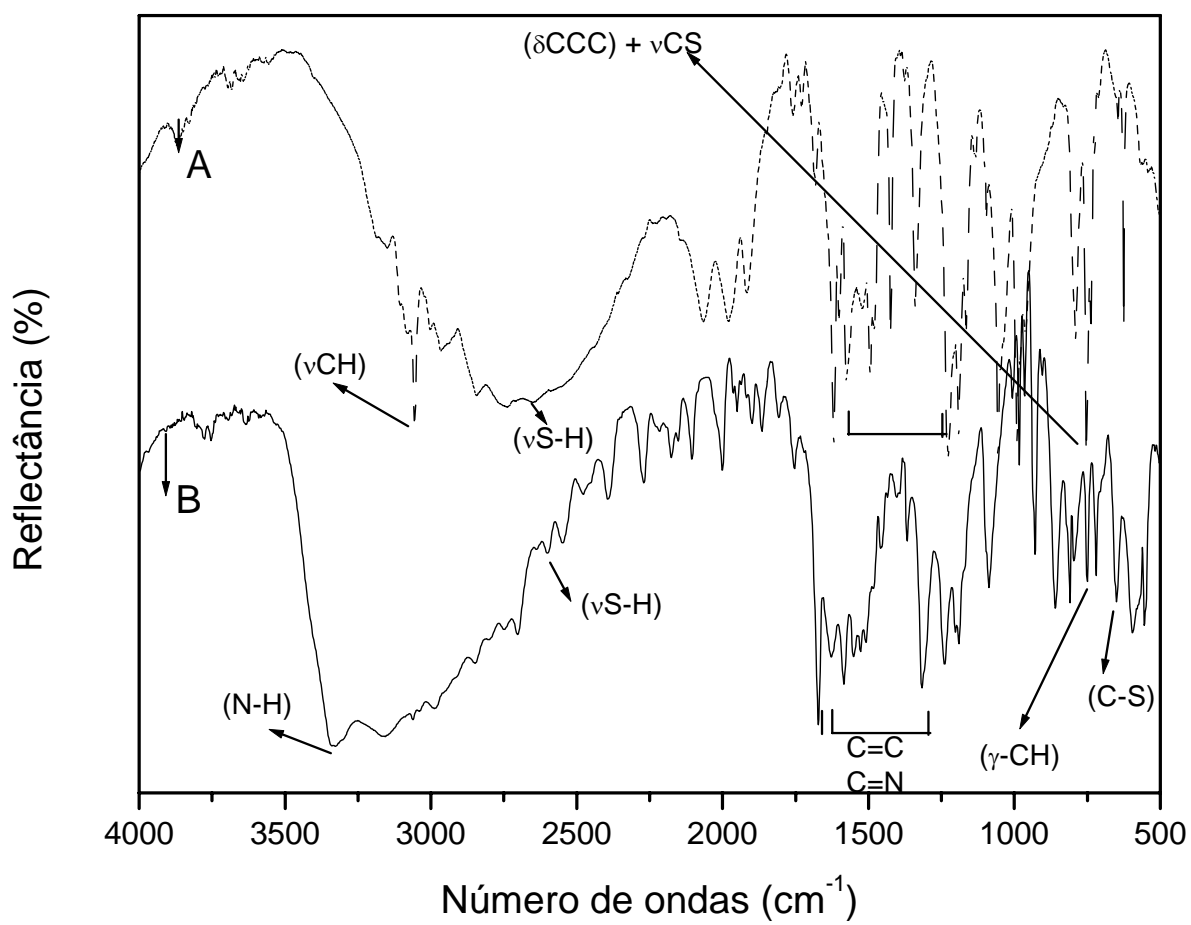


Figura 9: Espectros no infravermelho do 2-mercaptopyrimidina, 2-MPM (A) e 4-amino-2-mercaptopyrimidina, 4-AMP (B).

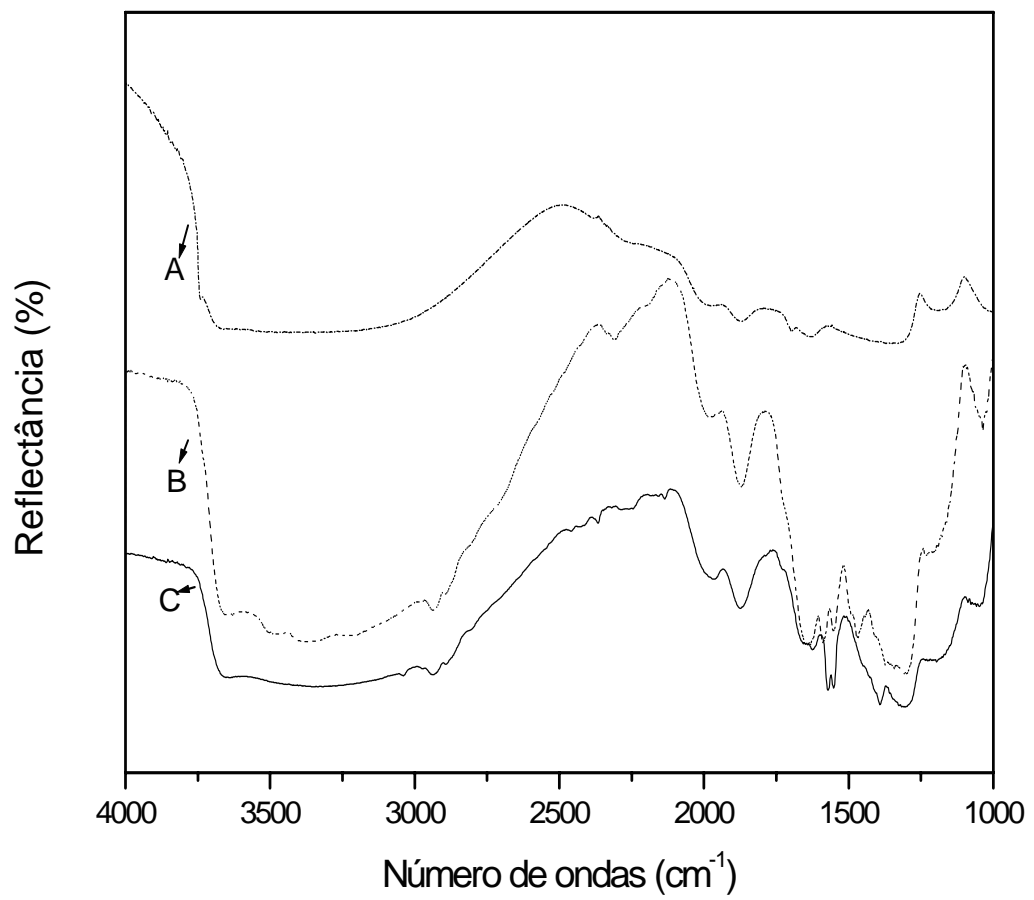


Figura 10: Espectros no infravermelho da sílica gel pura (A) e sílicas gel modificadas, AMSG (B) e MSPG (C).

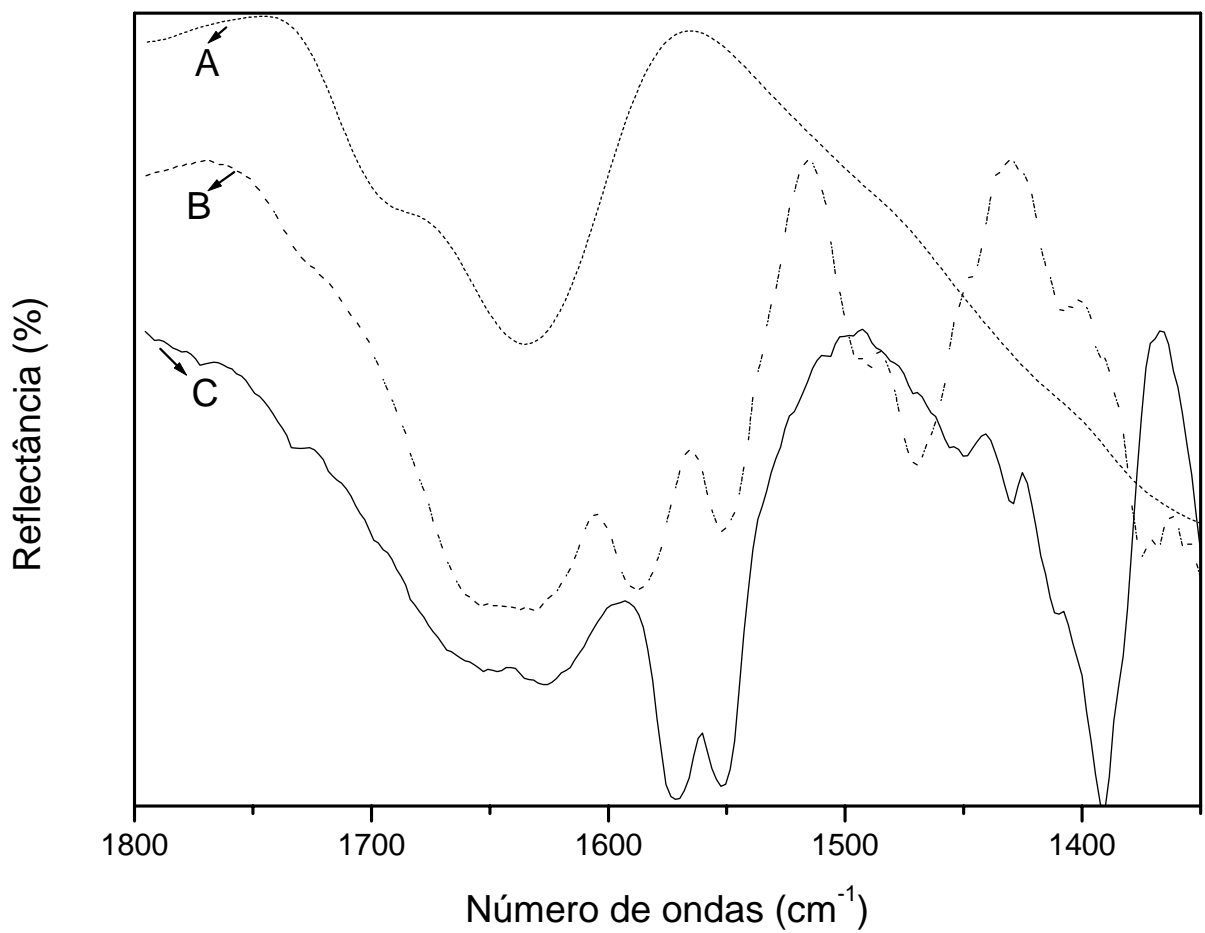


Figura 11: Espectros no infravermelho, na região de 1800-1300 cm^{-1} , da sílica gel pura (A) e sílicas gel modificadas, AMSG (B) e MPSG (C).

Tabela 2: Freqüências (cm^{-1}) das principais bandas observadas no infravermelho para o CPSG.

Freqüências (cm^{-1})	Atribuição
3-cloropropil sílica gel (CPSG)	
3000-2950	Grupamento $-\text{CH}_2$
2850	Deformação angular assimétrica CH_2-CH_2
1410	Deformação angular simétrica $\text{Si}-\text{CH}_2$
1442, 703	Deformação angular assimétrica CH_2-Cl
815	Deformação axial $\text{Si}-\text{O}$

Tabela 3: Freqüências (cm^{-1}) das principais bandas observadas no infravermelho para o 4-AMP.

Freqüências (cm^{-1})	Atribuição
4-amino-2-mercaptopirimidina (4-AMP)	
3330	Deformação axial N-H
2597	Vibração “stretching” do S-H
1600-1300	Deformação axial do anel aromático $\text{C}=\text{C}$ e $\text{C}=\text{N}$, bandas do esqueleto
749	Deformação angular fora do plano $-\text{CH}$
647	Deformação axial de C-S

Tabela 4: Frequências (cm^{-1}) das principais bandas observadas no infravermelho para o 2-MPM.

Frequências (cm^{-1})		Atribuição
2-mercaptopirimidina (2-MPM)		
3056		Deformação axial do CH aromático
2649		Deformação axial S-H
1600-1300		Deformação axial do anel aromático C=C e C=N, bandas do esqueleto
752		Distorção, no plano, do anel aromático e deformação “stretching” C-S

Tabela 5: Frequências (cm^{-1}) das principais bandas observadas no infravermelho para as sílicas gel modificadas, AMSG e MPSG na região de 1800-1300 cm^{-1}

Frequências (cm^{-1})		Atribuição
AMSG	MPSG	
1550	1550	Modo vibracional do anel
1585	1569	Deformação “bending”
1471	-	Modo vibracional do anel
1467	-	Deformação “bending” N-H
1409	1407	Deformação “bending” C-S
-	1430, 1450, 1392	Modo vibracional do anel e deformação angular C-H

4.3. – Determinação do tempo de adsorção

As curvas de adsorção são expressas em N_f versus C (item 4.4), com o objetivo de verificar o tempo necessário para a adsorção de CuCl_2 atingir o equilíbrio em ambos os materiais, a MPSG e a AMSG, em meio etanólico. Manteve fixa a temperatura e variou os tempos de contatos da sílica funcionalizada com a solução do íon metálico, CuCl_2 . Construiu-se as respectivas curvas de adsorção em função do tempo para os dois materiais funcionalizados, Figuras 12 e 13.

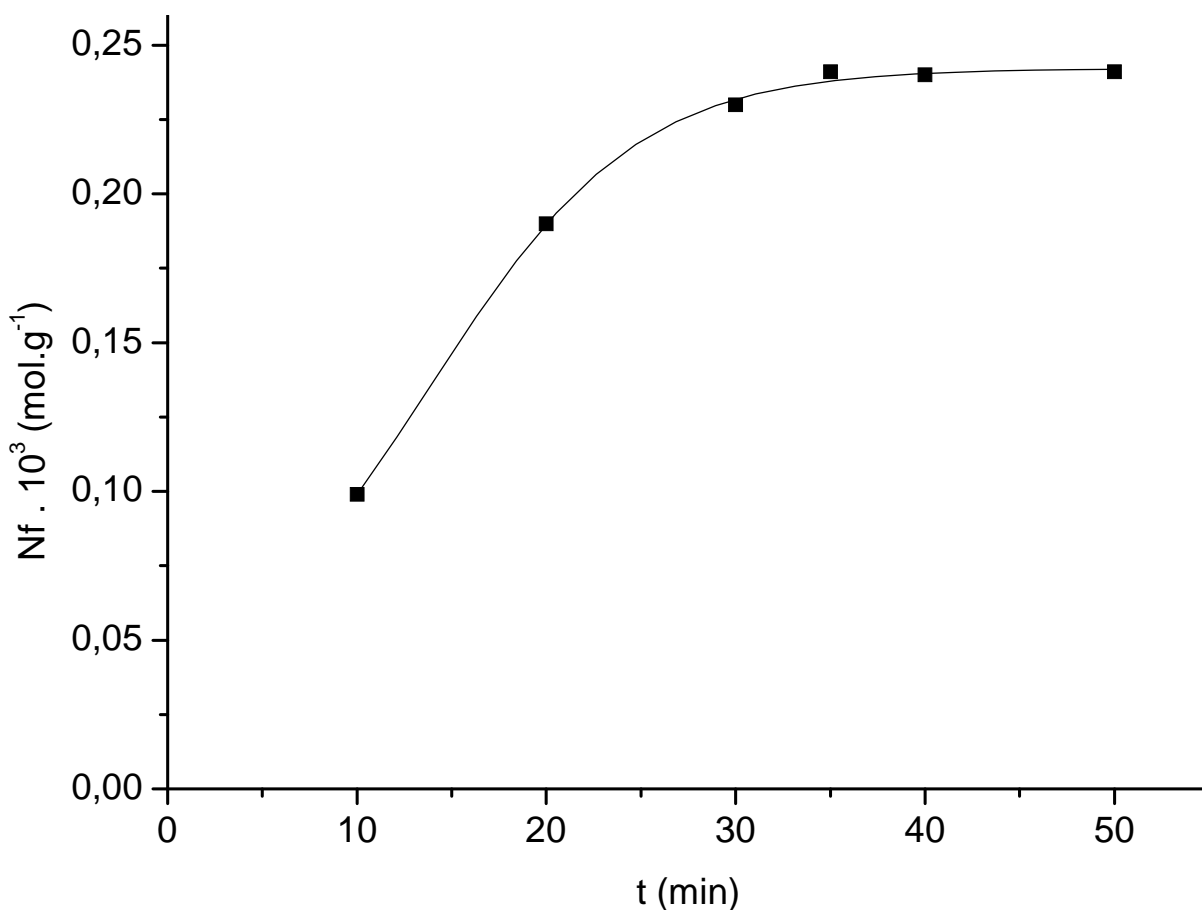


Figura 12: . Tempo para atingir o equilíbrio na adsorção de CuCl_2 pela MPSG, em etanol, a 25°C

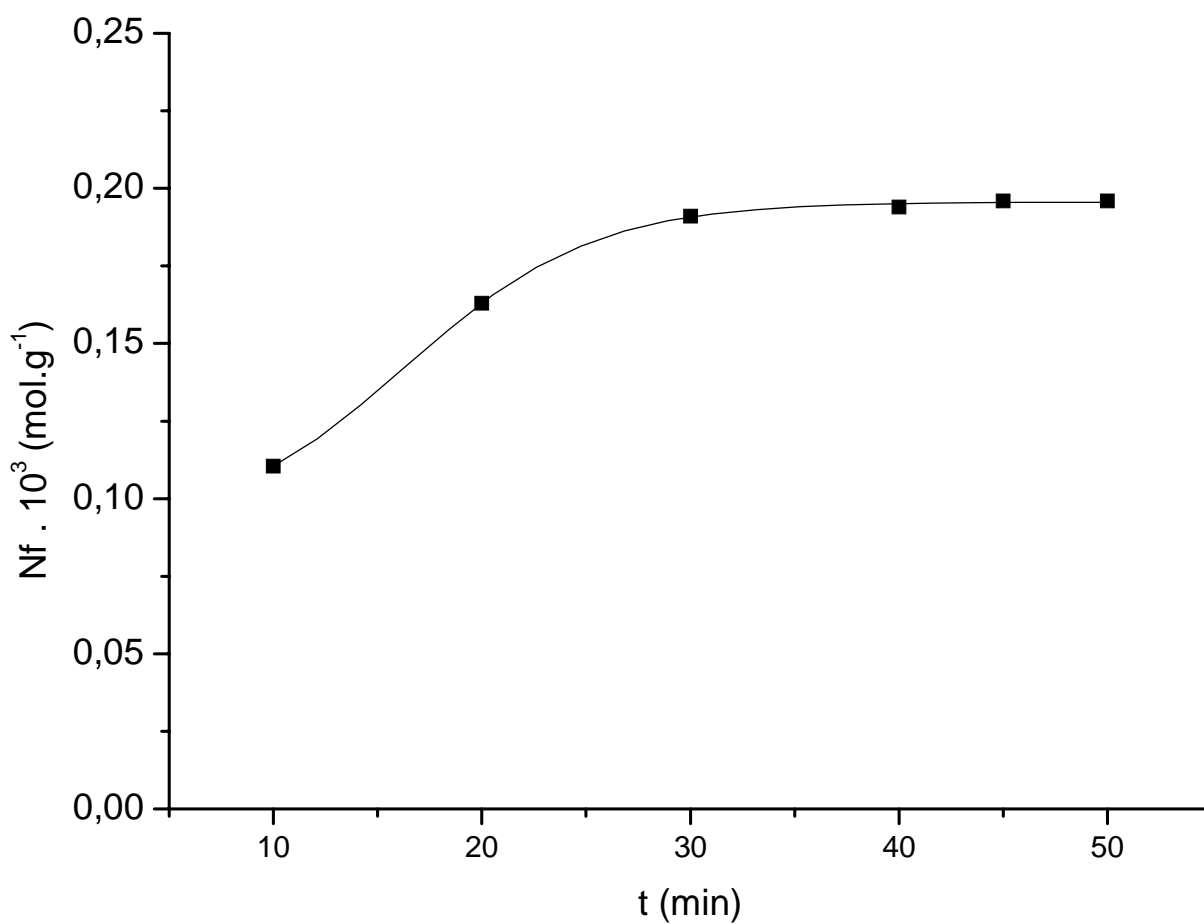


Figura 13: Tempo para atingir o equilíbrio na adsorção de CuCl_2 pela AMSG, em etanol, a 25°C

Nas Figuras 12 e 13 observa-se que 35 min é o tempo suficiente para que ocorra a reação, como precaução deixou-se um tempo de 45 min para ambos os materiais. Para os outros solventes analisados, água e cetona, também obtiveram os mesmos tempos de reação de 45 min.

4.4. Adsorção de íons metálicos

O 2-mercaptopirimidina e o 4-amino-2-mercaptopirimidina, quimicamente ligados à superfície da sílica gel, funcionam como agentes complexantes das espécies químicas CuX_2 ($\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^- e ClO_4^-), em meio etanólico, cetônico e aquoso (por meio dos átomos de nitrogênio e o SH de sua estrutura). As capacidades máximas de adsorção (N_0) foram de $7,007 \times 10^{-4} \text{ mol.g}^{-1}$ para a MPSG e de $7,413 \times 10^{-4} \text{ mol.g}^{-1}$ para a AMSG.

Os resultados dos experimentos de adsorção para a MPSG e para a AMSG são expressos na forma de isotermas de adsorção, onde:

- C representa a concentração do soluto na solução quando se estabelece o equilíbrio da adsorção;
- N_f é o número de mols do soluto adsorvido por unidade de massa do adsorvente;
- ϕ é a fração da superfície ocupada pelo metal.

A quantidade máxima de mols de íons metálicos adsorvidos ($N_f^{\text{máx}}$), denominado de capacidade específica de adsorção, é igual à quantidade de mols de íons metálicos adsorvidos quando a concentração (C) do metal tende ao limite de saturação ⁽³⁹⁾, ou seja,

$$N_f^{\text{máx}} = \lim_{c \rightarrow \infty} |N_f| \quad (3)$$

O valor de N_f deve atingir um valor constante no limite de saturação dos sítios de adsorção da superfície sólida. Os valores de N_f são calculados pela diferença entre o número de mols do íon metálico adicionado (N_a), antes do equilíbrio, e o número de mols do íon

metálico em solução (N_s), não adsorvido, após o equilíbrio, dividido pela massa de sílica gel funcionalizada (W), como representado pela Equação 4, isto é,

$$N_f = \frac{(N_a - N_s)}{W} = \sum_m \frac{\{(AMSG)_m(CuX_2)\}}{W} \quad (4)$$

onde: $\sum_m \{(AMSG)_m(CuX_2)\}$ é a somatória da quantidade do número de mols de metal adsorvido, estendida a todas as espécies complexas sobre a superfície do material.

Assumindo que os centros ativos são exclusivamente formados pelos grupos amino das moléculas ancoradas, a fração de cobertura (ϕ), representa a fração ocupada pelo íon metálico na superfície ⁽³⁷⁾, pode ser expressa pela Equação 5:

$$\phi = \frac{\sum_m \{(AMSG)_m(CuX_2)\}}{W \cdot N_0} = \frac{N_f}{N_0} \quad (5)$$

onde: N_0 é a capacidade máxima de adsorção do material, representa o número de mols de 4-amino-2-mercaptopyrimidina ou de 2-mercaptopyrimidina ancorados na superfície de um grama de sílica gel.

O valor máximo da fração de cobertura ($\phi^{máx}$), ou limite da superfície de saturação, pode ser expresso através da Equação 6:

$$\phi^{máx} = \frac{N_f^{máx}}{N_0} \quad (6)$$

Os valores de N_f versus C representam as curvas obtidas para cada solução do metal, e são denominadas isotermas.

Os resultados dos experimentos de adsorção são apresentados nas Tabelas 6 a 13 e Figuras de 14 a 16 para a MPSG, e nas Tabelas 14 a 21 e Figuras de 17 a 19 para a AMSG.

Tabela 6: Adsorção do CuCl_2 sobre a MPSG em meio etanólico, a 25°C.

$C \cdot 10^3 \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$	$N_f \cdot 10^3 \text{ (mol.g}^{-1}\text{)}$	$\phi \text{ (} N_f / N_0 \text{)}$
0,213	0,041	0,058
0,390	0,053	0,077
0,575	0,061	0,087
0,866	0,072	0,103
1,296	0,088	0,125
1,810	0,096	0,137
2,243	0,097	0,139
2,733	0,096	0,137

Tabela 7: Adsorção do CuCl_2 sobre a MPSG em meio cetônico, a 25°C.

$C \cdot 10^3 \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$	$N_f \cdot 10^3 \text{ (mol.g}^{-1}\text{)}$	$\phi \text{ (} N_f / N_0 \text{)}$
0,093	0,104	0,149
0,183	0,160	0,229
0,443	0,200	0,285
0,560	0,222	0,318
1,003	0,254	0,363
1,500	0,259	0,370
2,453	0,285	0,408

Tabela 8: Adsorção do CuCl_2 sobre a MPSG em meio aquoso, a 25°C.

$C \cdot 10^3 \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$	$N_f \cdot 10^3 \text{ (mol.g}^{-1}\text{)}$	$\phi \text{ (Nf/ N}_0\text{)}$
0,270	0,016	0,024
0,686	0,018	0,026
1,000	0,021	0,031
1,490	0,024	0,035
1,973	0,025	0,035
2,980	0,027	0,039

Tabela 9: Adsorção do CuBr_2 sobre a MPSG em meio etanólico, a 25°C.

$C \cdot 10^3 \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$	$N_f \cdot 10^3 \text{ (mol.g}^{-1}\text{)}$	$\phi \text{ (Nf/ N}_0\text{)}$
0,120	0,088	0,126
0,283	0,105	0,151
0,453	0,129	0,185
0,676	0,158	0,226
1,130	0,180	0,258
1,630	0,181	0,258
2,166	0,190	0,272
2,650	0,202	0,289

Tabela 10: Adsorção do CuBr_2 sobre a MSPG em meio aquoso, a 25°C.

$C \cdot 10^3 \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$	$N_f \cdot 10^3 \text{ (mol.g}^{-1}\text{)}$	$\phi \text{ (Nf / N}_0\text{)}$
0,266	0,017	0,025
0,683	0,021	0,030
0,966	0,021	0,030
2,230	0,026	0,038
2,925	0,027	0,040
2,995	0,027	0,040

Tabela 11: Adsorção do $\text{Cu(ClO}_4\text{)}_2$ sobre a MSPG em meio etanólico, a 25°C.

$C \cdot 10^3 \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$	$N_f \cdot 10^3 \text{ (mol.g}^{-1}\text{)}$	$\phi \text{ (Nf / N}_0\text{)}$
0,220	0,041	0,059
0,390	0,056	0,080
0,576	0,065	0,093
0,873	0,068	0,097
1,363	0,076	0,109
1,860	0,081	0,116
2,87	0,082	0,117

Tabela 12: Adsorção do $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ sobre a MPSG em meio cetônico, a 25°C.

$C \cdot 10^3 \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$	$N_f \cdot 10^3 \text{ (mol.g}^{-1}\text{)}$	$\phi \text{ (Nf / N}_0\text{)}$
0,246	0,031	0,044
0,410	0,046	0,065
0,613	0,054	0,078
0,890	0,069	0,100
1,373	0,084	0,120
1,890	0,921	0,131
2,370	0,100	0,142
3,440	0,104	0,148

Tabela 13: Adsorção do $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ sobre a MPSG em meio aquoso, a 25°C.

$C \cdot 10^3 \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$	$N_f \cdot 10^3 \text{ (mol.g}^{-1}\text{)}$	$\phi \text{ (Nf / N}_0\text{)}$
0,290	0,002	0,004
0,486	0,004	0,006
0,686	0,006	0,009
0,976	0,008	0,012
1,470	0,012	0,017
1,940	0,015	0,022
2,943	0,021	0,031

Tabela 14: Adsorção do CuCl_2 sobre a AMSG em meio etanólico, a 25°C .

$C \cdot 10^3 \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$	$N_f \cdot 10^3 \text{ (mol.g}^{-1}\text{)}$	$\phi \text{ (Nf / N}_0\text{)}$
0,075	0,109	0,147
0,160	0,163	0,220
0,330	0,179	0,242
0,543	0,215	0,290
1,016	0,226	0,305
1,530	0,231	0,311
1,923	0,234	0,315
2,520	0,228	0,307
2,935	0,234	0,315

Tabela 15: Adsorção do CuCl_2 sobre a AMSG em meio cetônico, a 25°C .

$C \cdot 10^3 \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$	$N_f \cdot 10^3 \text{ (mol.g}^{-1}\text{)}$	$\phi \text{ (Nf / N}_0\text{)}$
0,026	0,233	0,315
0,076	0,304	0,410
0,733	0,375	0,507
1,255	0,384	0,518
1,690	0,390	0,527
2,250	0,387	0,522

Tabela 16: Adsorção do CuCl_2 sobre a AMSG em meio aquoso, a 25°C.

$C \cdot 10^3 \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$	$N_f \cdot 10^3 \text{ (mol.g}^{-1}\text{)}$	$\phi \text{ (Nf/ N}_0\text{)}$
0,280	0,021	0,029
0,446	0,029	0,039
0,656	0,038	0,052
0,913	0,048	0,065
1,415	0,050	0,068
1,913	0,054	0,073
2,923	0,053	0,073

Tabela 17: Adsorção do CuBr_2 sobre a AMSG em meio etanólico, a 25°C.

$C \cdot 10^3 \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$	$N_f \cdot 10^3 \text{ (mol.g}^{-1}\text{)}$	$\phi \text{ (Nf/ N}_0\text{)}$
0,026	0,136	0,184
0,086	0,205	0,277
0,230	0,235	0,317
0,433	0,288	0,389
0,883	0,314	0,424
1,350	0,336	0,454
1,830	0,342	0,461
2,490	0,351	0,473
2,956	0,348	0,469

Tabela 18: Adsorção do CuBr_2 sobre a AMGS em meio aquoso, a 25°C .

$C \cdot 10^3 \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$	$N_f \cdot 10^3 \text{ (mol.g}^{-1}\text{)}$	$\phi \text{ (Nf/ N}_0\text{)}$
0,273	0,019	0,026
0,503	0,031	0,043
0,903	0,048	0,065
1,430	0,062	0,084
1,810	0,071	0,096
2,460	0,081	0,109
2,850	0,085	0,116

Tabela 19: Adsorção do $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ sobre a AMGS em meio etanólico, a 25°C .

$C \cdot 10^3 \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$	$N_f \cdot 10^3 \text{ (mol.g}^{-1}\text{)}$	$\phi \text{ (Nf/ N}_0\text{)}$
0,186	0,056	0,076
0,330	0,084	0,114
0,500	0,106	0,143
0,726	0,136	0,184
1,170	0,160	0,216
1,640	0,171	0,231
2,670	0,180	0,243

Tabela 20: Adsorção do $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ sobre a AMSG em meio cetônico, a 25°C

$C \cdot 10^3 \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$	$N_f \cdot 10^3 \text{ (mol.g}^{-1}\text{)}$	$\phi \text{ (Nf/ N}_0\text{)}$
0,033	0,134	0,181
0,165	0,168	0,227
0,300	0,196	0,265
0,573	0,214	0,289
1,070	0,217	0,293
1,570	0,220	0,297
2,220	0,219	0,295

Tabela 21: Adsorção do $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ sobre a AMSG em meio aquoso, a 25°C.

$C \cdot 10^3 \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$	$N_f \cdot 10^3 \text{ (mol.g}^{-1}\text{)}$	$\phi \text{ (Nf/ N}_0\text{)}$
0,290	0,009	0,012
0,470	0,010	0,014
0,960	0,012	0,017
1,430	0,014	0,020
1,940	0,014	0,019
2,886	0,015	0,020

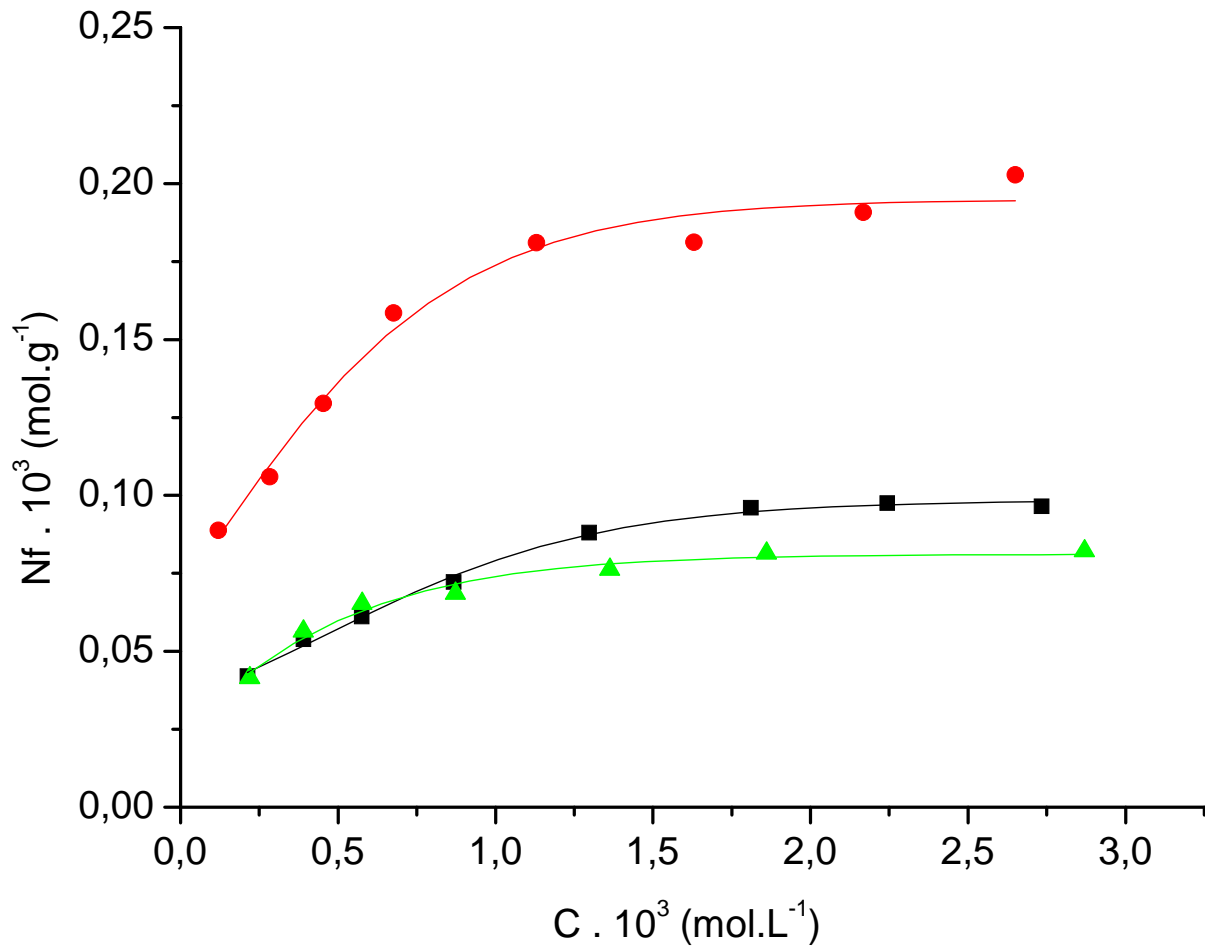


Figura 14.: Isotermas de adsorção para a MSPG em meio etanólico, a 25°C:

● CuBr_2 ; ■ CuCl_2 e ▲ $\text{Cu(ClO}_4)_2$

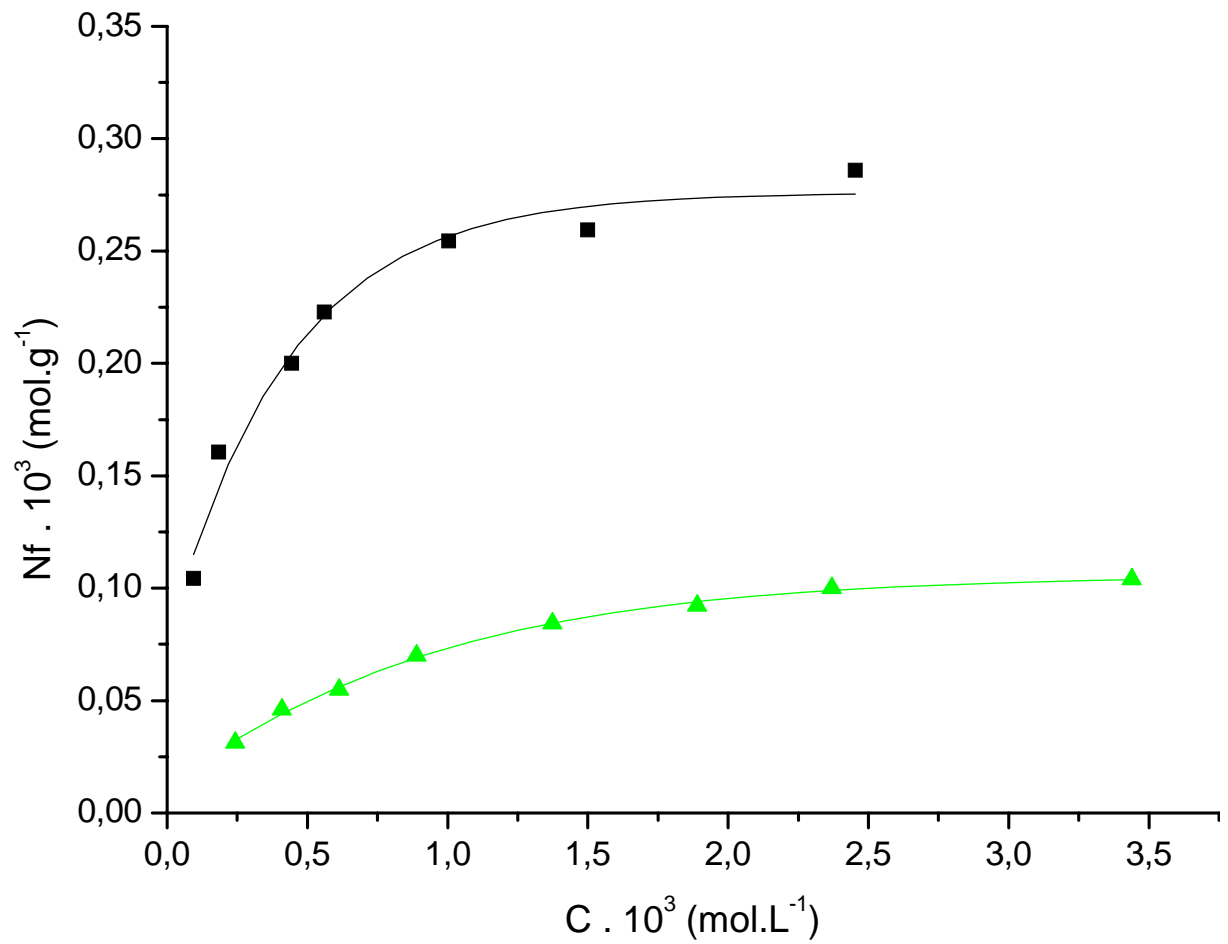


Figura 15: Isotermas de adsorção para a MPSG em meio cetônico, a 25°C:

■ CuCl_2 e ▲ $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$

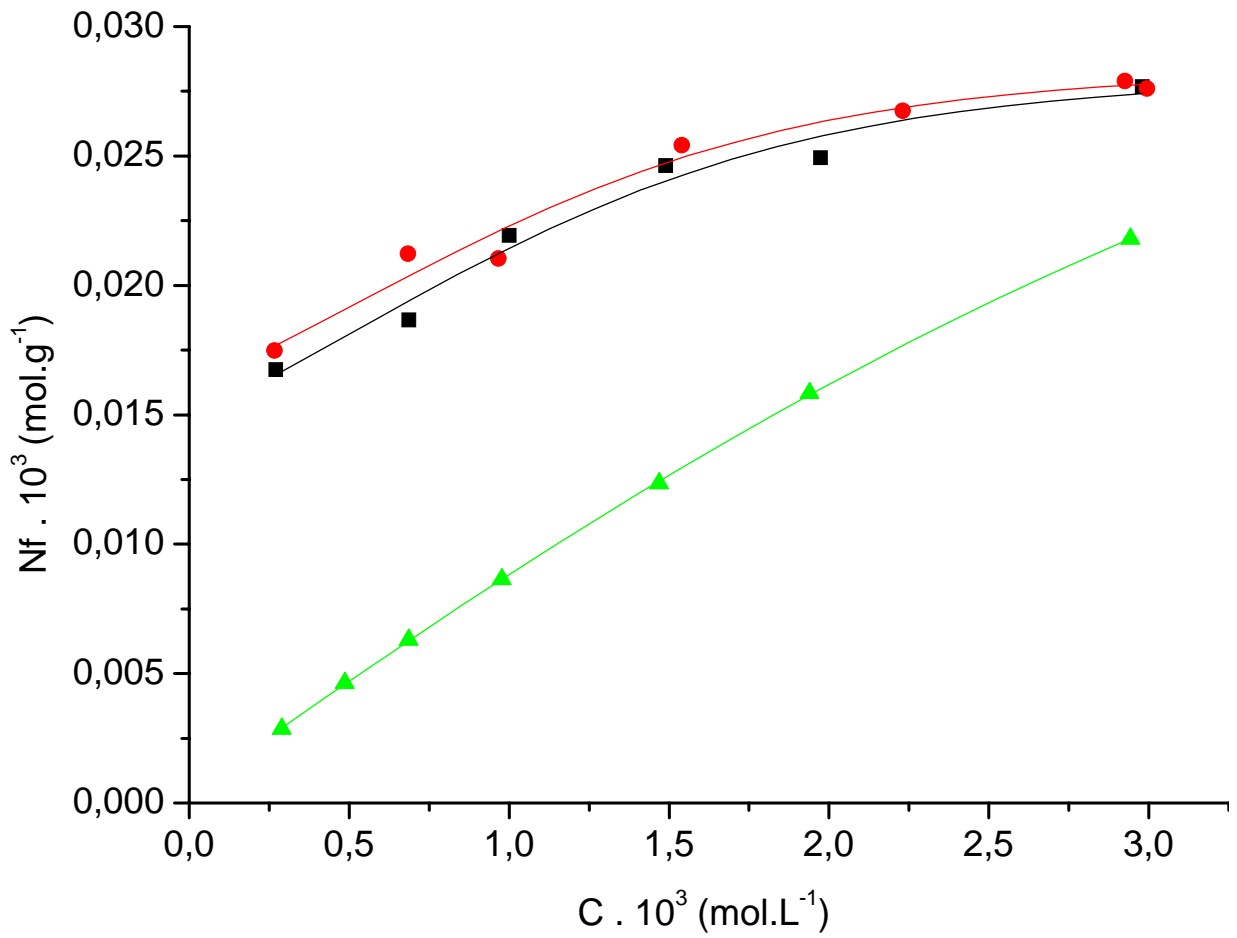


Figura 16: Isothermas de adsorção para a MPSG em meio aquoso, a 25°C:

● CuBr₂; ■ CuCl₂ e ▲ Cu(ClO₄)₂

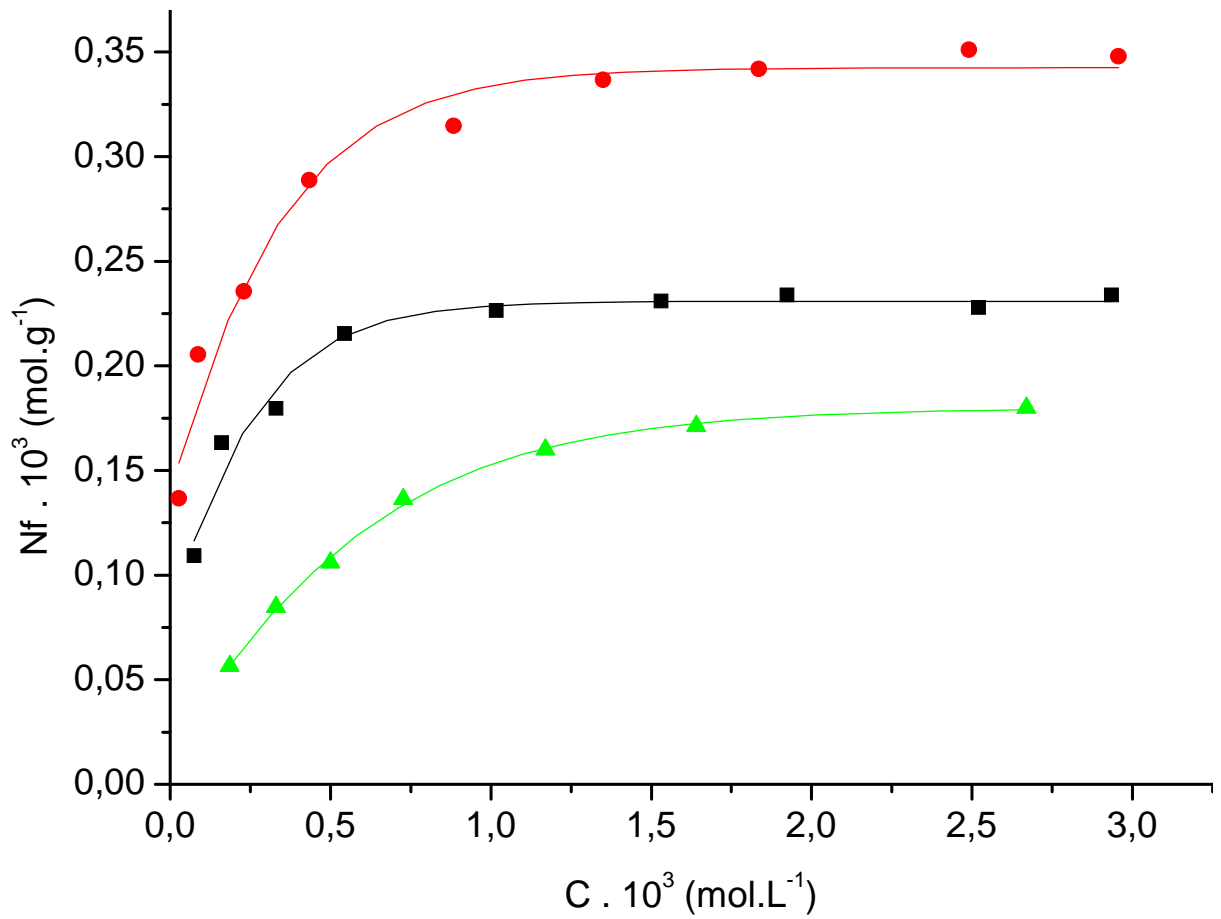


Figura 17: Isothermas de adsorção para a AMSG em meio etanólico, a 25°C:

● CuBr₂; ■ CuCl₂ e ▲ Cu(ClO₄)₂

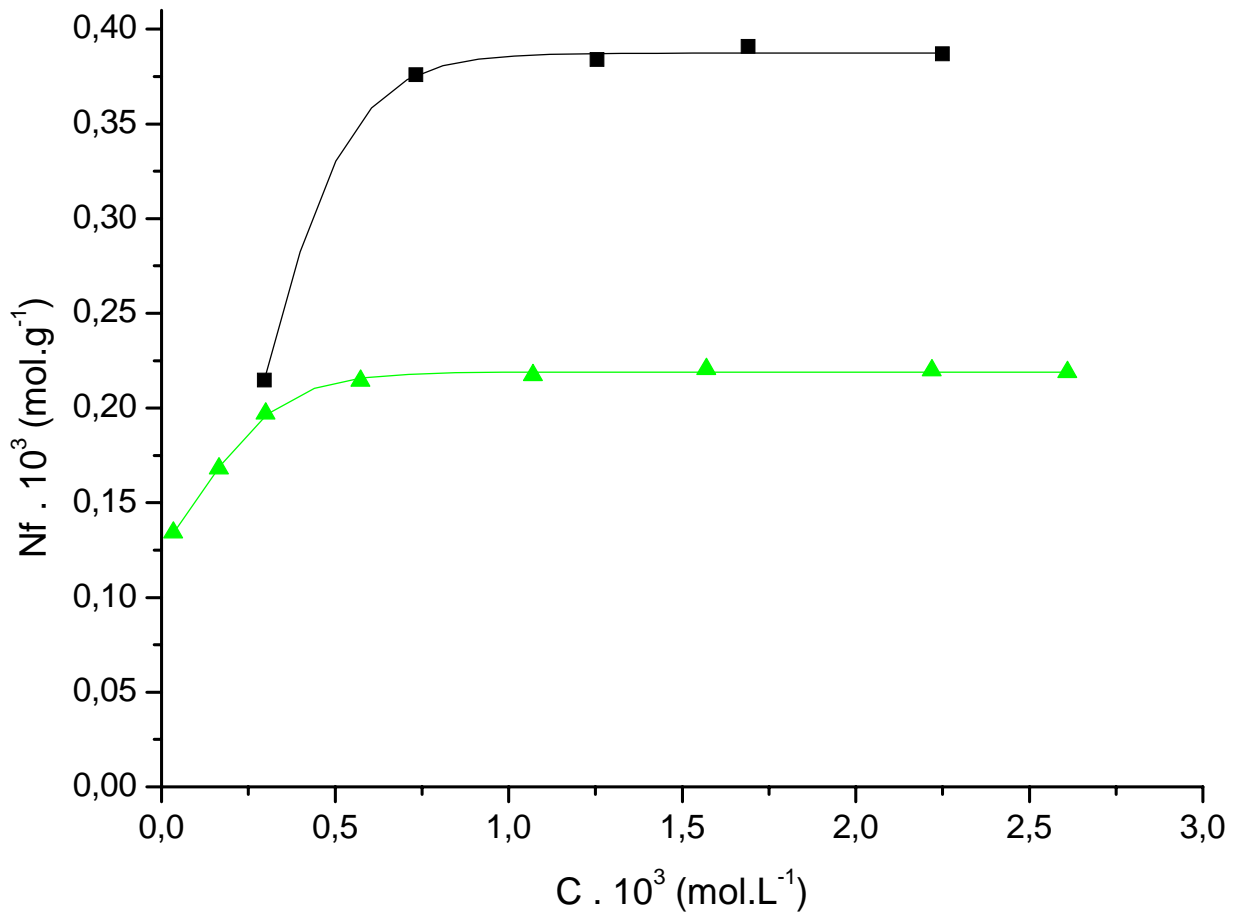


Figura 18.: Isotermas de adsorção para a AMSG meio cetônico, a 25°C:

■ CuCl_2 e ▲ $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$

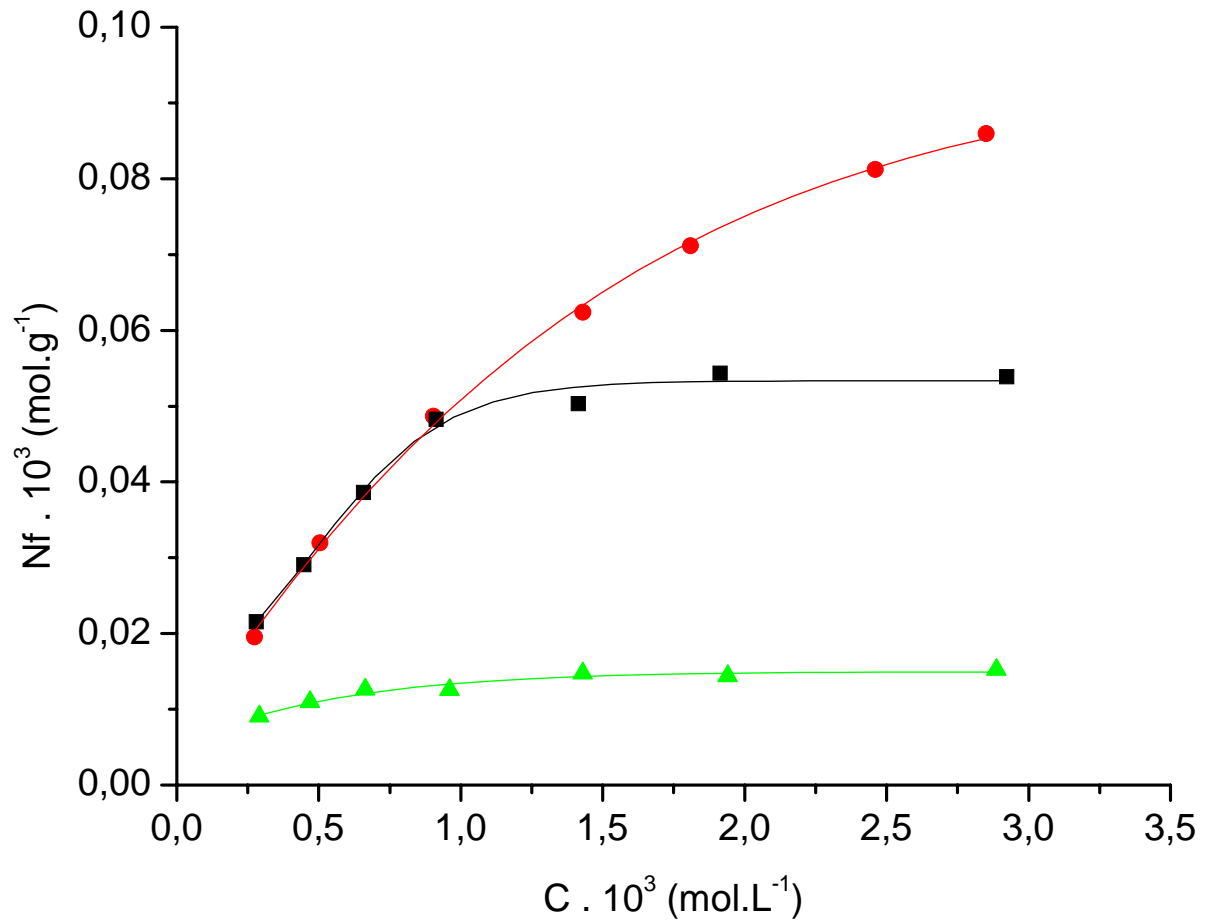


Figura 19: Isotermas de adsorção para a AMSG em meio aquoso, a 25°C:

● CuBr₂; ■ CuCl₂ e ▲ Cu(ClO₄)₂

As isotermas de fração de cobertura, ϕ (N_f / N_0 versus C), são apresentadas nas Figuras 20 a 22 para a MSPG e também nas Figuras 23 a 25 para a AMSG.

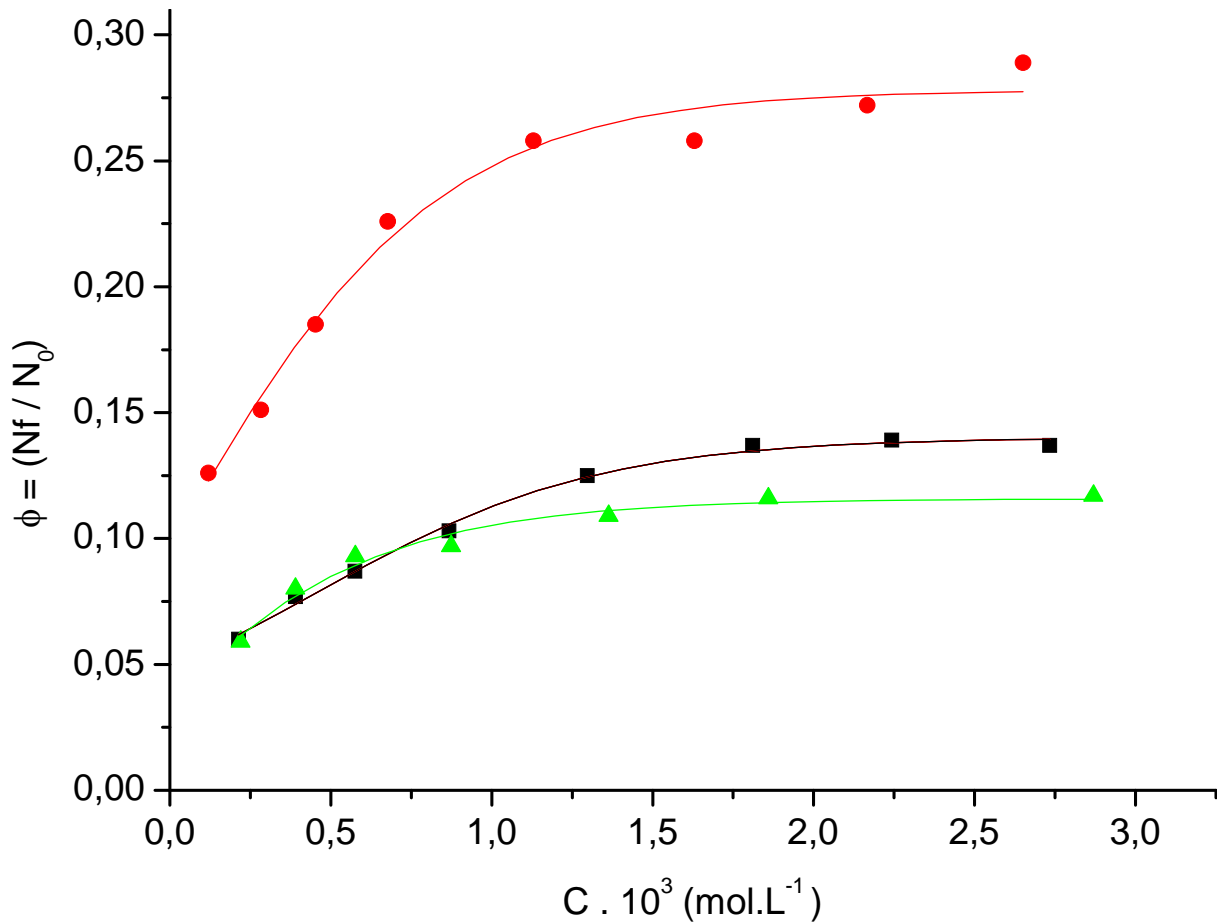


Figura 20: Isotermas de adsorção para a MSPG, expressas em fração de cobertura versus C , em meio etanólico, a 25°C: ● CuBr₂; ■ CuCl₂ e ▲ Cu(ClO₄)₂

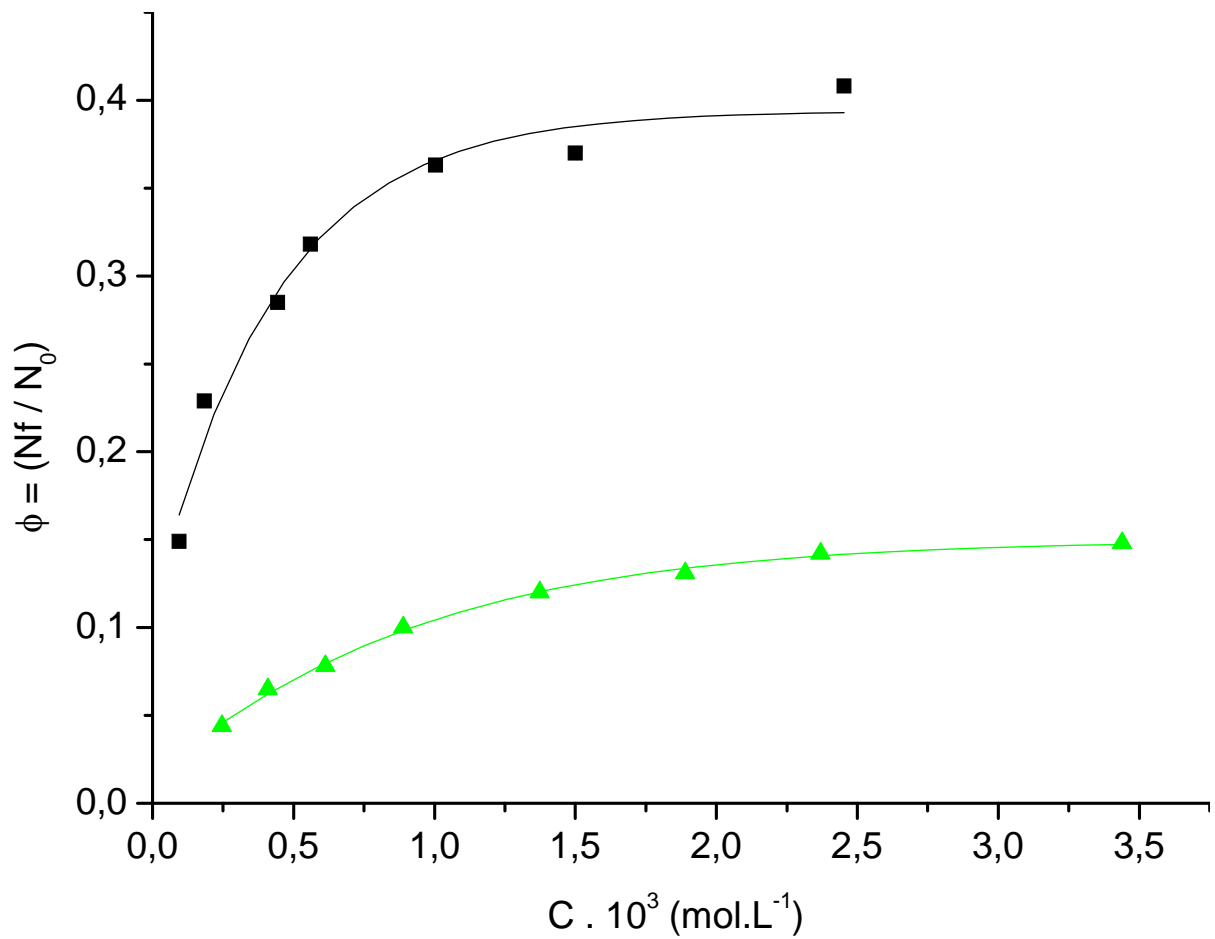


Figura 21: Isothermas de adsorção para a MPSG, expressas em fração de cobertura versus C, em meio cetônico, a 25°C: ■ CuCl_2 e ▲ $\text{Cu(ClO}_4\text{)}_2$

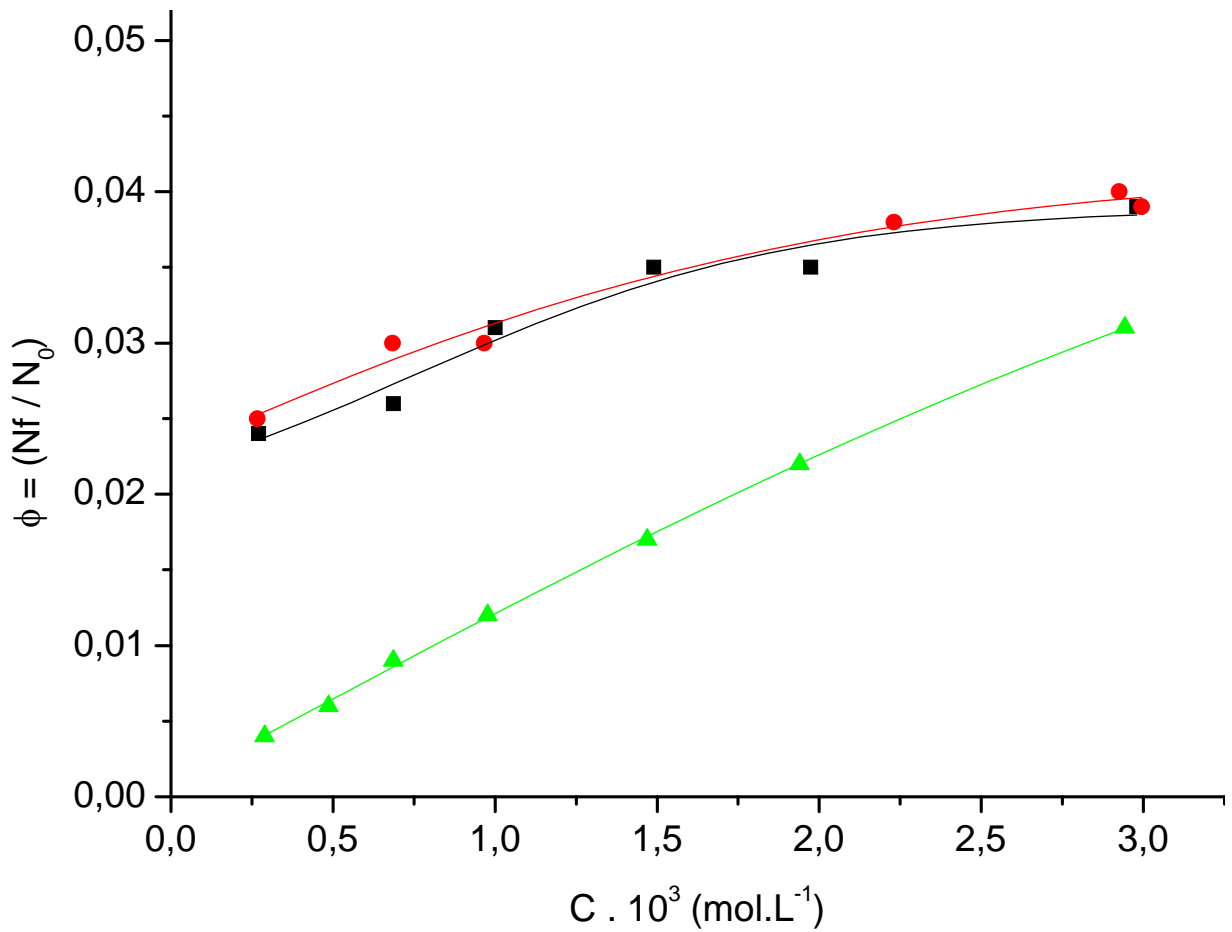


Figura 22: Isotermas de adsorção para a MPSG, expressas em fração de cobertura versus C, em meio aquoso, a 25°C: ● CuBr₂; ■ CuCl₂ e ▲ Cu(ClO₄)₂

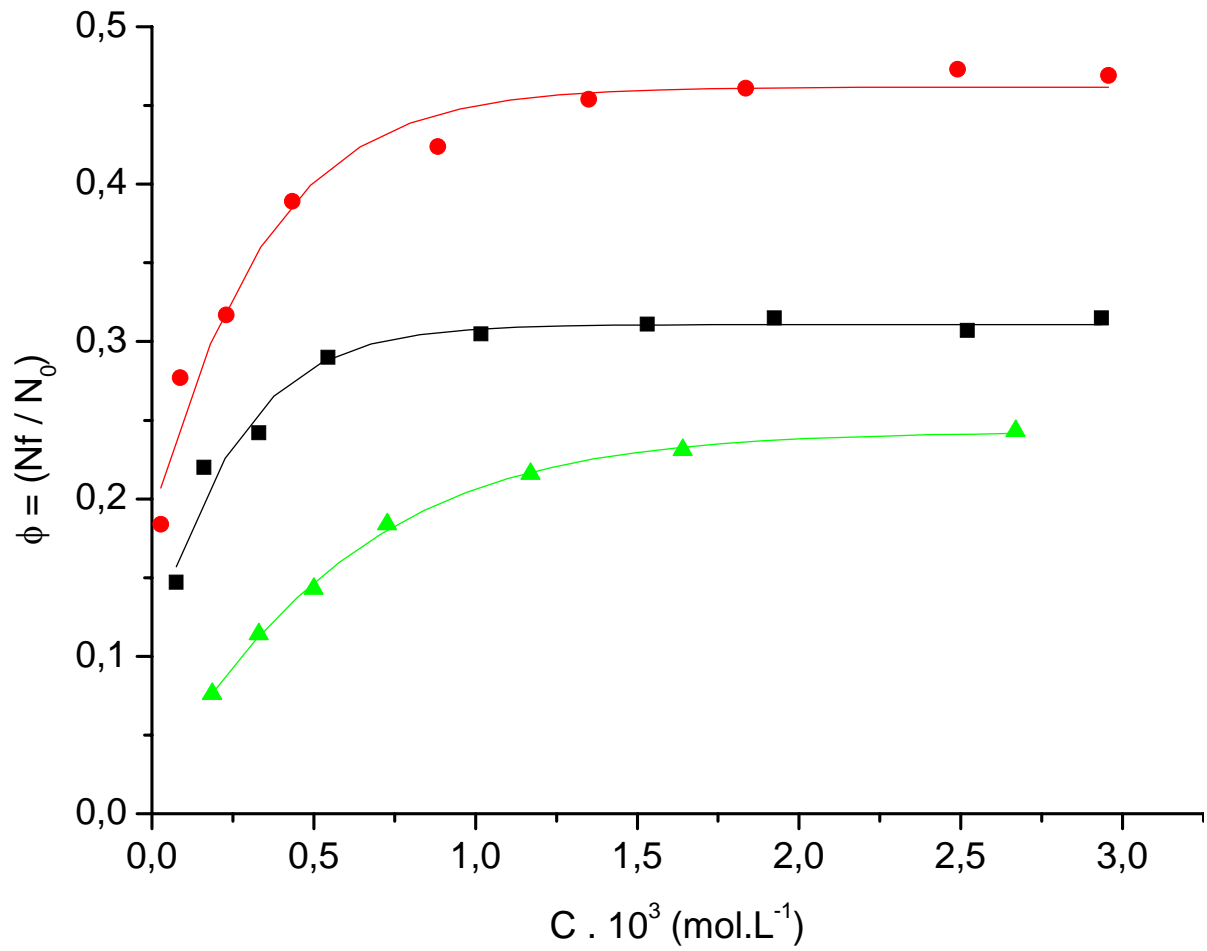


Figura 23: Isothermas de adsorção para a AMSG, expressas em fração de cobertura versus C, em meio etanólico, a 25°C: ● CuBr₂ ■ CuCl₂ e ▲ Cu(ClO₄)₂

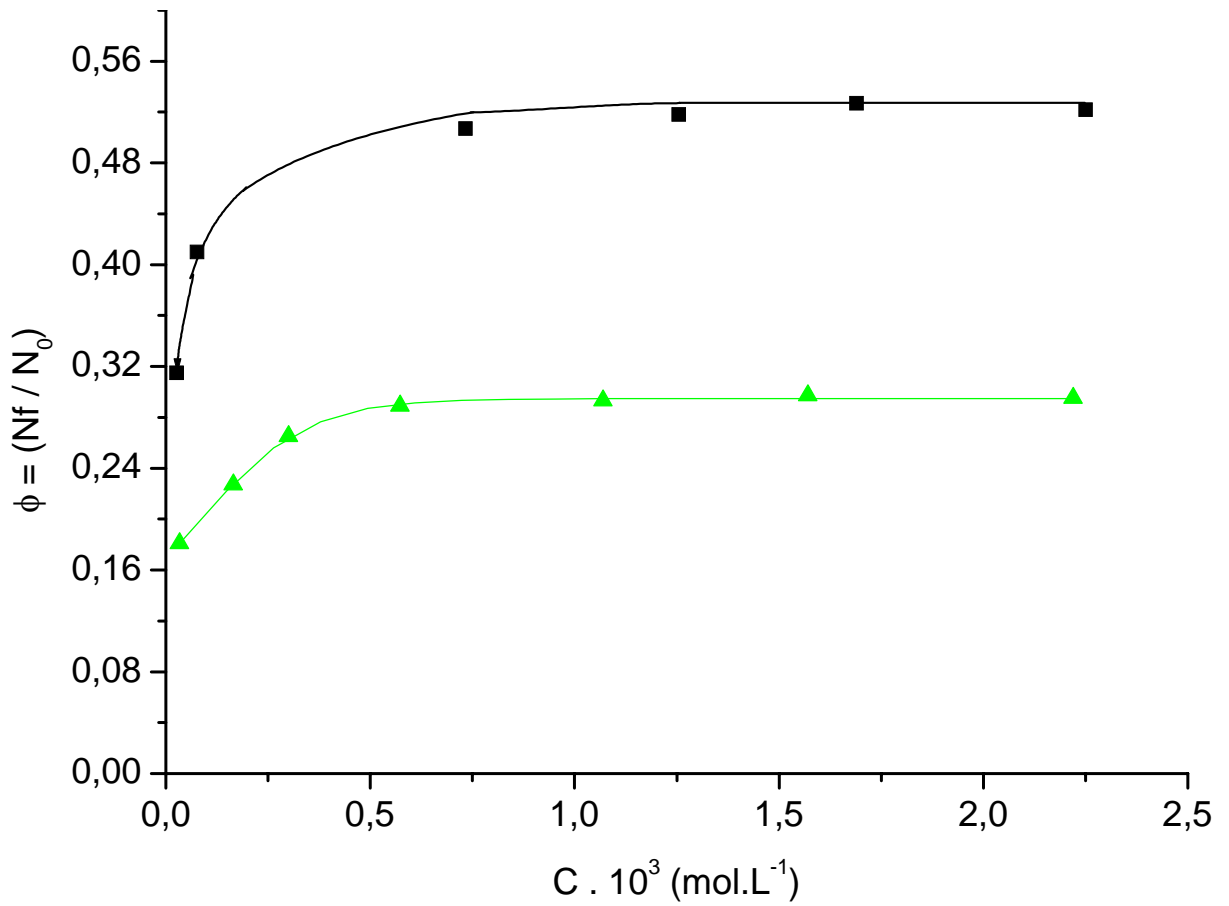


Figura 24: Isothermas de adsorção para a AMSG, expressas em fração de cobertura versus C, em meio cetônico, a 25°C: ■ CuCl_2 e ▲ $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$

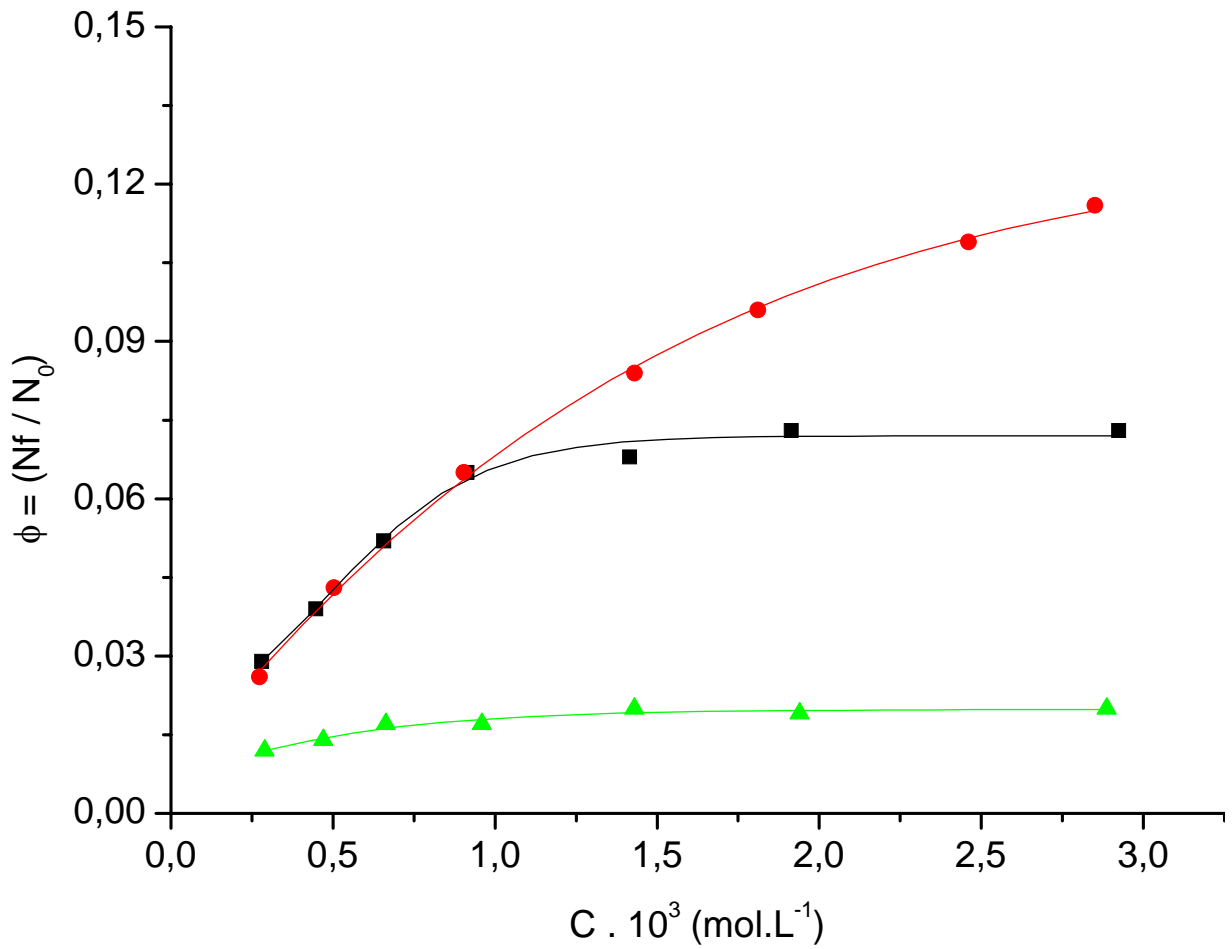


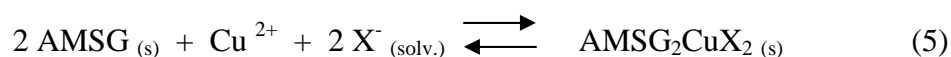
Figura 25: Isotermas de adsorção para a AMSG, expressas em fração de cobertura versus C, em meio aquoso, a 25°C: ● CuBr₂; ■ CuCl₂ e ▲ Cu(ClO₄)₂

Os valores de $\phi^{\text{máx}}$ (fração de cobertura ocupada pelo metal no ponto de saturação), Tabelas 23 e 24, para a AMMSG são maiores do que os valores para a MPSG, em todas as espécies químicas e solventes testados. Isto deve-se ao fato do material AMMSG ter um grupo adicional, o $-\text{NH}_2$, na estrutura das moléculas ancoradas na superfície, proporcionando uma capacidade de adsorção maior do que no material MPSG.

Baseado no estudo das isotermas de adsorção de CuCl_2 sobre a superfície da AMMSG e a MPSG, em meio cetônico, solvente onde observou-se maior adsorção, e também para a adsorção de CuBr_2 sobre a AMMSG, em meio etanólico, os valores observados de $\phi^{\text{máx}} \cong 0,5$ significam que $N_f / N_0 \cong 1/2$, sugerindo uma relação metal:ligante de 1:2, ou seja, cada mol de íon Cu^{2+} está coordenado a 2 mols dos grupos organofuncionais ancorados à superfície da sílica funcionalizada, no ponto de saturação na adsorção do Cu(II) sobre a superfície.

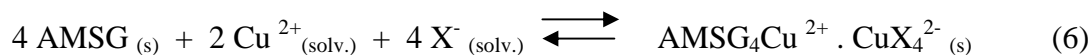
Assim pode-se propor, no caso da sílica funcionalizada AMMSG, a formação de espécies do tipo $\text{AMMSG}_2\text{CuX}_2$ onde $X = \text{Cl}^-$ ou Br^- e AMMSG representa a sílica gel funcionalizada com os centros ativos contendo pares de elétrons disponíveis não substituídos do grupo organofuncional ancorado sobre a superfície da sílica. Isto também é válido para a MPSG.

As moléculas organofuncionais estão covalentemente ligadas à superfície da sílica gel e adsorvem CuX_2 de solvente aquoso e não-aquoso formando complexos na superfície. Para a relação metal:ligante de 1:2, propõe-se o equilíbrio de adsorção ^(1,39,40,41) segundo a Reação 5:

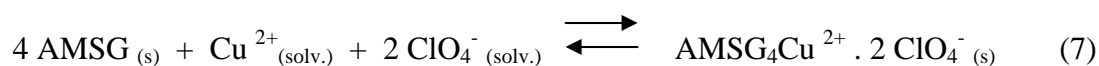


onde (s) e (solv) representam a fase sólida e solução respectivamente.

Nos casos das soluções de CuX_2 mais diluídas, pode ocorrer a formação de um complexo catiônico-aniônico do tipo $\text{AMSG}_4\text{Cu}^{2+} \cdot \text{CuX}_4^{2-}$. As espécies ligam-se à superfície do material funcionalizado via coordenação e interação eletrostática. Propõe-se, para o equilíbrio de adsorção, a Reação 6:



Para os complexos de $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ sobre a superfície da sílica funcionalizada AMSG, obtidos por adsorção em meio cetônico, o valor observado de $\phi^{\text{máx}} \cong 0,25$, significa que $N_f / N_0 \cong 1/4$, e sugere uma relação metal:ligante de 1:4, ou seja cada mol de íon Cu^{2+} está coordenado a 4 mols dos grupos organofuncionais ancorados sobre a superfície da sílica modificada, no ponto de saturação na adsorção do $\text{Cu}(\text{II})$ sobre a superfície. Neste caso há um excesso de ligantes imobilizados sobre a superfície do material em relação aos átomos de cobre, e considera-se a predominância de espécies complexas do tipo $\text{AMSG}_4\text{Cu}^{2+} \cdot 2 \text{ClO}_4^{-}$, onde a espécie ClO_4^{-} está fracamente ligada, e pode ser representado pela Reação 7:



No caso do íon perclorato, por ser pouco coordenante, a possibilidade de participação na esfera de coordenação do íon metálico, na formação de complexo na superfície dos materiais funcionalizados, é limitada.

Comparando-se a adsorção do íon cobre nos solventes testados, nota-se que os valores de N^S , capacidade de adsorção do material adsorvente (seção 4.5), em acetona são sempre maiores quando comparados a etanol e água. Isto deve ao fato de que num determinado solvente, são considerados os efeitos de solubilidade e de solvatação do íon

metálico, resultantes das interações soluto-solvente. No processo de adsorção, ocorre também uma competição entre os íons metálicos e as moléculas do solvente pelos grupos ligantes imobilizados na sílica, numa interação solvente-adsorvente.

O efeito da solvatação pode ser explicado através da constante dielétrica, ($\kappa_{\text{solv.}}$), e polaridade do solvente. Como a acetona tem a menor constante dielétrica, a mesma é menos polar e deve ser menos solvatante que o etanol e a água, devendo interagir mais fracamente com a superfície da sílica funcionalizada e seus grupos polares. Como consequência, o meio cetônico permite uma interação maior dos íons metálicos com o ligante imobilizado na superfície. Por outro lado, os solventes com constante dielétrica maior, o etanol e a água, solvatam melhor os íons metálicos em solução, fazendo com que ocorra uma diminuição no grau de adsorção, ou seja, na formação dos complexos. Na Tabela 22, consta os valores da constante dielétrica para alguns solventes ⁽⁴²⁾.

Tabela 22: Valores da constante dielétrica para alguns solventes ⁽⁴²⁾.

Espécie química	Constante dielétrica (κ)
Água	80,4
Etanol	24,0
Acetona	21,0
Acido acético	6,0

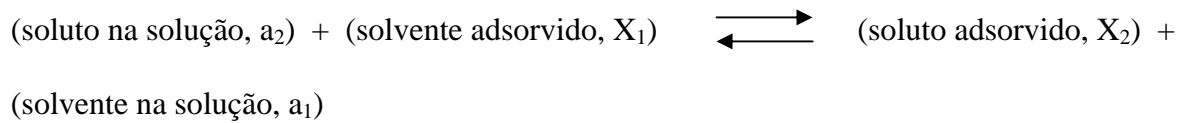
A presença de diferentes ânions dos sais de Cu(II) afetaram as capacidades de adsorção deste íon metálico. O ânion brometo é levemente menos eletronegativo e é mais polarizável do que o cloreto. Nos sais de brometo, os íons estão mais associados facilitando a interação do íon metálico com as bases orgânicas na superfície do adsorvente. Desta forma os sais de brometo adsorvem mais comparados aos sais de cloreto.

O sal, brometo de cobre, não foi analisado em meio cetônico pois o mesmo é insolúvel neste meio.

Os sais de perclorato apresentam menor adsorção quando comparados aos outros sais estudados, cloreto e brometo, devido à propriedade pouco coordenante do perclorato, limitando a possibilidade de sua participação na formação de complexos metálicos na superfície da AMSG e da MPSG.

4.5. - Estabilidade dos complexos formados na superfície da MSPG e da AMSG

O processo de adsorção em solução de um soluto por um sólido, a T e V constantes, pode ser representado pela competição entre o soluto e o solvente em contato com a superfície, descrito pelo equilíbrio:



A constante de equilíbrio, K, pode ser dada por:

$$K = \frac{X_2 \cdot a_1}{X_1 \cdot a_2} \quad (7)$$

onde X_2 e X_1 são as frações molares do soluto e solvente na superfície do sólido adsorvente, sílica gel;

a_2 e a_1 representa as atividades do soluto e solvente na solução, respectivamente.

Para uma solução diluída, considera-se a_1 constante, podendo escrever:

$$K' = \frac{K}{a_1} \quad (8)$$

Como as frações molares $X_1 + X_2 = 1$, a Equação 7 pode ser reescrita como:

$$X_2 = \frac{K' \cdot a_2}{(1 + K' \cdot a_2)} \quad (9)$$

Como $N_f = X_2 \cdot N^S$, onde:

N_f é o número de mols do soluto adsorvido por grama de adsorvente;

N^S é o número de sítios de adsorção por grama do adsorvente.

A Equação 9 pode ser escrita, como:

$$N_f = \frac{N_s \cdot K' \cdot a_2}{(1 + K' \cdot a_2)} \quad (10)$$

onde: N^S representa a capacidade de adsorção do material adsorvente;

K' é a medida de intensidade de adsorção, diretamente relacionada com K .

A atividade a_2 , na Equação 10 pode ser substituída por C , que representa a concentração do soluto na solução após o equilíbrio.

Para uma solução, considerada diluída, solução ideal, e baixas concentrações do soluto, deve-se esperar uma proporcionalidade entre N_f e C . A medida que aumenta o valor de C , N_f tenderá a um valor limite, ou seja, N^S , tornando-se constante.

Reescrevendo a Equação 10 em termos de C , obtém-se a representação das isotermas de adsorção aplicadas às soluções, conhecida como EQUAÇÃO DE LANGMUIR:

$$\frac{C}{N_f} = \frac{C}{N^S} + \frac{1}{(K' \cdot N^S)} \quad (11)$$

O gráfico de C/N_f em função de C , resulta numa reta de coeficiente angular $1/N^S$ e coeficiente linear $1/(K' \cdot N^S)$, que permite calcular os valores das constantes K' (a intensidade de adsorção), e N^S (capacidade de adsorção do adsorvente).

As Tabelas 23 e 24, representam os parâmetros calculados, usando para isto a Equação de Langmuir, da adsorção em solução (N^S) de CuX_2 sobre a MPSG e AMSG respectivamente, juntamente com os valores de $\phi^{m\acute{a}x}$ e $Nf^{m\acute{a}x}$ para comparação. Os valores $Nf^{m\acute{a}x}$ tende a aproximar dos N^S no ponto de saturação. Para a sílica modificada MPSG, isto é mais evidente no caso do $CuCl_2$ em acetona e também em água, para o $CuBr_2$ em etanol e água e para o $Cu(ClO_4)_2$ em etanol e acetona, e para a sílica modificada AMSG o $CuCl_2$ em etanol e água, o $CuBr_2$ em etanol e o $Cu(ClO_4)_2$ em acetona e água. A maior adsorção do íon metálico Cu, para os dois materiais analisados, foi observada para o $CuCl_2$ em meio cetônico, representado por $\phi^{m\acute{a}x}$.

Os valores da intensidade de adsorção (k') para os dois materiais analisados estão na ordem de 10^3 , sugerindo que os complexos formados na superfície dos materiais são termodinamicamente estáveis, e os valores do coeficiente de correlação, (r), tirados das linearizações das curvas de adsorção confirmam o modelo de Langmuir proposto.

Tabela 23: Parâmetros calculados para a adsorção em solução de CuX_2 sobre a MPSG, e valores de $\phi^{m\acute{a}x}$, $Nf^{m\acute{a}x}$ e coeficiente de correlação (r).

Complexo	Solvente	$\phi^{m\acute{a}x}$	$Nf^{m\acute{a}x} \cdot 10^3$	$N^S \cdot 10^3$	$K' \cdot 10^{-3}$	r
Suportado		(Nf / N_0)	($mol \cdot g^{-1}$)	($mol \cdot g^{-1}$)	($L \cdot mol^{-1}$)	
CuCl ₂	etanol	0,137	0,096	0,114	2,327	0,997
	acetona	0,406	0,285	0,304	5,006	0,999
	água	0,038	0,027	0,030	2,937	0,996
CuBr ₂	etanol	0,288	0,202	0,217	3,844	0,998
	água	0,038	0,027	0,030	3,408	0,998
Cu(ClO ₄) ₂	etanol	0,117	0,082	0,089	4,225	0,999
	acetona	0,148	0,104	0,128	1,321	0,999
	água	0,030	0,021	0,082	0,122	0,993

Tabela 24: Parâmetros calculados para a adsorção em solução de CuX_2 sobre a AMMSG, e valores de $\phi^{\text{máx}}$, $\text{Nf}^{\text{máx}}$ e coeficiente de correlação (r).

Complexo	Solvente	$\phi^{\text{máx}}$	$\text{Nf}^{\text{máx}} \cdot 10^3$	$\text{N}^{\text{S}} \cdot 10^3$	$\text{K}^{\text{L}} \cdot 10^{-3}$	r
Supportado		(Nf / N_0)	($\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$)	($\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$)	($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$)	
CuCl_2	etanol	0,315	0,234	0,239	12,935	0,999
	acetona	0,522	0,387	0,404	11,857	0,995
	água	0,071	0,053	0,064	2,220	0,993
CuBr_2	etanol	0,468	0,348	0,359	11,301	0,999
	água	0,114	0,085	0,134	0,621	0,999
$\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$	etanol	0,243	0,180	0,216	2,064	0,998
	acetona	0,295	0,219	0,222	31,487	0,999
	água	0,020	0,015	0,016	4,349	0,998

O modelo de LANGMUIR prevê que Nf torna-se igual, ou próximo, a N^{S} (capacidade de adsorção do adsorvente), no ponto de saturação da superfície.

As Figuras 30 a 32 e as Figuras 33 a 35, representam as isotermas de linearização de C/Nf em função de C para o MSPG e AMMSG, respectivamente.

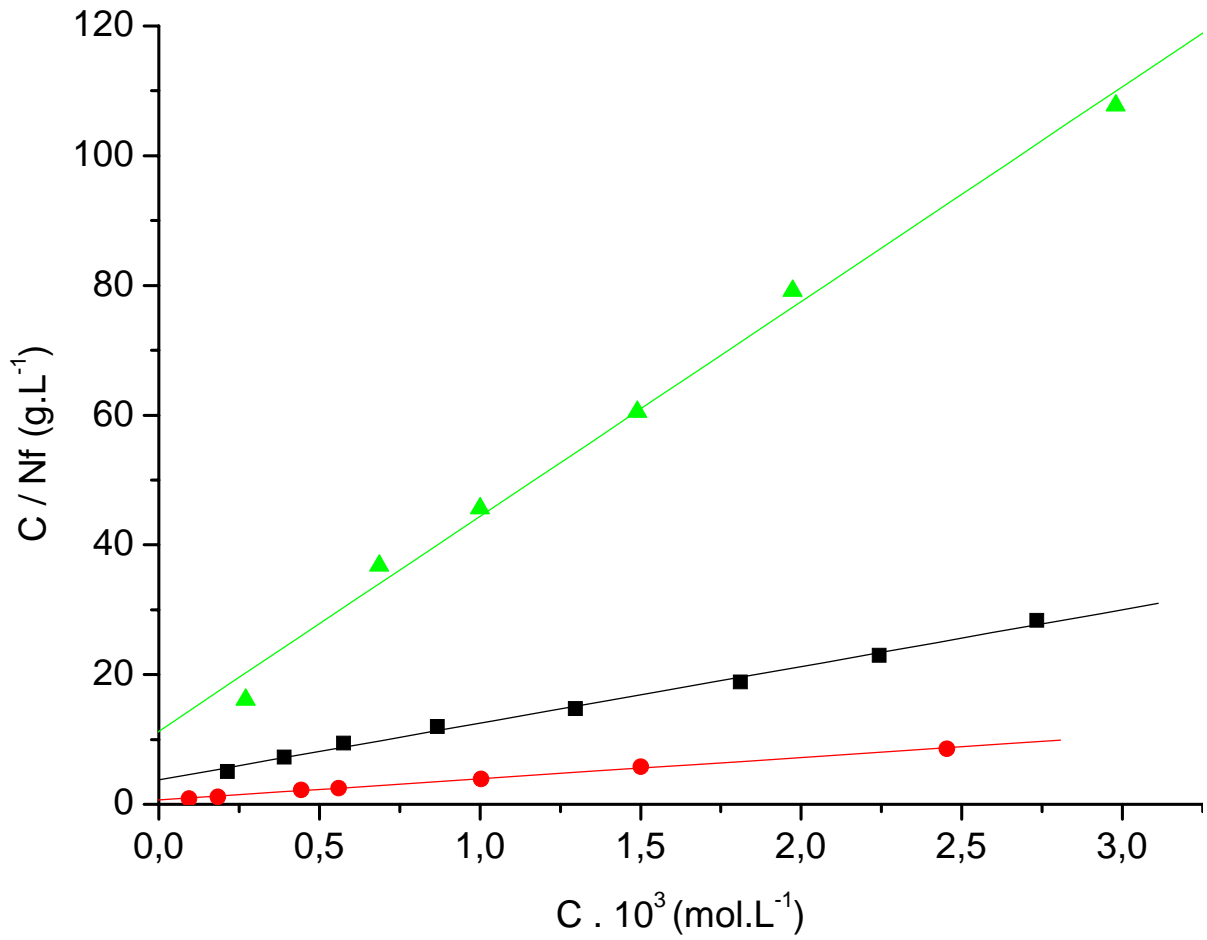


Figura 26: . Isothermas linearizadas de adsorção do $CuCl_2$ sobre MSPG:

▲ meio aquoso; ■ meio etanólico; ● meio cetônico

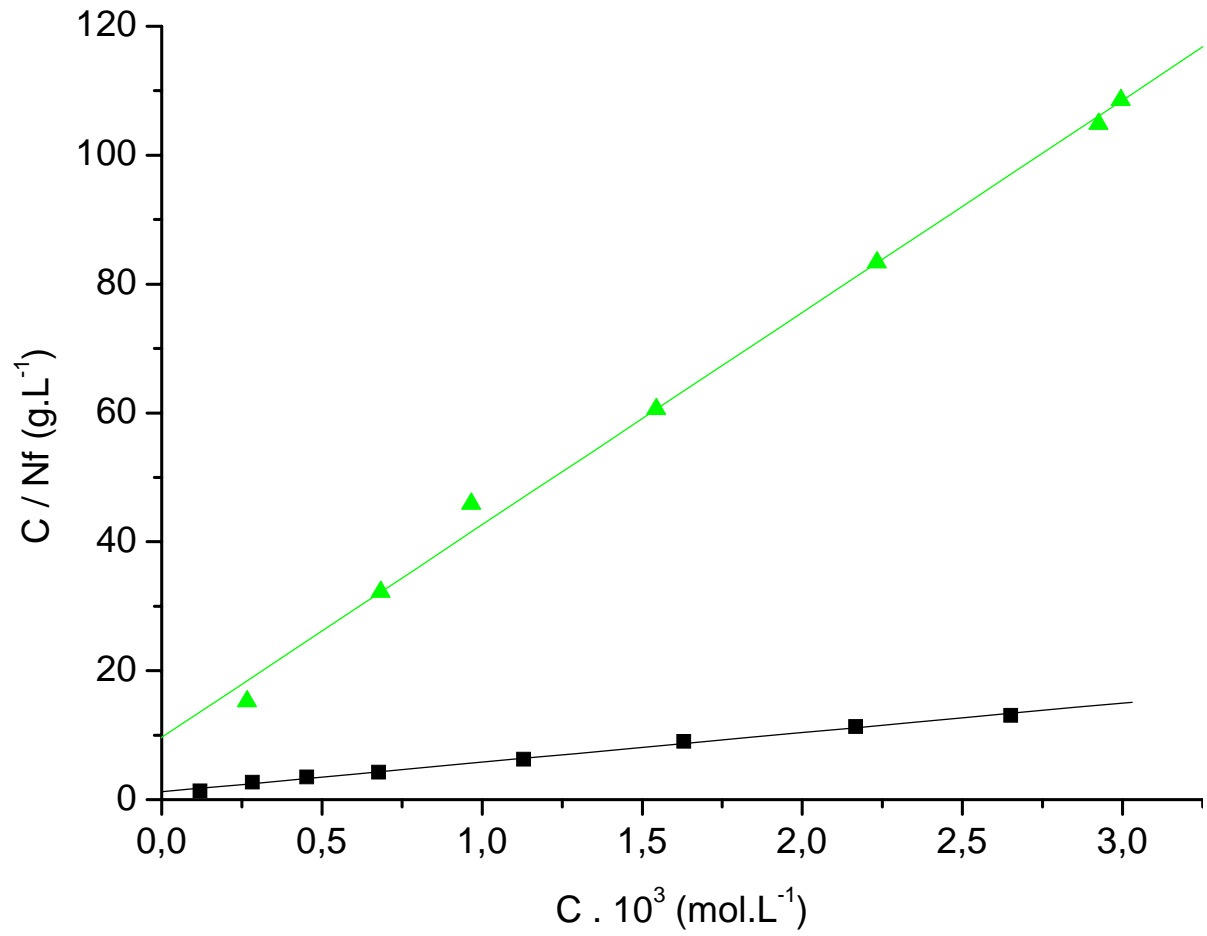


Figura 27: . Isotermas linearizadas de adsorção do CuBr_2 sobre MPSG:

▲ meio aquoso; ■ meio etanólico

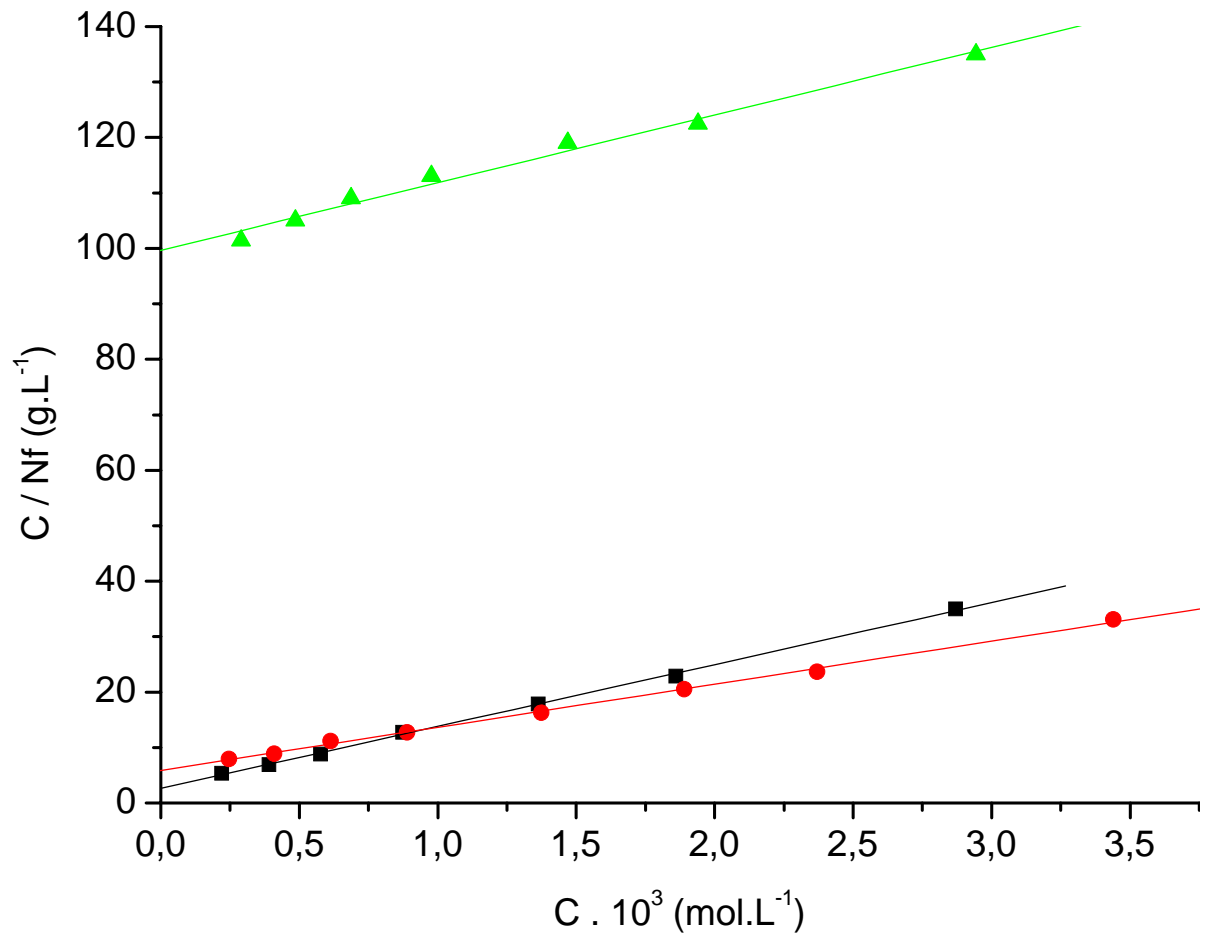


Figura 28: . Isothermas linearizadas de adsorção do $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ sobre MPSG:

▲ meio aquoso; ■ meio etanólico; ● meio cetônico

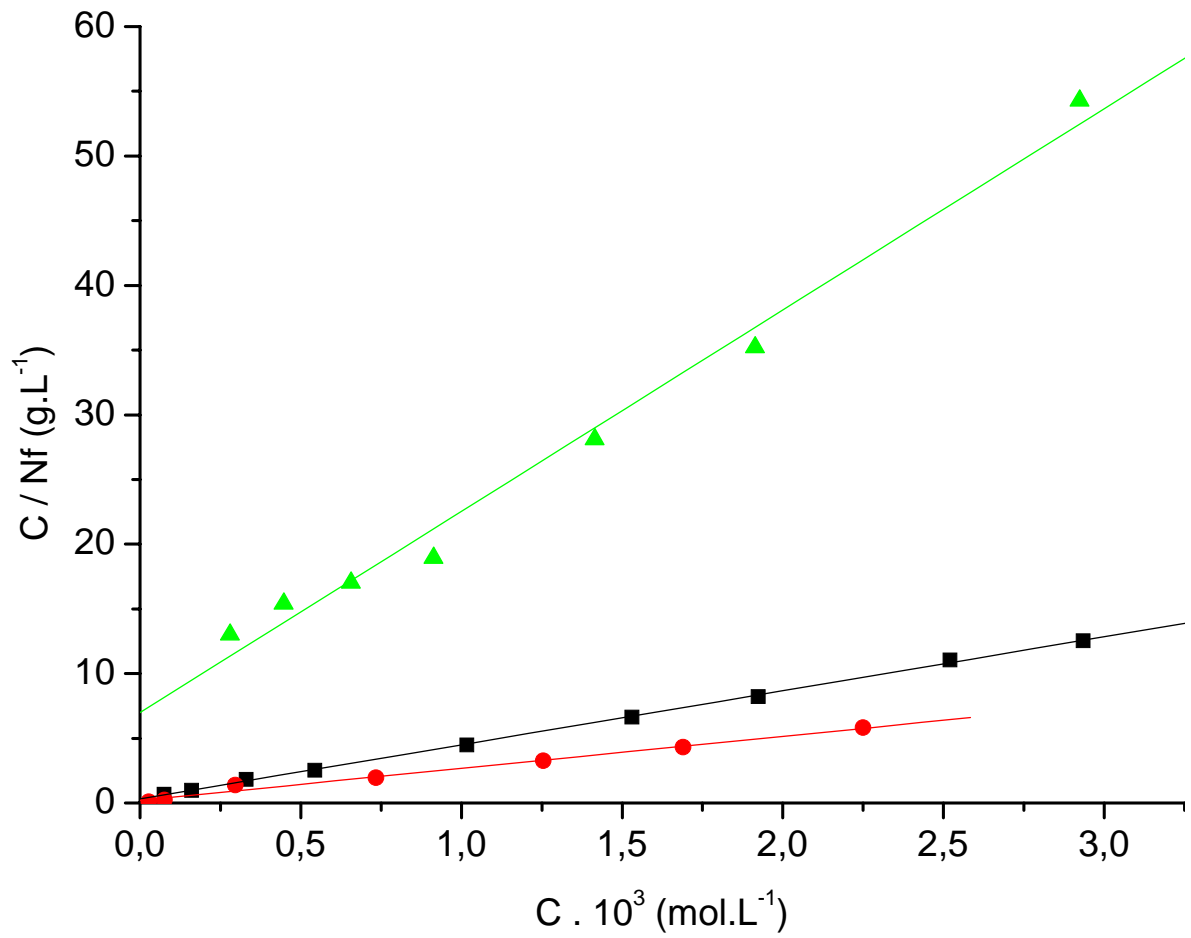


Figura 29: Isothermas linearizadas de adsorção do CuCl_2 sobre AMSG:

▲ meio aquoso; ■ meio etanólico; ● meio cetônico

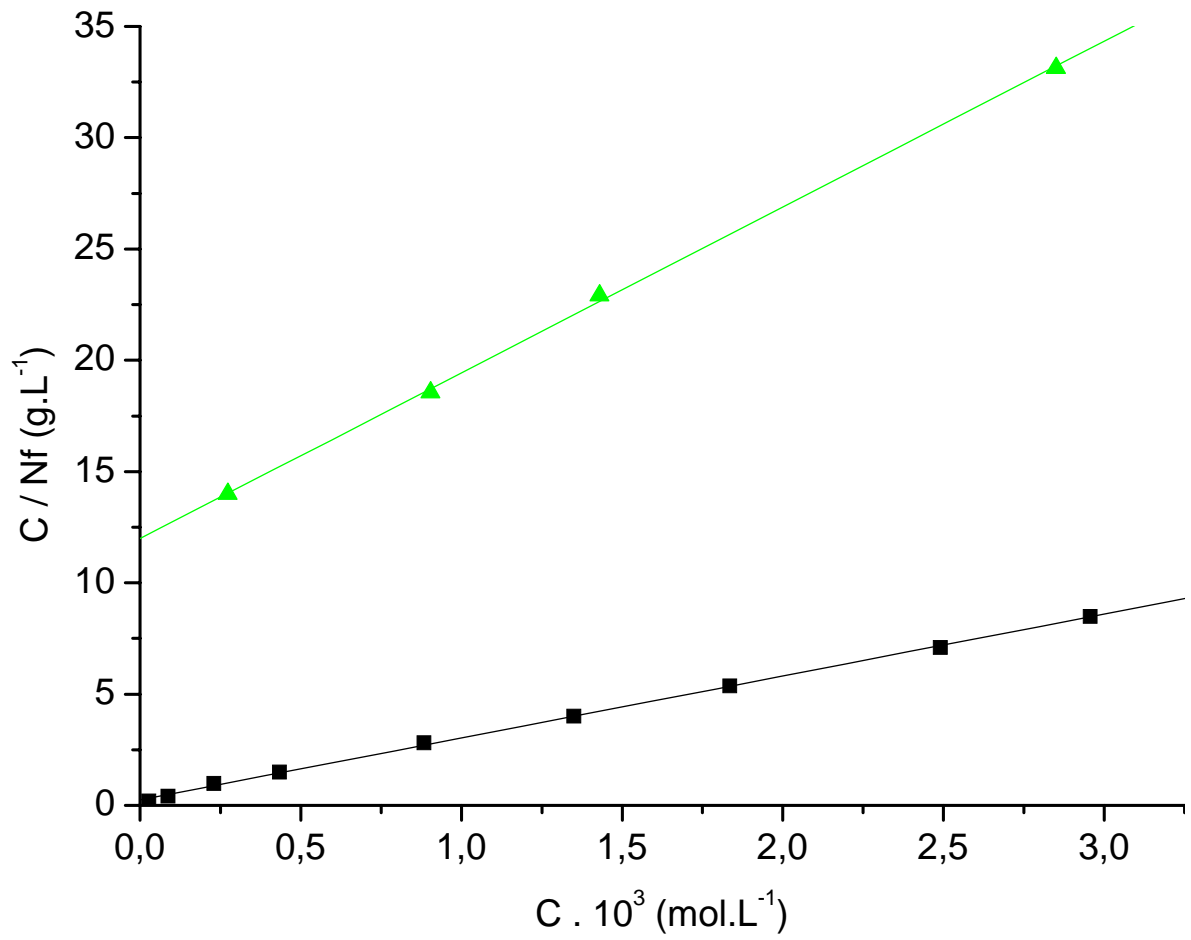


Figura 30: . Isotermas linearizadas de adsorção do CuBr_2 sobre AMSG:

▲ meio aquoso; ■ meio etanólico

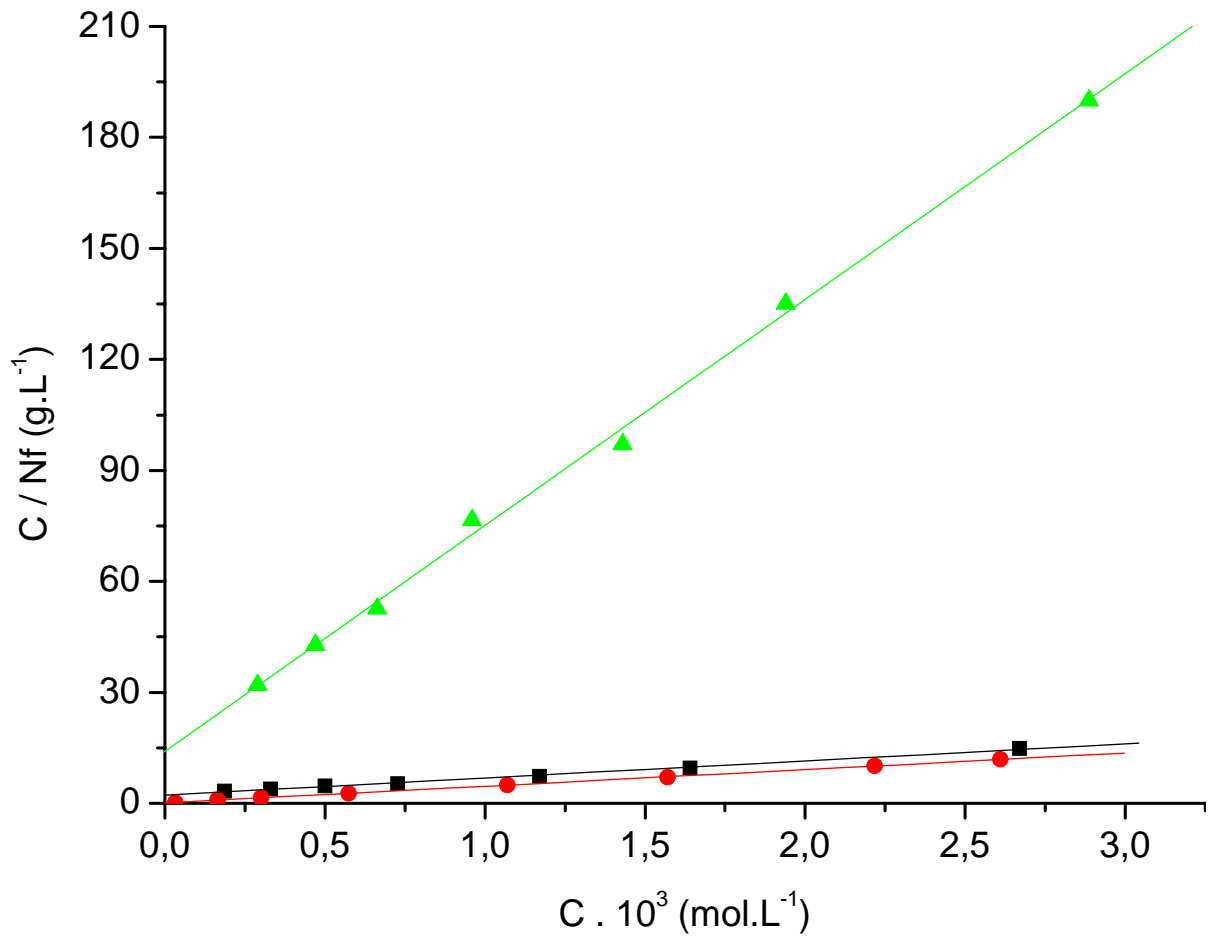


Figura 31: Isothermas linearizadas de adsorção do $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ sobre AMSG:

▲ meio aquoso; ■ meio etanólico; ● meio cetônico

5. – CONCLUSÕES

A superfície da sílica gel pura foi modificada via ligação química, inicialmente com grupos 3-cloropropiltrimetoxisilano, seguido da funcionalização com grupos 2-mercaptopirimidina e 4-amino-2-mercaptopirimidina, resultando nos materiais MPSG e AMMSG, respectivamente.

A funcionalização da superfície da sílica gel, de área específica de $486,0 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, com os agentes 2-mercaptopirimidina e 4-amino-2-mercaptopirimidina, confirmou-se pelo decréscimo nas medidas das áreas superficiais específicas. A MPSG e a AMMSG apresentaram áreas específicas de $405,0 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ e de $383,0 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, respectivamente. O grau de funcionalização para a MPSG foi de $7,007 \times 10^{-4}$ e para a AMMSG foi de $7,413 \times 10^{-4}$ mols de grupos organofuncionais ancorados por grama de material. Os valores estimados para as densidades superficiais e para as distâncias intermoleculares são de $1,042 \text{ moléculas} \cdot \text{nm}^{-2}$ e $0,979 \text{ nm}$ para a MPSG e de $1,166 \text{ moléculas} \cdot \text{nm}^{-2}$ e $0,926 \text{ nm}$ para a AMMSG.

As medidas das áreas superficiais das amostras MPSG e AMMSG, juntamente com os resultados das análises elementares de nitrogênio, permitiram estimar os respectivos graus de funcionalização destes materiais distribuídos por unidades de área, bem como as densidades médias e distâncias intermoleculares das moléculas.

A presença dos grupos ligantes ancorados sobre a superfície da sílica gel, pode ser evidenciado através do aparecimento de bandas características dos grupos 4-AMP e 2-MPM, nos espectros infravermelhos, na região entre $1800\text{-}1300 \text{ cm}^{-1}$.

As isotermas construídas a partir dos estudos de equilíbrio de adsorção das espécies CuX_2 ($\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^- e ClO_4^-) sobre as superfícies funcionalizadas MPSG e AMMSG, nos solventes acetona, etanol e água, permitiram as seguintes observações:

- a ordem de capacidade específica de adsorção ($N_f^{\text{máx}}$) dos materiais adsorventes num mesmo solvente, pode variar quando se empregam diferentes contra-íons do mesmo íon metálico: em etanol, $\text{CuBr}_2 > \text{CuCl}_2 > \text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$; em acetona, $\text{CuCl}_2 > \text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$; e em água, $\text{CuBr}_2 > \text{CuCl}_2 > \text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$;

- ◆ o brometo por ser mais polarizável, os íons estão mais associados permitindo, assim, uma interação maior do íon metálico com as bases orgânicas na superfície dos adsorventes;
- ◆ a substituição do contra-íon na solução pelo íon perclorato, reduz significativamente a adsorção do íon $\text{Cu}(\text{II})$, devido as suas propriedades menos coordenantes.

- os valores da capacidade específica de adsorção ($N_f^{\text{máx}}$) nos solventes estudados segue a ordem: acetona > etanol > água. A adsorção em solução, de um soluto por um sólido, é um processo de competição entre o soluto e o solvente pelos sítios de adsorção do sólido. Quanto maior a constante dielétrica do solvente maior a interação do solvente com o soluto, reduzindo assim a adsorção com o sólido. Por outro lado a acetona por ter menor constante dielétrica, é menos polar que os demais, e neste solvente os íons estão mais associados devido ao menor efeito solvatante, facilitando assim a adsorção dos metais na superfície do material;

As formas linearizadas das isotermas permitem calcular os valores de intensidade de adsorção, onde a constante, K' , apresentou valores elevados para todos os complexos suportados, na ordem de 10^3 L.mol^{-1} . Pode-se admitir que a constante K' é proporcional ao valor da constante de equilíbrio. De acordo com a ordem de grandeza da constante K' , sugere-se que os complexos formados são termodinamicamente estáveis, apoiado pelos valores dos coeficientes de correlação das retas, confirmando o modelo de adsorção proposto;

Para todas isotermas analisadas o valor de $\phi^{\text{máx}} (N_{\text{f}}^{\text{máx}} / N_0)$ é maior para o AMSG comparado ao MPSG. As estruturas das moléculas de 4-amino-2-mercaptopirimidina e de 2-mercaptopirimidina diferem apenas por um grupo amino, $:\text{NH}_2$. Os valores mais altos da fração de cobertura da AMSG em relação à MPSG podem estar relacionados a esta diferença existente na estrutura dos grupos ancorados nas superfícies dos materiais.

6. - REFERÊNCIAS

1. MOREIRA, J.C., **Propriedades da sílica gel modificada com 2-mercaptobenzimidazol e sua aplicação na extração de íons metálicos.** Tese (Livre Docência), Instituto de Química – Unesp, Araraquara (1989).
2. ALKAN, M., DOGAN. M., Surface chemistry of silica gels, **Encyclopedia of surface and colloid science.** Bakujesir University, p. 5014-5027, (2002).
3. BILINSKI, B., Surface-molecule interactions in silica gels, **Encyclopedia of surface and colloid science.** Maria Curie-Skolodwska University, p. 5146-5153, (2002).
4. BURWELL, R., Modified silica gels as adsorbents and catalysts. **Chem. Technol.**, v. 370, p. 370-377, (1974).
5. ALCÂNTARA, E.F., **Superfície de sílica gel suportada com acetilhidrazina-propriedades, caracterização e quimissorção dos íons metálicos Co(II), Cu(II), Ni(II) e Zn (II) em etanol e acetona.** Tese (Mestrado), Instituto de Química, Campinas, (1987).
6. PERI, J.B., and HENSLEY. A.L., The surface structure of silica gel. **J.Phys.Chem.**, v. 72, p. 2926-2933, (1968).
7. FONSECA, M.G., ESPÍNOLA, J.G.P., OLIVEIRA, S.F., SANTOS, L.CLR., SOUZA, A.G., and AIROLDI, C., Isotherm data of Fe³⁺, Cr³⁺ and Co²⁺ adsorved on surface of silica-propylpiperazinedithiocarbamato. **Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, v. 133, p. 205-209, (1998).
8. KOPECNI, M.M., and COMOR. J.J. New solid phases for chromatography. **Encyclopedia of surface and colloid science.** Yugoslavia, p. 3668-3676, (2002).

9. MARSHALL, M.A., and MOTTOLA, H.A., Performance studies under flow conditions of silica-immobilized 8-quinolinol and its application as a preconcentration tool in flow injection/atomic absorption determinations. **Anal. Chem.**, v. 57, p. 729, (1985).
10. ROWAN, R. Jr., and SORRELL, J.B., Modified sílica gel adsorbents in gas-solid chromatography. **Anal. Chem.**, v. 42, n. 14, p.1716-1719, (1970)
11. LOCKE, D.C., SCHMERMUND, J.T., and BANNER, B., Bonded stationary phases for chromatography. **Anal. Chem.** v. 44, p. 90, (1972).
12. ANDREOTTI, I.E., **Sílica gel funcionalizada com piperazina-propriedades de adsorção de íons metálicos em meio etanólico**, Tese (Mestrado), Instituto de Química, Campinas (1989).
13. NAGATA, N., KUBOTA, L.T., BUENO, M.I.M.S., and PERALTA-ZAMORA, P.G., Adsorption parameters of Cd(II), Pb(II), and Hg(II) on zirconium(IV) phosphate chemically grafted onto silica gel surface. **J. Coll. Inter. Science**. Universidade Estadual de Campinas., v. 200, p. 121-125, (1998)
14. DIAS FILHO, N.L., **Adsorção de Cu(II) e Co(II) sobre sílica gel funcionalizada com 3-benzimidazolpropil: formação dos complexos e propriedades estruturais**. Tese (Doutorado), Instituto de Física e Química de São Carlos, (1993).
15. CADOGAN, D.F., and SAWYER, D.T., Gas-solid chromatography using various thermally activated and chemically modified sílicas. **Anal. Chem.**, v. 42, p. 190, (1970).
16. BAILEY, D.C., and LANGER, S.H., Immobilized transition-metal carbonyls and related catalysts, **Chemical Reviews**, v. 81, n. 2, p.109-148, (1981).

17. BURWELL, Jr., R.L., PERSON, R.G., HALLER, G.L., TJOK, P.B., and CHOCK, S.P., The adsorption and reaction of coordination complexes on silica gel. **Inor. Chem.**, v. 4, n. 8, p. 1123-1128, (1965).
18. ARMISTEAD, C.G., TYLER, A.J., HAMBLETON, F.H., MITCHELL, S.A. and HOCKEY, J.A., The surface hydroxylation of silica. **J. Phys. Chem.**, v, 73, n. 11, p. 3947-3953, (1969).
19. MONDE, T., Chemically modified silica, alumina, and related surfaces. **Encyclopedia of surface and colloid science**. Japan., p. 1012-1016, (2002).
20. MARMIER, N., Metal ion adsorption on silica, alumina, and related surfaces. **Encyclopedia of surface and colloid science**. France., p. 3265-3282, (2002).
21. LÜTZENKIRCHEN, J., Surface complexation models of adsorption. **Encyclopedia of surface and colloid science**. Sweden., p. 5028-5046, (2002).
22. TÓTH, J., Adsorption isotherms. **Encyclopedia of surface and colloid science**. Hungary., p. 212-224, (2002).
23. FULCHER, C., CROWELL, M.A., BAYLISS, R., HOLLAND, K.B., and JEZOREK, J.R., Synthetic aspects of the characterization of some silica – bound complexing agents. **Anal. Chim. Acta**. v. 129, p. 29-47, (1981).
24. VIEIRA, E.F.S., SIMONI, J.A. and AIROLD, C., Interaction of cations with SH-modified silica gel: thermochemical study through calorimetric titration and direct extent of reaction determination. **J. Mater. Chem.** v 7, p. 2249-2252, (1997).
25. FRIPIAT, J.J., and UYTTERHOEVEN, J., Hydroxyl content in silica gel “aerosil”. **Agronomic Institute of the University**. Hwerlee, v. 66, p. 800-805, (1961).
26. ILER, R.K., **The chemistry of silica**. New York, John Willy & Sons, (1979).
27. VOGEL, AI., **Análise inorgânica quantitativa**. 4^a ed., Rio de Janeiro, Guanabara, (1981).

28. HERCULES, D.M., COX, L.E., ONISIK, S., NICHOLS, and CARVER, J.C., Electron spectroscopy (ESCA): use for trace analysis. **Anal. Chem.**, v. 45, p. 1973, (1973).
29. SINDORF, D.W., and MACIEL, G.E., Solid-state NMR studies of the reactions of silica surface with polyfunctional chloromethylsilanes and ethoxymethylsilanes. **J.Am.Chem.Soc.**, v. 105, p.3767-3776, (1983).
30. WANDDELL, T.G., LEYDEN, D.E.N and DEBELLO, M.T., The nature of organosilane to silica-surface bonding. **Am.Chem.Soc.** v. 103, p. 5303-5307, (1981)
31. TUNDO, PIETRO., and VENTURELLO, P., Catalysis mechanism of phosphonium salts supported on silica gel in organic-aqueous two-phase systems. **Am.Chem.Soc.** v. 103, p. 856-861, (1981).
32. DIMONOVA, L.N., DUDRYAVTSEV, G.V., BRUSKINA, I.M., and ISPRAVNIKOVA, V.V., Sorption preconcentration of mercury (II) on silica gel chemically modified by 2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazole. **J.Am.Chem.** v. 42, p. 1047-1050, (1987).
33. MOREIRA, J.C., PAVAN, L.C., and GUSHIKEM. Y., Adsorption of Cu(II), Zn(II), Hg(II) and Pb(II) from aqueous solutions on a 2-mercaptobenzimidazole-modified silica gel. **Mikrochimica Acta**, v. 3, p. 107-115, (1990).
34. CESTARI, A.R., and AIROLDI, C., Thiol-anchored silica and its oxidized form – some divalent cations chemisorbed in aqueous and non-aqueous solvents. **J.Braz.Chem.Soc.** v. 6, n. 3, p. 291-296. (1995).
35. MOREIRA, W.C., GUSHIKEM, Y., and NASCIMENTO, O.R., Adsorption and structure of MCl_2 ($M = Co^{2+}$, Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , and Hg^{2+}) complex species on a chemically modified silica gel surface with 1,4-diazabicyclo(2.2.2)octane. **J. Coll. Inter. Science.** v. 150, n. 1, p. 115-119, (1992).

36. DIAS FILHO, N.L., Adsorption and structure of copper (II) complexes on a silica gel surface chemically modified with 2-aminothiazole. **Polyhedron**, v. 18, p. 2241-2247, (1999).
37. ANDREOTTI, E.I.S., and GUSHIKEM, Y., Adsorption and structure of metal ion complexes with piperazine groups grafted on silica gel surface. **J. Coll. Inter. Science**. v. 142, n. 1, p. 97-101, (1991).
38. SILVERSTEIN, R.M., BASSLER, G.C., and MORRILL, T.C. **Identificação espectroscópica de compostos orgânicos**. 5ª ed., Rio de Janeiro, Guanabara, (1991).
39. DIAS FILHO, N.L., RODRIGUES, E. and GUSHIKEM, Y., Benzimidazole modified silica gel surface: ESR study of the adsorbed cobalt (II) complex. **J. Braz. Chem. Soc.** v. 8, n. 4, p. 1-6, (1997).
40. DIAS FILHO, N.L., GUSHIKEM, Y., MOREIRA, J.C. POLITO, W.L. and RODRIGUES, E. ESR study of the complex formation between $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ and a functionalized silica gel surface. **J. Braz. Chem. Soc.** v. 5, n. 1, p. 53-57, (1994).
41. TAMURA. H., Ion complexation at oxide-solution interfaces. **Encyclopedia of surface and colloid science**. Japan. p. 2856-2875, (2002).
42. MACEDO. O., **Dicionário de Física**. Editora Nova Fronteira S.A. p. 74-75, (1976).
43. TRIPATHI, G.N.R., and CLEMENTS, M. Adsorption of 2-mercaptopyrimidine on silver nanoparticles in water. **J. Phys. Chem.** v. 107. p. 11125-11132, (2003).
44. CIESIELSKI, W., ZAKRZEWSKI, R., KRENC, ANNA. and ZIEHINSKA, J. Iodimetric determination of 2-mercaptopyrimidines. **Talanta**. v. 47, p. 745-752, (1998).
45. HADJIKAKOU, S., ANTONIADIS, C.D., HADJILIADIS, N., KUBICKI, M., BINOLIS, J., KARKABOUNAS, S. and CHARALABOPOULOS, K. Synthesis and

- characterization of new water stable antimony (III) complex with pyrimidine-2-thione an in vitro biological study. **Inor. Chim. Acta.** Article in avaluation (2004).
46. BEREKET, G., ÖGRETİR, C. YAMAN, M. and HÜR, E. Tautomeric studies on 2-mercapto pyrimidines and their significance in corrosion process. **Theochem.** v. 625, p. 31-38, (2003).
 47. NANDEESH, L.S., and SHESHADRI, B.S. Inhibitory effect of 2-mercaptopyrimidine on corrosion of copper single crystal planes in 0.1M sulfuric acid. **Chem. Sci.** v. 106, p. 763-775, (1991).
 48. ZUCCHI, F., TRABANELLI, G., BRUNORO, G., MONTICELLI, C., and ROCCHINE, G., Corrosion inhibition of carbon and low-alloy steels in sulfuric acid solutions by 2-mercaptopyrimidine derivatives. **Werkst. Korros.** v. 44, p. 264-268, (1993).
 49. PANG, Y.S. , HWANG, H.J. and KIM, M.S. adsorption of 2-mercaptopyridine and 2-mercaptopyrimidine on a silver colloidal surface investigated by Raman spectroscopy. **J. Molec. Struct.** v .441, p. 63-76 (1998).
 50. ZHANG, XIU-HUA., WANG, SHENG-FU and SUN, NI-JUAN. Direct determination of brucine by square wave voltammetry on 4-amino-2-mercaptopyrimidine self-assembled monolayer gold electrode. **Bioelectrochemistry.** v. 65, p. 41-46, (2004).

APÊNDICE

A molécula de 2-mercaptopirimidina (2-MPM) é constituída por um átomo de enxofre ligado a um heterocíclo aromático com dois átomos de nitrogênio. Este composto é conhecido por suas propriedades antiviral e antibacteriana, pode também ser usado no tratamento de tumores e hipotireoidismo inibindo a síntese do tRNA ^(43,44,45).

Pelo fato do átomo de nitrogênio do anel aromático estar próximo ao átomo de enxofre substituinte, pode existir formas tautoméricas para a molécula, sendo elas, a forma *tiol* ($C_4H_3N_2SH$) e *tione* ($C_4H_3N_2(H)S$) e seus diferentes estados de protonação.

Os tiois heterocíclicos são usados em processos de vulcanização ⁽⁴⁴⁾, inibidores de corrosão ^(46,47,48) e também no processo de adsorção de metais ⁽⁴⁹⁾, no qual o composto 2-MPM é usado como ligante na superfície do adsorvente por meio do átomo de enxofre contido no grupo mercapto. Mercaptos como o 4,5-diamino-2,6-dimercaptopirimidina é usado em análise química para determinação de selênio, o 4,6-dimetil-2-mercaptopirimidina, a 2-mercapto-4-metilpirimidina são aplicadas na preparação de pesticidas ⁽⁴⁴⁾ e a 4-amino-2-mercaptopirimidina, (4-AMP), é usada na determinação de brucina ⁽⁵⁰⁾.

A espectroscopia no infravermelho é usada pra identificar as formas tautoméricas da 2-MPM. As características espectrais indicam predominância da forma tiol quando em solução diluída de solventes não-polares. Para solventes polares, como a água, predomina a forma tione. A Figura 1 representa as formas tautoméricas da molécula 2-MPM.

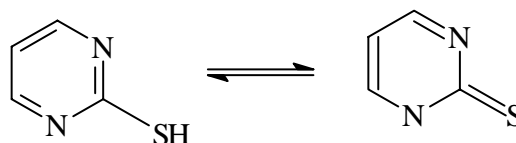


Figura 1.: Formas tautoméricas do composto 2-mercaptopirimidina