

Faculdade de Ciências – Campus de Bauru
Departamento de Física e Química – Campus de Ilha Solteira

Reginaldo Mendonça Costa

**“ESTUDO DE MATERIAIS NANOESTRUTURADOS BASEADOS EM
SILSESQUIOXANOS ORGANOMODIFICADOS: SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO,
FORMAÇÃO DE COMPLEXOS E SORÇÃO DE ÍONS METÁLICOS ”**

Ilha Solteira
2009

Reginaldo Mendonça Costa

**“ESTUDO DE MATERIAIS NANOESTRUTURADOS BASEADOS EM
SILSESQUIOXANOS ORGANOMODIFICADOS: SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO,
FORMAÇÃO DE COMPLEXOS E SORÇÃO DE ÍONS METÁLICOS ”**

Tese apresentada como requisito à obtenção do título de Doutor à Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, área de concentração Física da Matéria Condensada, sob a orientação do Prof. Dr Newton Luiz Dias Filho.

DEDICATÓRIA

Primeiramente A meu DEUS pai maravilhoso, a JESUS CRISTO pela vida e ao ESPÍRITO SANTO pela companhia e orientação em minha vida. Só quem vive por eles e com eles é que sabe como a vida é maravilhosa.

A meus pais, Luiz Ferreira da Costa e Miroméris Mendonça Costa, por tudo que sempre fizeram por mim, minha formação, educação, pelo incentivo e pelo carinho e amor, que sempre dedicaram a mim e a minha vida. Sem eles nada disto teria acontecido.

Aos meus irmãos Agnaldo Mendonça Costa e Reinaldo Mendonça Costa, pela união, pela amizade e amor.

Ao meu Orientador Newton Luiz Dias Filho pela paciência e amor, sobretudo pelo que representa para minha formação.

AGRADECIMENTOS

Meus agradecimentos:

A meu Deus pai maravilhoso, a Jesus Cristo pela vida e ao Espírito Santo pela companhia e orientação em minha vida.

Ao Prof. Dr. Newton Luiz Dias Filho, pelo incentivo, amizade e pela orientação deste trabalho.

A Elis Vinturini de Oliveira, pessoa maravilhosa que esteve ao meu lado durante esta difícil etapa de minha vida.

Aos amigos do Laboratório de Nanocompósitos: Denise, Geovanna e Gilson,. As minhas alunas de iniciação científica, Carolina Bresne e Maria Alice, pelo apoio, amizade e convívio agradável durante o período de desenvolvimento do trabalho.

Aos professores do Departamento de Física e Química da UNESP de Ilha Solteira, pelo conhecimento, atenção e amizade.

A professora Maria Ivone Ayusso pela revisão deste trabalho.

Aos funcionários do departamento que direta ou indiretamente contribuíram para realização deste trabalho.

Aos parceiros e colaboradores que contribuíram para a realização de análises, Yoshitaka Gushikem e Paulo César M. Villis por análises de RMN (Instituto de Química da UNICAMP) e Douglas Wagner Franco por análise de RPE (Departamento de Química USP-São Carlos).

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Trinta e cinco átomos de xenônio sobre uma superfície metálica, formando as letras IBM.....	5
Figura 2 - Representação de diferentes estruturas de fullerenos, em (a) o “buckyball” e em (b) o os “nanotubos”.....	6
Figura 3 - Estruturas de silsesquioxanos com n = 4, 6, 8 e 10.	12
Figura 4 – Estrutura de Homosilsesquioxanos.	13
Figura 5 – Silsesquioxano com estruturas aleatório, escada, gaiola ou gaiola aberta.	13
Figura 6 – Octa (3-amino-1,2,4-triazolpropil)silsesquioxano.	15
Figura 7 – Estrutura do termo silsesquioxano.	15
Figura 8 – Mecanismo de formação do cubo simplificado.	19
Figura 9 – Condensação hidrolítica dos cubos (octasilsesquioxanos).....	20
Figura 10 – Cubos polimerizáveis, preparados especificamente com grupos epóxi, metacrilatos, etc.	21
Figura 11 – a) dendrímero b) octacubo material de partida para a formação do dendrímero.	21
Figura 12 – Representação esquemática de cromatografia em fase estacionária.	23
Figura 14: Isotermas de adsorção.	32
Figura 15 – Tipos de interação para adsorção em solução.	34
Figura 16 – Fórmula estrutural do 3-Amino-1,2,4-triazol (ATZ).	39
Figura 17 – Fórmula estrutural do 2-Amino-1,3,4-Tiadiazol (ATD).	40
Figura 18 - Formas tautoméricas do composto 2-mercaptopirimidina.....	41
Figura 19 – Fórmula estrutural do 4-amino-2-mercaptopirimidina, (4-MCP).	41
Figura 20 - Formas tautoméricas da tiouréia.	42
Figura 21 - Estrutura do Diol.....	43
Figura 23 – Representação esquemática da síntese do octa(γ -cloropropil)silsesquioxano.	57

Figura 24 - Espectro na região do infravermelho de Octa-(γ -cloropropil)silsesquioxano.	59
Figura 25 - Espectro de RMN ^{13}C no estado sólido do octa-(γ -cloropropil)silsesquioxano. ...	60
Figura 26 - Espectro de RMN ^{29}Si no estado sólido do octa-(γ -cloropropil)silsesquioxano....	61
Figura 27 – Representação esquemática da síntese do octa(γ -3-amino-1,2,4- triazolpropil)silsesquioxano (ATZ-SSQ).	62
Figura 28 - Espectro na região do infravermelho do 3-amino-1,2,4-triazol (ATZ).	63
Figura 29 - Espectro na região do infravermelho do ATZ-SSQ.....	64
Figura 30 - Espectros comparados do 3-amino-1,2,4-triazol puro e octa(3-amino-1,2,4- triazolpropil)silsesquioxano.	66
Figura 31 - Espectro de RMN ^{13}C no estado sólido do ATZ-SSQ.....	67
Figura 32 - Espectro de RMN ^{29}Si no estado sólido do ATZ-SSQ.....	68
Figura 33 – Representação esquemática da síntese do octa(γ -2-amino-1,3,4- tiadiazolpropil)silsesquioxano (ATD-SSQ).	69
Figura 34 - Espectro de infravermelho obtido para o 2-amino-1,3,4-tiadiazol.	70
Figura 36 - Espectro de RMN ^{13}C no estado sólido do ATD-SSQ.	73
Figura 37 – Representação esquemática da síntese do octa(γ -2- mercaptopirimidinapropil)silsesquioxano (2-MCP-SSQ).	74
Figura 38 – Espectro de FTIR do octa(2-mercaptopirimidinapropil)silsesquioxano.	75
Figura 39 – Representação esquemática da síntese do octa(4-amino-2- mercaptopirimidinapropil)silsesquioxano (4-MCP-SSQ).	76
Figura 40 – Espectro de FTIR do octa(4-amino-2-mercaptopirimidinapropil)silsesquioxano.	78
Figura 41 - Espectro de RMN ^{13}C no estado sólido do 4-MCP-SSQ.....	79
Figura 42 – Representação esquemática da reação de síntese do octa(tiouréiapropil)silsesquioxano (TIOU-SSQ).....	80
Figura 43 – Espectro de FTIR do octa(tiouréiapropil)silsesquioxano (TIOU-SSQ).....	81

Figura 44 - Espectro de RMN ¹³ C no estado sólido do TIOU-SSQ.....	82
Figura 45 – Isoterma de adsorção de CuBr ₂ , em soluções aquosa e etanólica a 25° C, pelo Octa(2-amino-1,3,4-tiadiazol-propil)silsesquioxano.....	90
Figura 46 - Isoterma de adsorção de CuCl ₂ , em soluções aquosa e etanólica a 25° C, pelo Octa(2-amino-1,3,4-tiadiazol-propil)silsesquioxano.....	91
Figura 47 - Isoterma de adsorção de NiCl ₂ , em soluções aquosa e etanólica a 25° C, pelo Octa(2-amino-1,3,4-tiadiazol-propil)silsesquioxano.....	92
Figura 48 - Isoterma de adsorção de CuCl ₂ , CuBr ₂ e NiCl ₂ em solução etanólica a 25° C, pelo Octa(2-amino-1,3,4-tiadiazol-propil)silsesquioxano.....	93
Figura 49 - Isoterma de adsorção de CuCl ₂ , CuBr ₂ e NiCl ₂ em solução aquosa a 25° C, pelo Octa(2-amino-1,3,4-tiadiazol-propil)silsesquioxano.....	94
Figura 50 - Isoterma de adsorção de CuBr ₂ , em soluções aquosa e etanólica a 25° C, pelo Octa(3-amino-1,2,4-triazol-propil)silsesquioxano.	95
Figura 51 - Isoterma de adsorção de CuCl ₂ , em soluções aquosa e etanólica 25° C, pelo Octa(3-amino-1,2,4-triazol-propil)silsesquioxano.	96
Figura 52 - Isoterma de adsorção de NiCl ₂ , em soluções aquosa e etanólica a 25° C, pelo Octa(3-amino-1,2,4-triazol-propil)silsesquioxano.	97
Figura 53 - Isoterma de adsorção de CuBr ₂ , CuCl ₂ e NiCl ₂ , em solução aquosa a 25° C, pelo Octa(3-amino-1,2,4-triazol-propil)silsesquioxano.	98
Figura 54 - Isoterma de adsorção de CuBr ₂ , CuCl ₂ e NiCl ₂ , em solução etanólica a 25° C, pelo Octa(3-amino-1,2,4-triazol-propil)silsesquioxano.	99
Figura 55 - Isoterma de adsorção de CuBr ₂ , em soluções aquosa e etanólica a 25° C, pelo Octa(4-amino-2-mercaptopirimidina-propil)silsesquioxano.	100
Figura 56 - Isoterma de adsorção de CuCl ₂ , em soluções aquosa e etanólica a 25° C, pelo Octa(4-amino-2-mercaptopirimidina-propil)silsesquioxano.	101

Figura 57 - Isoterma de adsorção de CuBr ₂ , CuCl ₂ e NiCl ₂ , em solução aquosa a 25° C, pelo Octa(4-amino-2-mercaptopirimidina-propil)silsesquioxano.	102
Figura 58 - Isoterma de adsorção de CuBr ₂ e CuCl ₂ , em solução aquosa a 25° C, pelo Octa(4-amino-2-mercaptopirimidina-propil)silsesquioxano.	103
Figura 59 - Isoterma de adsorção de CuBr ₂ , em soluções aquosa e etanólica a 25° C, pelo Octa(tiouréia-propil)silsesquioxano.	104
Figura 60 - Isoterma de adsorção de CuCl ₂ , em soluções aquosa e etanólica a 25° C, pelo Octa(tiouréia-propil)silsesquioxano.	105
Figura 61 - Isoterma de adsorção de NiCl ₂ , em soluções aquosa e etanólica a 25° C, pelo Octa(tiouréia-propil)silsesquioxano.	106
Figura 62 - Isoterma de adsorção de CuBr ₂ , CuCl ₂ e NiCl ₂ , em solução aquosa a 25° C, pelo Octa(tiouréia-propil)silsesquioxano.	107
Figura 63 - Isoterma de adsorção de CuBr ₂ , CuCl ₂ e NiCl ₂ , em solução aquosa a 25° C, pelo Octa(tiouréia-propil)silsesquioxano.	108
Figura 64 - Espectro de absorção no UV-visível de amostra sólida com variação da concentração metálica, N _o /N _f : (ATZ-SSQ) _m CuX ₂ , (a) 185, (b) 110 (c), 40 e (d) 24; (ATZ-SSQ) _m CuBr ₂ , (a) 173, (b) 121 (c), 90 e (d) 62; (ATZ-SSQ) _m Cu(ClO ₄) ₂ , (a) 187, (b) 135 (c), 97 e (d) 70.....	116
Figura. 65 - Espectros de EPR para (ATZ-SSQ) mCuCl ₂ obtidos a 77 K.....	118
Figura 66 - Espectro obtido por ressonância paramagnética de elétrons a 77 K do (ATZ- SSQ) _m CuCl ₂ com variação da concentração do íon metálico, N _o /N _f : (a) 185, (b) 110 (c), 40 e (d) 24.....	121
Figura 67 - Espectro obtido por ressonância paramagnética de elétrons a 77 K do (ATZ- SSQ) _m CuBr ₂ com variação da concentração do íon metálico, N _o /N _f : (a) 173, (b) 80 (c), 46 e (d) 35.....	122

Figure 68 - Espectro obtido por ressonância paramagnética de elétrons a 77 K do (ATZ-SQ)_mCu(ClO₄)₂ com variação da concentração do íon metálico, N_o/N_f: (a) 175, (b) 100 (c), 79 e (d) 50. 123

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Exemplos de íons metálicos e ligantes pertencentes às classes a (duros) e b (moles).....	26
Tabela 2- Diferenças entre adsorção física e química.	28
Tabela 3 - Classificação dos poros segundo o diâmetro (Å)......	29
Tabela 4 - Propriedades do cobre.	36
Tabela 6 - Atribuições para as principais bandas do espectro no infravermelho do ATZ-SSQ.....	65
Tabela 7 - Valores da constante dielétrica para alguns solventes.....	85
Tabela 8 – Resultados obtidos de adsorção de em meios aquoso e etanólico do Octa(2-amino-1,3,4-thiadiazol-propil)silsesquioxano.....	86
Tabela 9 – Resultados obtidos de adsorção de em meios aquoso e etanólico do Octa(3-amino-1,2,4-triazol-propil)silsesquioxano.	87
Tabela 10 – Resultados obtidos de adsorção de em meios aquoso e etanólico do Octa(4-amino-2-mercaptopirimidina-propil)silsesquioxano.	88
Tabela 11 – Resultados obtidos de adsorção de em meios aquoso e etanólico do Octa(tiouréia-propil)silsesquioxano.	89
Tabela 12 - Recuperação de íons metálicos por ATZ-SSQ usando o método de coluna, a 25°C, e HCl 1 mol.L ⁻¹ como solução eluente (usado 100 mL de solução metálica MCl ₂ de etanol a 25 µg.L ⁻¹ , com volume de eluente de 5 mL em triplicata).....	109
Tabela 13 - Determinação de íons metálicos em etanol comercial, usado como combustível de motores de automóveis.	110
Tabela 14 – Resultados obtidos por determinação e recuperação de íons metálicos de vários tipos de águas de diferentes fontes, comparando ainda amostras fotolizadas e não fotolizadas.....	113

Tabela 15 – Resultados obtidos por determinação direta, em coluna empacotada com ATZ-SSQ, por espectroscopia de absorção atômica por chama em forno de grafite em amostras fotolizadas e não fotolizadas.	114
Tabela 16 - Parâmetros de EPR para o $(\text{ATZ-SSQ})_m\text{CuCl}_2$ a 77 K.....	119
Tabela 17 - Espectro de ressonância paramagnética de elétrons do $(\text{ATZ-SSQ})_m\text{CuX}_2$ a 77 K.	124
Tabela 18 - Campo cristalino do Cu(II).	125
Tabela 19 - Parâmetros de EPR e bandas de adsorção determinadas para $(\text{ATZ-SSQ})_m\text{CuX}_2$ (valores calculados entre parênteses).	127

GLOSSÁRIO

SSQ – Silsesquioxano.

OCS – Octa(cloropropil)silsesquioxano.

ATZ - 3- amino- 1,2,4- triazol.

ATD - 2- amino- 1,3,4- triadiazol.

4 MCP - 4- amino- 2- mercaptopirimidina.

2 MCP - 2- mercaptopirimidina.

TIOU - Tiouréia.

DMF – Dimetilformamida.

ATZ – SSQ - Octa (γ -3-amino-1,2,4-triazolpropil)silsesquioxano.

ATD – SSQ - Octa (γ -2-amino-1,3,4-tiadiazolpropil)silsesquioxano.

4-MCP-SSQ - Octa(γ -4-amino-2-mercaptopirimidinapropil)silsesquioxano.

TIOU-SSQ - Octa(γ -tiouréiapropil)silsesquioxano.

2-MCP-SSQ - Octa(γ -2-mercaptopirimidinapropil)silsesquioxano.

ETOH - Etanol

N_f - Número de mol de soluto adsorvido por unidade de massa do adsorvente (mol g^{-1});

N_c - Concentração do soluto na solução quando se estabelece o equilíbrio de adsorção, ou seja, ao final do processo de adsorção efetuado pelo material organofuncionalizado (mol L^{-1}).

$N_f^{\text{máx}}$ - Quantidade máxima de mol de íons metálicos adsorvidos ou a capacidade específica de adsorção.

N_a - Número de mol do íon metálico adicionado antes do equilíbrio.

N_s - Número de mol do íon metálico em solução não adsorvido após o equilíbrio.

W - Massa do silsesquioxano.

RMN - Ressonância magnética nuclear.

RPE – Ressonância paramagnética de elétrons

RESUMO

Título : Estudo de materiais nanoestruturados baseados em silsesquioxanos organomodificados: síntese, caracterização, formação de complexos e sorção de íons metálicos.

Autor – Reginaldo Mendonça Costa.

Orientador – Prof. Dr. Newton Luiz Dias Filho.

Palavras chaves: Silsesquioxanos; nanomaterial; Adsorção; isotérmicas de adsorção; transição metal-íon.

Neste trabalho nós reportamos a síntese, caracterização, adsorção e propriedades dos materiais nomeados de octa[3-(2-amino-1,3,4-tiadiazol)propil]silsesquioxano (ATD-SSQ), octa[3-(3-amino-1,2,4-triazol)propil]silsesquioxano (ATZ-SSQ), octa[3-(4-amino-2-mercaptopirimidina)propil]silsesquioxano (4-MCP-SSQ), octa[3-(2-mercaptopirimidina)propil]silsesquioxano (MCP-SSQ) e octa[3-(tioureia)propil]silsesquioxano (TIOU-SSQ). As isotermas de adsorção do MX_2 ($\text{M} = \text{Cu(II)}$, Ni(II) ; $\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^-) para ATD-SSQ, ATZ-SSQ, 4MCP-SSQ, MCP-SSQ e TIOU-SSQ. Foram estudadas em solução aquosa e etanólica a 25°C. As adsorções em solução de etanol foram mais altas que em solução aquosa devido a alta polaridade da água, com maior força de solvatação do soluto e sítios básicos na superfície. As isotermas de adsorção de CuCl_2 , CuBr_2 e NiCl_2 , em soluções etanólica e aquosa foram executadas usando o método da batelada. As condições de equilíbrio foram observadas em um tempo abaixo de 20 min para todos os nanomateriais. Os resultados obtidos em experimentos de fluxo usando o método de coluna,

demonstraram uma recuperação de 100% dos íons metálicos adsorvidos em uma coluna empacotada com 2 g de nanomaterial, usando 5 mL de HCl 1 mol L⁻¹ como solução eluente. A sorção-desorção dos íons metálicos possibilitou o desenvolvimento de um método para pré-concentração e determinação de íons metálicos a nível traço em etanol comercial, usado como combustível para automóveis. Os valores determinados pelo método recomendado para as usinas 1, 2 e 3 indicaram uma quantidade de cobre de 51, 60, e 78 mg L⁻¹, e de ferro de 2, 15, e 3 mg L⁻¹, respectivamente. O ATZ-SSQ também foi testado para a determinação (em fluxo usando a técnica de coluna) dos íons metálicos presentes em águas naturais. Estes valores obtidos foram muito próximos dos determinados por métodos analíticos convencionais. Assim, estes valores similares demonstraram a precisão da determinação através do método indicado.

Para obter maiores informações sobre a interação metal-ligante dos complexos na superfície do nanomaterial ATZ-SSQ, foi feito um estudo de RPE com vários teores de concentração de cobre.

Os parâmetros de espectros eletrônicos de RPE indicaram que o íon cobre está em um campo de simetria tetragonal distorcida.

ABSTRACT

Title : Study of nanostructured materials based on organomodified silsesquioxanes: synthesis, characterization, complexes formation and sorption of metallic ions.

Author – Reginaldo Mendonça Costa.

Adviser – Prof. Dr. Newton Luiz Dias Filho.

Keywords: Silsesquioxane; nanomaterial; Adsorption; Isotherms of adsorption; transitionmetal ions.

In this work we report on the synthesis, characterization, adsorption and properties of the nanomaterials named octakis[3-(2-amino-1,3,4-thiadiazole)propyl]silsesquioxane (ATD-SSQ), octakis[3-(3-amino-1,2,4-triazole)propyl]silsesquioxane (ATZ-SSQ), octakis[3-(4-amino-2-mercaptopyrimidine)propyl]silsesquioxane (4-MCP-SSQ), octakis[3-(2-mercaptopyrimidine)propyl]silsesquioxane (MCP-SSQ) and octakis[3-(thiourea)propyl]silsesquioxane (TIOU-SSQ). The isotherms of adsorption of MX_2 ($M = Cu(II), Ni(II); X = Cl^-, Br^-$) by ATD-SSQ, ATZ-SSQ, 4MCP-SSQ, MCP-SSQ and TIOU-SSQ. Were studied in ethanol and aqueous solutions at 298 K.

Adsorptions from ethanol solutions were higher than those from aqueous solutions due to the higher polarity of water, which can more strongly solvate the solute and the basic sites on the surface.

The adsorption isotherms for $CuCl_2$, $CuBr_2$ and $NiCl_2$, from ethanol and aqueous solutions were performed by using the batchwise method. The equilibrium condition is reached at time lower than 20 min for all nanomaterials, ATD-SSQ, ATZ-SSQ, 4MCP-SSQ, MCP-SSQ and TIOU-SSQ. The results obtained in the flow using a column experiments,

showed a recovery of the 100% of the metal ions adsorbed in a column packed with 2 g of the nanomaterial, using 5 mL of 1.0 mol L⁻¹ HCl solution as eluent. The sorption-desorption of the metal ions made possible the development of a method for preconcentration and determination of metal ions at trace level in commercial ethanol, used as fuel for car engines. The values determined by recommended method for plants 1, 2, and 3 indicated an amount of copper of 51, 60, and 78 mg L⁻¹, and of iron of 2, 15, and 3 mg L⁻¹, respectively. The ATZ-SSQ was also tested for the determination (in flow using a column technique) of the metal ions present in natural waters.

These values are very close to those determined by conventional analytical methods. Thus, these similar values demonstrated the accuracy of the determination by recommended method.

In order to obtain more information on the ligand–metal interaction of the complexes on the surface of the ATZ-SSQ nanomaterial, it was made a study of ESR with various degrees of copper loadings was carried out.

The electronic spectral of the ESR parameters indicated that the copper ion is in a distorted-tetragonal symmetry field.

SUMÁRIO

ÍNDICE DE FIGURAS	
LISTA DE TABELAS	
GLOSSÁRIO.....	x
RESUMO	i
ABSTRACT	iii
1 – INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.....	1
2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1 – Nanotecnologia.....	3
2.1.1 – Definição de Nanoescala	3
2.1.2 – Histórico	4
2.1.3 – Características de Nanomateriais	7
2.1.4 – Áreas de impacto da nanotecnologia.....	8
2.2 – Silsesquioxanos	12
2.2.1 – Definição	12
2.2.2 – Nomenclatura	14
2.2.3 – Histórico	16
2.2.4 – Considerações.....	17
2.2.5 – Mecanismo de Formação dos Octasilsesquioxanos (Condensação hidrolítica do monômero $XSiY_3$).....	18
2.2.6 – Condensação Hidrolítica dos Cubos.....	19
2.2.7 – Complexos metálicos suportados em silsesquioxanos	22
2.2.8 – Silsesquioxanos em aplicações cromatográficas	22
2.2.9 – Adsorção de metais e formação de complexos.....	24

2.2.9.1 - Ácidos e Bases duros e moles	25
2.2.9.2 – Adsorção sólido-gás.	27
2.2.9.3 – Adsorventes mais utilizados.	29
2.2.9.4 – Isotermas de adsorção.....	30
2.2.9.5 – Classificação de BRUNAUER	31
2.2.9.6 – Adsorção em solução e interfase sólido-líquido.....	33
2.3 - Considerações sobre alguns metais.	34
2.3.1 – Cobre	35
2.3.1.1 - Propriedades do elemento	35
2.3.4 – Níquel	37
2.3.4.1 - Propriedades do elemento	37
2.4 - Considerações sobre 3-Amino-1,2,4-triazol (ATZ).	38
2.5 – Considerações sobre 2-Amino-1,3,4-tiadiazol (ATD).	39
2.6 - Considerações sobre 2-mercaptopirimidina (2-MCP) e 4-amino-2-mercaptopirimidina, (4-MCP).....	40
2.7 - Considerações sobre Tiouréia.	41
2.7.1 – Aplicações	43
3 – PARTE EXPERIMENTAL.....	44
3.1 – Solventes e reagentes utilizados.	44
3.1.1 – Reagentes destinados às sínteses	44
3.1.2 – Solventes utilizados durante lavagem e purificação dos produtos reacionais.....	45
3.1.3 – Produtos utilizados na determinação de cátions em solução.....	45
3.2 – Sínteses dos materiais a base de silsesquioxanos	46
3.2.1 – Síntese da plataforma Octa(γ -Cloropropil)silsesquioxano (OCS)	46
3.2.2 – Funcionalização do Octa(γ -cloropropil)silsesquioxano com os complexantes....	47

3.2.2.1 – Funcionalização do OCS com 3-amino-1,2,4-triazol (ATZ) ^[93]	47
3.2.2.2 - Funcionalização do OCS com 2-amino-1,3,4-tiadiazol (ATD)	48
3.2.2.3 - Funcionalização do OCS com 4-amino-2-mercaptopirimidina (4MCP).	48
3.2.2.4 - Funcionalização do OCS com Tiouréia (TIOU)	49
3.2.2.5 - Funcionalização do OCS com 2- mercaptopirimidina (2MCP)	49
3.3 – Técnicas de análise	49
3.3.1 – Descrição da Técnica de Espectroscopia de transmissão na região do Infravermelho com transformada de Fourier – FTIR	49
3.3.2 – Estudos de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)	50
3.3.3 - Espectroscopia de UV-visível (UV-vis), do complexo octa(γ -3amino-1,2,4- triazolpropil)silsesquioxano, em solução aquosa de Cu(II)	50
3.3.4 - Espectroscopia de ressonância paramagnética de elétrons (RPE) do complexo octa(γ -3amino-1,2,4-triazolpropil)silsesquioxano.....	50
3.4 – Adsorção de íons metálicos sob a superfície dos silsesquioxanos organomodificados	51
3.4.1 - Processo de Adsorção de íons metálicos sobre superfície dos materiais organofuncionalizados ATZ-SSQ, ATD-SSQ, 4-MCP-SSQ e TIOU-SSQ	51
3.5 – Preparo de soluções para os processos de adsorção	53
3.5.1 - Preparo do EDTA 0,01 mol L ⁻¹	53
3.5.2 - Preparo do Indicador de Murexida.....	54
3.6 - Preconcentração e recuperação de íons metálicos em coluna, usando solução de etanol	54
3.6.1 – Determinação direta por recuperação de íons metálicos em Etanol combustível	55
3.6.2 – Determinação de íons metálicos por Espectroscopia de absorção atômica por chama, de etanol combustível de diferentes usinas	55

3.7 - Aplicação do ATZ-SSQ em pré-concentração e recuperação de íons metálicos em solução aquosa usando coluna.....	55
4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	57
4.1 – Síntese e caracterização do octa(γ -cloropropil)silsesquioxano (OCS).....	57
4.1.1 - Espectros de FTIR Cloropropil-SSQ	57
4.1.2 – Ressonância magnética nuclear (RMN) do Cloropropilsilsesquioxano	59
4.2 - Síntese do octa(3-amino-1,2,4-triazolpropil)silsesquioxano (ATZ-SSQ).....	61
4.2.1 - Espectros de FTIR do ATZ-SSQ	62
4.2.2 – Ressonância magnética nuclear (RMN) do ATZ-SSQ.....	66
4.3 – Síntese do octa(2-amino-1,3,4-tiadiazolpropil)silsesquioxano (ATD-SSQ).....	68
4.3.1 - Espectros de FTIR 2-amino-1,3,4-tiadiazol (ATD) e do octa(2-amino-1,3,4-tiadiazolpropil)silsesquioxano ATD-SSQ	69
4.3.2 – Ressonância magnética nuclear (RMN) do ATD-SSQ	72
4.4 – Síntese do octa(2-mercaptopirimidinapropil)silsesquioxano (2-MCP-SSQ)	73
4.4.1 - Espectro de FTIR do octa(mercaptopirimidinapropil)silsesquioxano (MCP-SSQ)	75
4.5 – Síntese do octa(4-amino-2-mercaptopirimidinapropil)silsesquioxano (4-MCP-SSQ)	76
4.5.1 - Espectros de FTIR do 4-mercaptopirimidina (4-MCP), octa(4-mercaptopirimidinapropil)silsesquioxano (4-MCP-SSQ)	77
4.5.2 – Ressonância magnética nuclear (RMN) do 4-MCP-SSQ.....	78
4.6 – Síntese do octa(tiouréiapropil)silsesquioxano (TIOU-SSQ)	80
4.6.1 - Espectro de FTIR do octa(tiouréiapropil)silsesquioxano (TIOU-SSQ).....	80
4.6.2 – Ressonância magnética nuclear (RMN) do TIOU-SSQ.....	82

4.8 - Adsorção de íons metálicos sobre a superfície dos materiais organofuncionalizados de silsesquioxanos	83
4.9 - Determinação e recuperação de íons metálicos de etanol combustível usando o método de coluna.....	109
4.10 - Determinação e recuperação de íons metálicos usando o método de coluna em amostras de água de diferentes fontes.	112
4.11 - Resultados obtidos de UV-vis, para o complexo de cobre sob ATZ-SSQ, em solução aquosa.	115
4.12 – Estudo de EPR do complexo formado em superfície de ATZ-SSQ.....	116
4.13 - Resultados obtidos de EPR, para o complexo de cobre sob ATZ-SSQ, em solução aquosa.	120
5 – CONCLUSÕES	128
6 – REFERÊNCIAS	130

1 – INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

Este trabalho visa a síntese do oligômero poliédrico de silsesquioxano com átomos de cloro nas extremidades, afim de posterior funcionalização com grupos com capacidades quelantes.

Estas fases estacionárias podem ser utilizadas em cromatografia em coluna, adsorventes em solução ou mesmo como catalisadores heterogêneos.

Os silsesquioxanos são uma classe tridimensional de compostos com oito grupos reativos, ou não reativos, ancorados aos vértices do silsesquioxano cúbico.

As posteriores organofuncionalizações têm por finalidade a adsorção de íons metálicos em soluções, aquosa e não aquosa com variação de cátions, a fim de analisar o equilíbrio de adsorção e mesmo a seletividade dos diferentes materiais organofuncionalizados frente aos diferentes cátions. Estes ligantes formam complexos estáveis com metais de transição, sendo o interesse principal deste trabalho voltado para a interação do tipo líquido-sólido, podendo terem seus usos em separações iônicas com seletividade de metais, métodos cromatográficos, entre outras aplicações.

O octa(γ -cloropropil)silsesquioxano foi organofuncionalizado com os materiais, 3-amino-1,2,4-triazol (ATZ), 2-amino-1,3,4-tiadiazol (ATD), 4-amino-2-mercaptopirimidina (4-MCP), 2-mercaptopirimidina (2-MCP) e tiouréia (TIOU). Foram estabelecidas condições reacionais, cristalização, lavagem, purificação e secagem dos diferentes materiais.

Na fase de quantificação da adsorção de cátions metálicos foram estudadas adsorções de diferentes cátions metálicos em meios aquoso e não aquoso, com variação do solvente utilizado. Os materiais organofuncionalizados apresentam ligantes ancorados a

nanoplateforma de silsesquioxano e estes se assemelham no sentido de apresentarem átomos de nitrogênio e enxofre como bases de Lewis, doadores de pares eletrônicos.

As adsorções foram estudadas por meio de isotermas que fornecem importantes dados quanto a capacidade de adsorção dos materiais organofuncionalizados. Na presença de soluções com diferentes solventes, tem-se a intenção em avaliar a influência do solvente quanto ao equilíbrio de adsorção.

Em outra etapa investigou-se a aplicação do Octa(γ -3-amino-1,2,4-triazolpropil)silsesquioxano (ATZ-SSQ), na pré-concentração e recuperação de cátions em água proveniente de diferentes fontes (Rio, Oceano e Pântano) e também em Etanol combustível, utilizado em motores automotivos.

Foi efetuado também um estudo de ressonância paramagnética de elétrons (RPE) com o intuito em conhecer melhor os complexos formados entre o ATZ-SSQ e os íons Cu (II).

Por meio de revisão bibliográfica (Capítulo I) o interesse deste trabalho fica bem evidente, onde são feitas as considerações sobre a nanoplateforma de silsesquioxano, processos de adsorção entre outros temas. No Capítulo II (parte experimental) descrevem-se reagentes, materiais e procedimentos utilizados durante as sínteses e por estudos de adsorção. No Capítulo III são apresentados e discutidos os resultados qualitativos e quantitativos. Capítulo IV são apresentadas as conclusões.

2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 – Nanotecnologia

2.1.1 – Definição de Nanoescala

A nanociência e a nanotecnologia são a arte de trabalhar em nível molecular, recriando, grandes estruturas com organização molecular, evitando assim o acúmulo de erros, quando comparado a estruturas montadas em níveis considerados volumosos ($> 100\text{nm}$)^[1].

O comportamento de moléculas isoladas da ordem de 1nm (10^{-9}m), ou mais precisamente na faixa de 1nm e 100nm , ou ainda 10nm , que é 1000 vezes mais fino que o diâmetro de um fio de cabelo, é relativamente marcante em relação a materiais volumosos, p. e., Pollak Adrew (1991).

A nanociência e a nanotecnologia estão relacionadas ao estudo, controle e exploração de materiais que, mesmo em escala nanométrica apresentam propriedades físicas, químicas e biológicas específicas, no entanto novos comportamentos em nanoescala não são previstos a partir dos observados em escala macroscópica^[2-4].

As características mais marcantes, não estão relacionadas à ordem de grandeza, mas sim são intrínsecas e tornam-se características para o material em nanoescala. Estes materiais em nanoescala apresentam fenômenos de interface marcantes, podendo assim controlar propriedades do material, modificando suas características funcionais, já que é possível o controle destas estruturas em escala reduzida. Podem ser citados alguns materiais conhecidos e que foram criados (ou reduzidos) em escala nanométrica, como nanotubos de carbono, fios e pontos quânticos, filmes finos, nanodispositivos para liberação controlada de drogas, entre outros.

Esta nova ciência será, e porque não dizer já está sendo, revolucionária para a criação de dispositivos e materiais, fazendo com que haja uma nova era, com possibilidades ainda muitas desconhecidas.

2.1.2 – Histórico

A idéia inicial em trabalhar com substâncias, manipulando-se átomo por átomo e molécula por molécula, na intenção de se obter estruturas maiores foi prevista por Dr. Richard Feynman quando, em Dezembro de 1959, em um discurso no Instituto de Tecnologia da Califórnia, intitulado “THERES PLENTY OF ROOM AT THE BAL TOM” (há mais espaço lá embaixo), que novas descobertas seriam feitas se os materiais pudessem ser fabricados em condições atômicas e moleculares, afirmando que os princípios da Física não impedem a possibilidade de manipular as coisas “átomo por átomo”. Feynman relatou que para que isto ocorresse uma nova classe de instrumentação “em miniatura” deveria ser criada para que se pudesse manipular e medir suas propriedades.

Já nos anos 80, uma nanoferramenta surgiu, o microscópio de varredura por tunelamento ou STM (Scanning Tunneling Microscope)^[5], capaz de ver e manipular átomos e nanoestruturas. Um microscópio que fora desenvolvido pela IBM em Zurique e que operava com um novo princípio, por contato, detectando o contorno de um objeto, enviando mensagens a partir das quais uma imagem pode ser construída, com uma grande sensibilidade física, apresentando “uma precisão de um ou dois décimos de angström”, segundo relatório da revista Physics Today.

Gerd Binnig e Heinrich Rohrer da IBM – Zurique começaram a manipular átomos um a um, exatamente trinta anos depois de Feynman fazer sua predição, em 1989. Cientistas do

Centro de Pesquisa Almaden da IBM, San José, Califórnia, manipularam 35 átomos de xenônio sobre uma superfície metálica, formando as letras IBM representado na (Figura 1).

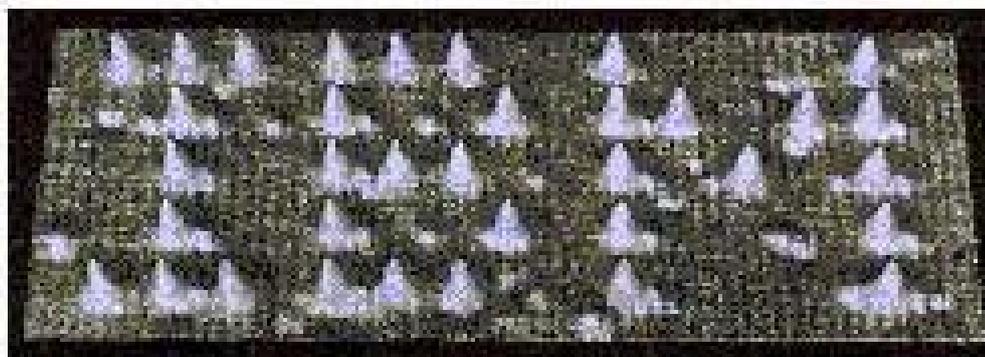


Figura 1 – Trinta e cinco átomos de xenônio sobre uma superfície metálica, formando as letras IBM
(Fonte: [IBM website](#))

Em 1990, um químico britânico, J. Fraser Stoddart, criou um “trenzinho molecular” (vagão de trem com poucas dúzias de átomos que funcionava de verdade), correndo por “trilhos” moleculares e parando sucessivamente em quatro “estações” moleculares diferentes. Apesar de invisível a olho nu ou microscópios ópticos potentes, a espectroscopia por ressonância magnética nuclear caracterizou o feito. Os químicos tiveram seus dias de glória com a descoberta em 1991 dos “Buckyballs”, descoberto por Richard Smalley, Robert Curl e Harold Kroto em trabalhos distintos, com estrutura semelhante a uma bola de futebol com exatamente 60 átomos de carbono os “nanotubos”, estruturas chamadas de “fullerenos”. Estes são como “peças para montar brinquedos” podendo, com eles, criar vários tipos de objetos ou estruturas diferentes, Figura 2.



Figura 2 - Representação de diferentes estruturas de fullerenos, em (a) o “buckyball” e em (b) o os “nanotubos”.

Em 26 de junho de 1992, K. Eric Drexler, apresenta-se para o “convite do senado para o comércio, ciência e transporte, subcomitê para a ciência, tecnologia e espaço”, para um depoimento sobre a nanotecnologia molecular, com o, até então senador Al Gore (5 meses depois, vice-presidente dos EUA com Bill Clinton)^[6]. A diferença entre todas as idéias, antes vistas, e a de Eric Drexler, é que este prediz que nanotecnologia, para ele, seria construir robôs invisíveis capazes de manipular átomo por átomo, montando-os na seqüência que se desejasse, podendo assim, construir carros, roupas, casas e até alimentos, átomo por átomo, molécula por molécula. Espantoso pensar e construir alimentos, mas como Drexler diz, se uma “vaca pode se alimentar, quebrar as ligações atômicas e produzir bifês”, por que não o homem unir átomos formando moléculas de aminoácido, que por sua vez serão unidas formando as proteínas da carne e, assim por diante, visto que estas seriam formadas pelos elementos carbono, hidrogênio, oxigênio e nitrogênio basicamente. Tempos depois, o próprio Drexler, juntamente com Ralph Merkle, pesquisador da nanotecnologia no xerox PARC, construíram um sistema de engrenagens com 3557 átomos individuais^[6-11].

Feynman nunca mostrou qualquer uso prático para as pequenas máquinas que ele tanto amava, e nem os pesquisadores que estavam empenhados em construir tais máquinas, porém

Eric Drexler não apenas mostrou como elas poderiam ser construídas, como também, apresentou detalhes de aplicações das mesmas. Drexler fora chamado de “louco”, “vendedor de ficção científica”, e, embora este tivesse falado em projeto de produção de proteínas por encomenda, artigo de 1981, nem ele mesmo sonhava que este avanço seria tão rápido. Já em 1987/88, a primeira proteína artificial do mundo foi projetada e produzida em laboratório, isto ocorreu em um laboratório de Engenharia da Du Pont de Nemours and Company, em Wilmington, no estado de Delaware, onde um grupo pequeno de pesquisadores, sob orientação de William DeGrado, propôs e preparou uma pequena proteína^[12].

A partir desta época e com o advento do microscópio de varredura por tunelamento^[5], microscópio de força atômica, entre outros, a nanociência e a nanotecnologia entraram em um acelerado processo de desenvolvimento, com publicações em revistas especializadas no assunto e, também, centros avançados de pesquisas. Houve um “boom” de desenvolvimento e investimento nesta área.

2.1.3 – Características de Nanomateriais

De acordo com o Estado Americano^[13] os estudos e trabalhos em nanotecnologia podem ser mais bem aproveitados se forem balanceados os investimentos em infra-estrutura e recursos humanos, divididos em cinco categorias:

Propriedades de Nanoestrutura: desenvolver e estender os entendimentos físicos, químicos, biológicos, de ciência dos materiais, eletrônico, magnético, óptico e de propriedades estruturais de nanoestruturas;

Síntese e processamento: prover o controle atômico e molecular de construção dos “tijolos” básicos dos nanomateriais, e desenvolver ferramentas de engenharia para permitir os

meios para montagem e utilização destes “tijolos”, especialmente projetados para novos processos e dispositivos em uma grande variedade de aplicações. Estender os métodos tradicionais de padronização e microfabricação. Prestar atenção particularmente para as interfaces com bionanoestruturas e estruturas inspiradas em sistemas biológicos, nanoestruturas adaptativas e multifuncionais, técnicas de escala e possibilidade de comercialização;

Caracterização e manipulação: descobrir e desenvolver novas ferramentas experimentais para expandir a capacidade de medir e controlar matéria nanoestruturada, incluindo o desenvolvimento de novos padrões de medidas (metrologia). Prestar atenção particularmente em ferramentas capazes de medir/manipular macro e supramoléculas individuais de interesse biológico.

Modelamento e Simulação: acelerar a aplicação de novos conceitos de computação de alto desempenho para a previsão de propriedades, fenômenos e processos de nanoestruturas;

Conceitos de dispositivos e sistemas: estimular as aplicações inovadoras de propriedades de nanoestruturas de forma que possam ser exploradas em novas tecnologias.

2.1.4 – Áreas de impacto da nanotecnologia

Os benefícios potenciais da nanotecnologia são, no mínimo, desafiadores e podem criar impacto em varias áreas como ^[13]:

Materiais e Manufaturas

A nanotecnologia tem mudado sistematicamente o modo de produção e estilo de materiais e de como estas manufaturas serão produzidas no futuro, com novas perspectivas.

A habilidade em se trabalhar criando em escala nanométrica, trabalhando em estruturas com tamanho especialmente controlado, tem como características a produção e criação de materiais com propriedades únicas e muitas vezes amplamente interessantes, podendo assim revolucionar algumas áreas de grande interesse, trazendo benefícios excepcionais a setores como design de materiais, bionanomateriais, óptica, materiais poliméricos entre vários outros.

Nanoeletrônica e tecnologia computacional

A indústria de Semicondutores é um dos setores de estudo e desenvolvimento nanotecnológico em maior desenvolvimento junto as inovações da nanotecnologia, junto com estes outros setores estão se desenvolvendo a fim de adequar-se a estas mudanças. Com a evolução neste segmento de nanotecnologia o processamento de sensores para aquisição de sinais, estoque de memória, melhoramento de displays para visualização e transmissão de comunicação, cresce lado a lado acompanhando o desenvolvimento destes novos materiais e técnicas de análise.

Medicina e Saúde

Os sistemas vivos em um ser humano são mantidos por processos em escala nanométrica onde disciplinas como química, física, biologia e a simulação computacional, podem interligar-se multidisciplinarmente formando um conjunto que estimulará o progresso da nanobiotecnologia.

As proteínas, ácidos nucleicos, lipídeos e carboidratos, são exemplos de materiais que apresentam propriedades determinadas por seus tamanhos, dependendo assim do avanço das descobertas e criações em nanoescala.

Novas drogas com mecanismos de controle e liberação de fármacos, mapeamento genético mais eficiente, aparelhos de diagnósticos cada vez mais avançados já são realidades que avançam com o uso de nanotecnologia.

Diante da criação de novos microscópios e aparelhos de diagnóstico, há possibilidades de estudo dos processos celulares, otimização na formulação e rotas para liberação de drogas, enfim estudos mais avançados em biologia celular e patologia.

Aeronáutica e Exploração Espacial

Os problemas com combustível com ótima capacidade para elevar as naves espaciais, além da órbita terrestre e chegar a locais distantes do sol, requer uma redução continuada de peso, aumento da resistência de estruturas e menor consumo de combustíveis e criação de novos combustíveis com melhor capacidade. Materiais nanoestruturados já estão sendo usados para estes fins, no entanto, ainda muito há a ser estudado.

Meio Ambiente e Energia

O potencial nanotecnológico é muito favorável a melhorar a eficiência, armazenamento e produção mais eficiente de combustíveis. A nanotecnologia pode ser usada para monitorar meio ambientes, criar novas tecnologias que minimizem os problemas ambientais mundiais ou até novas tecnologias que evitem a geração de resíduos. “O impacto em controle industrial, fabricação, e processamento serão impressionantes e resultarão em economia energética”.

Surgiram várias novas tecnologias que evoluíram com materiais nanoestruturados, mas que se desenvolveram sem o benefício da nanoescala.

Hoje, vários materiais podem ser encontrados no mercado, com possibilidades muito superiores aos materiais convencionais e menos impacto ambiental.

Biotecnologia e Agricultura

A criação de materiais que imitem as estruturas das proteínas vivas, entre outras estruturas que possuem características determinadas pelo seu tamanho, e padrões em nanoescala, Biosíntese e Bioprocessamento, favorecem a criação de novas substâncias químicas e novos produtos farmacêuticos. A criação de estruturas semelhantes às biológicas possibilita a combinação de funções biológicas com outras propriedades de materiais desejáveis. A imitação de sistemas biológicos parece ser a mais instigante área deste setor.

Na área da agricultura e veterinária, a nanociência possibilitará a criação de substâncias biodegradáveis, moléculas fabricadas com intuito de alimentar gradualmente a planta, liberando adubo gradualmente. Novos remédios para animais possibilitam uma melhor evolução genética dos mesmos.

Na agricultura, a nanotecnologia está apenas dando seus primeiros passos.

Ciência e Educação

Os avanços da ciência em nanoescala habilitarão avanços nas várias disciplinas como química, física, matemática, ciência dos materiais e engenharia. A interdisciplinaridade da nanociência dará luz a várias áreas de estudos que até então não são apreciadas.

2.2 – Silsesquioxanos

2.2.1 – Definição

Poliedro Oligo Silsesquioxanos (POSS), representa uma classe dos silicatos bastante versátil, pois podem ser organofuncionalizadas com vários grupos para diversas aplicações. Esta classe de Oligômeros de Organolisilicatos tridimensionais é formada por esqueletos poliédricos de silício-oxigênio, contendo extremidades de siloxano podendo suportar substituintes orgânicos e inorgânicos em seus átomos de silício.

Os POSS apresentam várias classes com combinações variadas apresentando fórmula geral $(\text{RSiO}_{1,5})_n$, onde n representa um número par ($n \geq 4$), mais especificamente, $n = 4, 6, 8, 10, 12$ etc., e R representando um grupo alquil, halogênio, hidrogênio, álcool, etc., como representado na Figura 3 ^[14-18].

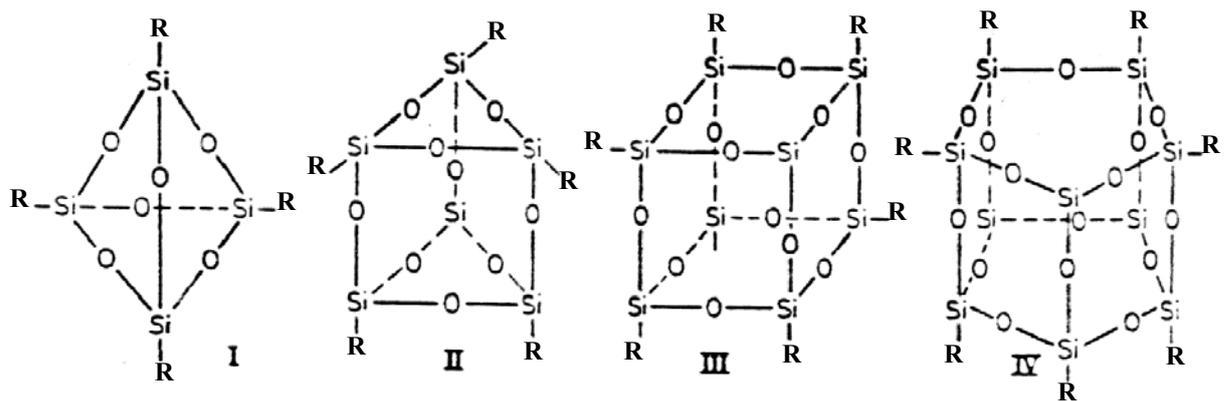


Figura 3 - Estruturas de silsesquioxanos com $n = 4, 6, 8$ e 10 .

Os homosilsesquioxanos são oligômeros poliédricos bastante semelhantes aos oligossilsesquioxanos, diferindo, no entanto, quanto a uma ligação Si–O, onde posteriormente são inseridos outros radicais representados por RR'SiO, apresentando assim fórmula geral $(\text{RSiO}_{1,5})_n \text{OSiRR}'$, conforme mostrado na Figura 4, reportados como subprodutos da síntese dos oligossilsesquioxanos.

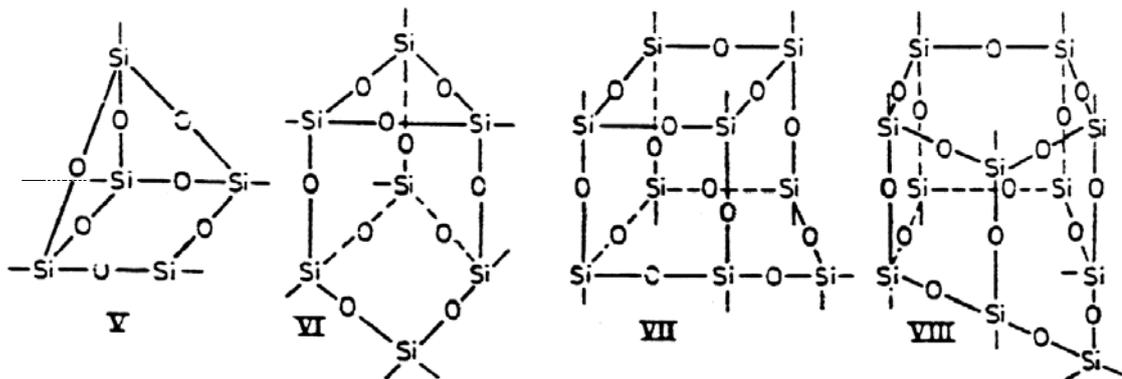


Figura 4 – Estrutura de Homosilsesquioxanos.

Geralmente os silsesquioxanos são mencionados como estruturas do tipo aleatório, escada, gaiola ou gaiola aberta^[3], conforme Figura 5.

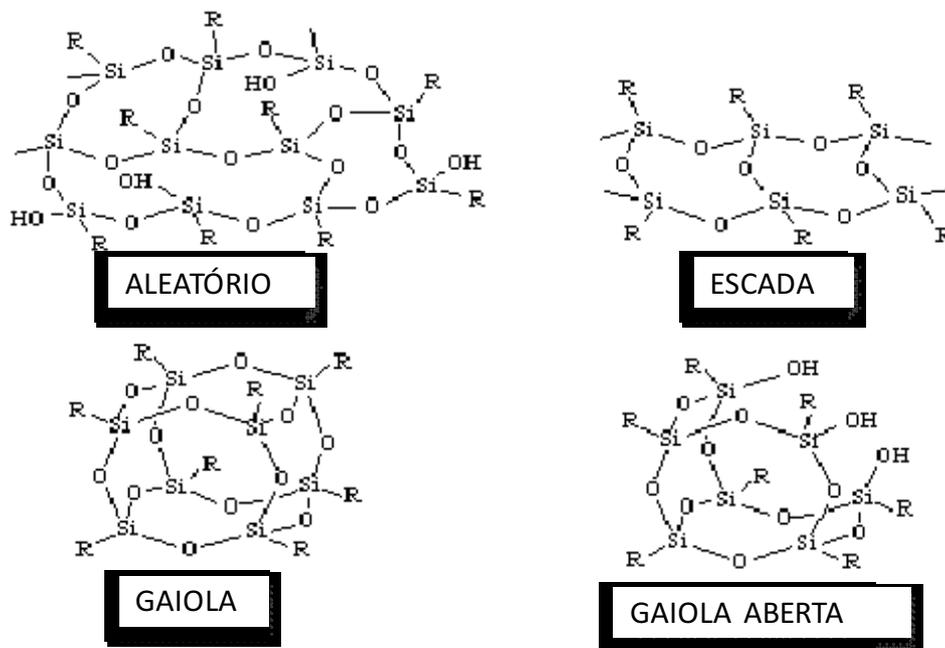


Figura 5 – Silsesquioxano com estruturas aleatório, escada, gaiola ou gaiola aberta.

O interesse pela química dos silsesquioxanos vem aumentando gradativamente nas últimas décadas, principalmente nos últimos anos, com o grande interesse em estruturas que servem como plataforma a nanocompósitos.

Os POSS são estruturas cúbicas com diâmetro de em torno de 0,53 nm e raio esférico de 1-3 nm, incluindo unidades orgânicas periféricas ^[19-23].

2.2.2 – Nomenclatura

A nomenclatura dos silsesquioxanos ainda não está bem estabelecida, podendo ser determinada conforme regras para nomes compostos policíclicos da IUPAC.

Como os policiclosiloxanos são esqueletos contendo intermitentes átomos de silício e oxigênio, são numerados usando métodos análogos aos usados aos compostos carbocíclicos. Compostos com $n = 4, 6, 8, \text{etc.}$, são designados pelos prefixos “tetraciclo”, “hexaciclo”, “octaciclo”, etc., respectivamente.

Os radicais orgânicos ligados ao silício do silsesquioxano são separados por colchetes e nestes o radical possui terminação “IL” ou “ILA” conforme as regras da IUPAC, precedido do nome do silsesquioxano correspondente, por exemplo, com $n = 4, 6, 8$, tetra hexa ou octasilsesquioxano respectivamente como representado na Figura 6 ^[23].

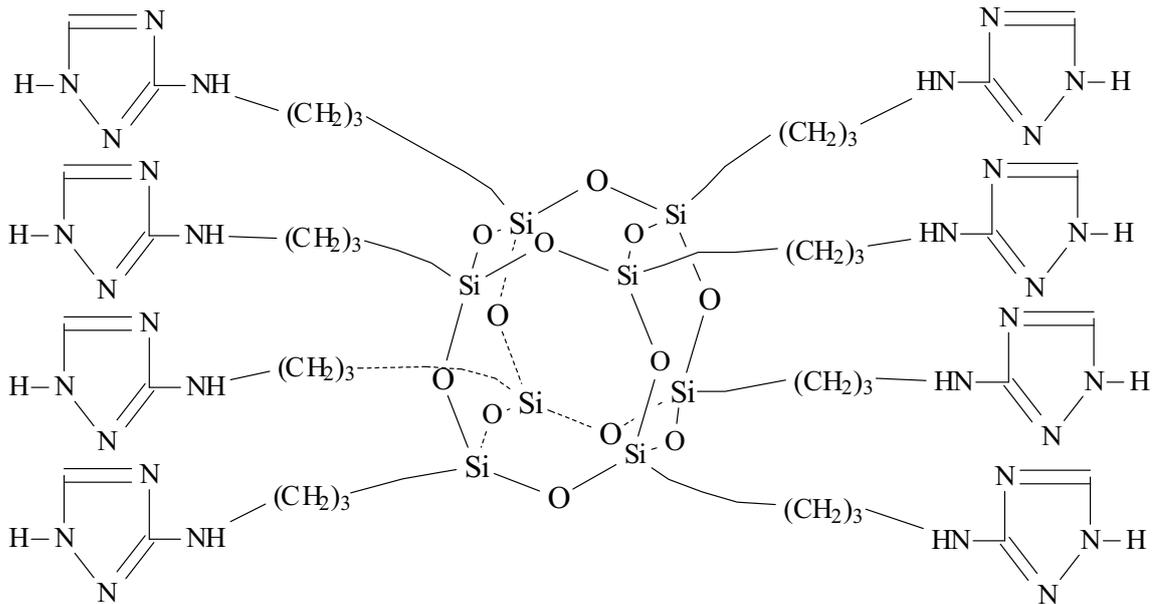


Figura 6 – Octa (3-amino-1,2,4-triazolpropil)silsesquioxano.

O termo “silsesqui” e “oxano” indicam que cada átomo de silício (Sil) está ligado a 1,5 átomos (Sesqui) de oxigênio (Oxano) (Figura 7).

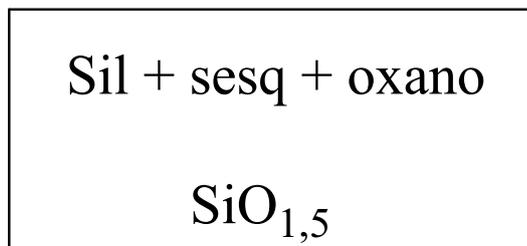


Figura 7 – Estrutura do termo silsesquioxano.

Geralmente o prefixo “oligo” é utilizado para indicar a estrutura oligométrica destes [3].

Já que este trabalho refere-se a silsesquioxanos com somente um tipo de radical orgânico substituinte por POSS, somente uma forma de nomenclatura foi relatada, no entanto, usual e sistematicamente há outras formas de nomear esses oligômeros.

Este trabalho foi elaborado com $n = 8$, portanto, octasilsesquioxanos, geralmente chamados de esferosilsesquioxanos, silsesquioxanos cúbicos ou simplesmente cubos, devido à estrutura geométrica formada por eles. O octasilsesquioxano foi escolhido para este trabalho em relação a seus análogos ($n = 6, 10$, etc.) devido a seu maior rendimento durante o processo de preparação do mesmo e pelo fato de ter sido este mais estudado e reportado pela literatura. Esta nanoplataforma apresenta relativa facilidade sintética.

2.2.3 – Histórico

O primeiro artigo dos compostos de estrutura geral $(\text{XSiO}_{1,5})_n$ datam de antes de 1850. Substâncias deste tipo com $X = \text{H}$ e C_6H_5 foram obtidos por hidrólise de XSiCl_3 por Buff e Wohler^[24] e Ladenburg^[25] na tentativa de síntese de silicatos análogos aos ácidos carboxílicos, XSiOOH e foram confundidos com anidridos posteriormente, $(\text{XSiO})_2\text{O}$. Compostos $(\text{HSiO}_{1,5})_n$ foram furtivamente descritos por Friedel e Landenburg^[26], Gatterman^[27] e Stock^[28]. As características poliméricas destes compostos com fórmula determinada $(\text{XSiO})_2\text{O}$, foram primeiramente descritos por Meads e Kipping logo em 1914^[29]. Em 1930, Palmer e Kipping^[30], prepararam diferentes compostos considerados de composição típica $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{SiO}_{1,5})_n$. Mais tarde, Hyde e Daudt patentearam o processo de fabricação de polímeros termoplásticos tendo a fórmula $(\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}_{1,5})_n$ ^[31]. Todos os autores acima mencionados, não suspeitaram da obtenção de sólidos de fórmula geral $(\text{XSiO}_{1,5})_n$. O primeiro oligoorganilsilsesquioxanos, $(\text{CH}_3\text{SiO}_{1,5})_n$ foi isolado juntamente com outros compostos voláteis por Scott em 1946 por meio de termólise de produto poliédrico do metiltriclorosilano e dimetilclorosilano (co-hidrólise)^[32]. Contudo, devido à solubilidade baixa destes cristais em solventes orgânicos usados em estudos de crioscopia, estes não possibilitam a determinação

da massa molecular. Hoje, devido a volatilidade dos oligometilsilsesquioxanos, é sugerido que Scott isolou o octa(metilsilsesquioxanos).

Posteriormente, Barry e Gilkey ^[33] confirmaram a existência de um silicato, usando termólise alcalina de organiltriclorosilanos, $XSiCl_3$, com $X = C_2H_5, C_3H_7, C_4H_9$. Um pouco mais tarde, os oligoalkilsilsesquioxanos, $(XSiO_{1,5})_n$ com $n = 8$ e $X = CH_3, C_2H_5, C_3H_7, C_4H_9$, ciclo- C_6H_{11} e além disso $n = 12$ e $X = CH_3$ foram descritos em mais detalhes ^[34].

Estes resultados estimularam estudos da química dos oligosilsesquioxanos poliédricos. O primeiro artigo sobre um homoorganilsilsesquioxano foi publicado em 1995, com Sprung e Guenther ^[35] identificando produtos da hidrólise ácida do metiltributoxisilano de estrutura $(CH_3SiO_{1,5})_8OSiCH_3(OC_4H_9)$. Este artigo mostra o sistemático estudo da síntese, estrutura, propriedades físicas e químicas dos oligosilsesquioxanos poliédricos e seus homo derivados. Detalhes da possibilidade de aplicação prática dos oligosilsesquioxanos são também relatados.

2.2.4 – Considerações

Durante a síntese do cubo, um controle das condições reacionais deve ser feito a fim de evitar a formação de polisilsesquioxanos e propiciar a formação do cubo ^[35-41]. As principais condições sintéticas para a preparação dos silsesquioxanos são:

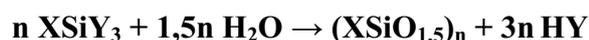
Concentração inicial do monômetro, natureza do solvente utilizado, caráter do substituinte “R” no monômetro inicial, temperatura, adição de água e solubilidade do oligômero poliédrico formado.

Devido a alta reatividade dos organosilicatos tri funcionais, a síntese desses oligômeros deve ser em solventes orgânicos ou inorgânicos, na presença de água ou meios ácido ou básico. Uma alta concentração do monômero favorece a formação de polisilsesquioxano, enquanto soluções diluídas são usadas a fim de favorecer a ciclização intramolecular, levando a formação do oligômero poliédrico.

Os silsesquioxanos podem ser formados tanto em solventes polares como apolares, no entanto, a concentração do monômero depende do solvente. Em um meio alcoólico, uma concentração diluída é favorável, enquanto que em solventes como o benzeno, tolueno, cicloexano, etc, este valor deve ser maior, conforme reportado. ^[35,39,40]. Quanto menor e menos ramificado for o substituinte X, melhores as condições para que a condensação hidrolítica do XSiY_3 ocorra formando o cubo^[41]. A poli condensação hidrolítica, primeiro estágio da síntese dos oligosilsesquioxanos, deve ser feita em baixas temperaturas, banho de gelo ou a temperaturas em torno da ambiente (25 °C, 298K). Temperaturas mais altas propiciam a formação de polisilsesquioxanos. A formação do cubo ocorre mediante a adição de água (condensação “hidrolítica”) e, em geral, em metanol ou etanol, usados como solvente. ^[14-18]. A solubilidade do oligosilsesquioxano formado determina seu rendimento, já que estes geralmente, são isolados na forma de cristais e dependem, principalmente, da natureza do solvente utilizado no processo de condensação hidrolítica, além do caráter dos substituintes orgânicos ligados aos átomos de silício. Um aumento no tamanho do grupo alquil acresce sua solubilidade em solventes orgânicos.

2.2.5 – Mecanismo de Formação dos Octasilsesquioxanos (Condensação hidrolítica do monômero XSiY_3)

A formação dos oligosilsesquioxanos por condensação hidrolítica é uma poli condensação do monômero XSiY_3 que deverá ser efetuada em solvente diluído (seção 2.2.4). A representação esquemática abaixo mostra a estequiometria da reação de condensação, que ocorre em várias etapas.



Sprung e Guenther ^[35] foram os primeiros a relatar sobre a hidrólise dos monômeros trifuncionais $XSiY_3$ que ocorre com a formação consecutiva de siloxano linear, cíclico, policíclico, e finalmente poliédrico como representado pela Figura 8.

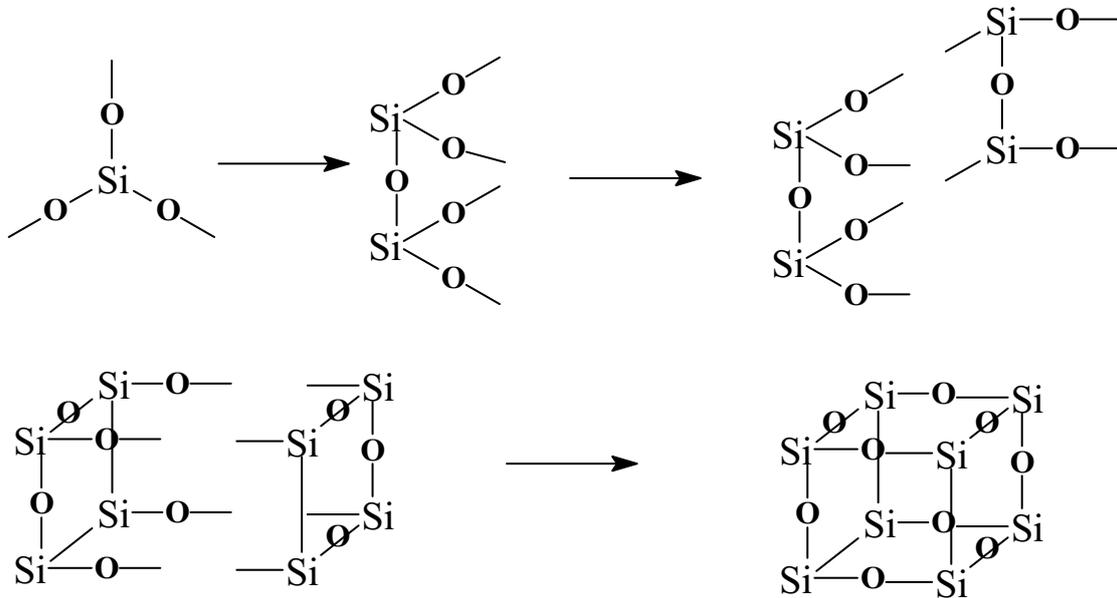


Figura 8 – Mecanismo de formação do cubo simplificado.

2.2.6 – Condensação Hidrolítica dos Cubos

Geralmente os octasilsesquioxanos são sintetizados por meio de condensação hidrolítica (Figura 9) ^[42,43], sendo que um controle das condições reacionais deve ser feito, de forma a obter o oligômero desejado com um bom rendimento, conforme reportado anteriormente.

Este trabalho foi efetuado com síntese de um silsesquioxano cúbico ($n = 8$) com grupo “alquil halogeno terminal”, que posteriormente foi funcionalizado com compostos com capacidade absorvente como será descrito (**seção 3.2**) ^[44].

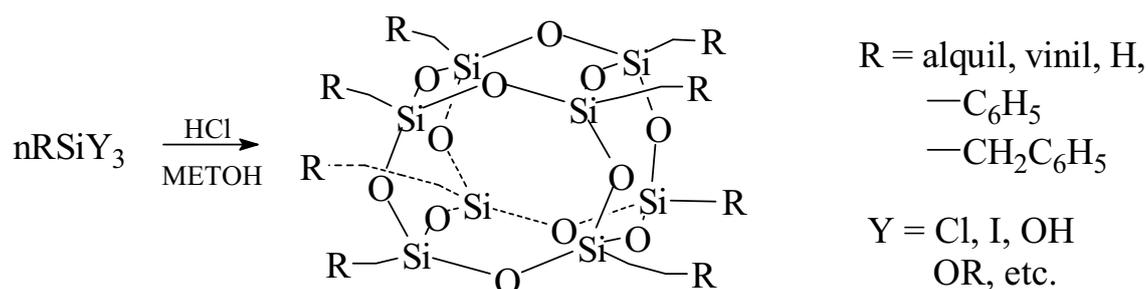


Figura 9 – Condensação hidrolítica dos cubos (octasilsesquioxanos).

Este composto com um halogênio em suas oito extremidades, mais precisamente $R =$ grupo cloropropil, pode ser facilmente funcionalizado posteriormente, sem que seja necessária a presença de catalisadores que na maioria das vezes são caros. Entre os oligosilsesquioxanos o octasilsesquioxano é o mais simples de ser sintetizado, além disto o material inicial sintetizado para este trabalho pode ser combinado com outros materiais, por substituição nucleofílica, a fim de obter várias combinações interessantes, conforme a necessidade. Materiais adsorventes ^[45-49], material de estudo deste trabalho, será descrito em detalhes mais adiante. Estes podem ser utilizados como precursores para formação de Zeolitos ^[50], cubos polimerizáveis ^[51], já que podem ser inseridos grupos epóxi, propenoxy ou metacrilatos, (Figura 10). Arquiteturas supermoleculares também podem ser obtidas pelo material de partida primário deste trabalho (**seção 3.2.1**), visto que este possui versatilidade quanto a posteriores funcionalizações. Estas arquiteturas supermoleculares podem ser formadas pelo octacubo, devido aos oito grupos funcionais, formando dendrímeros especificamente simétricos. Vários tipos de dendrímeros formados por octacubos são estudados atualmente, como visto na Figura 11 ^[52-54]. Estes materiais podem ser usados como suportes de catalisadores e plataformas de ligação, com grupos funcionais biologicamente ativos.

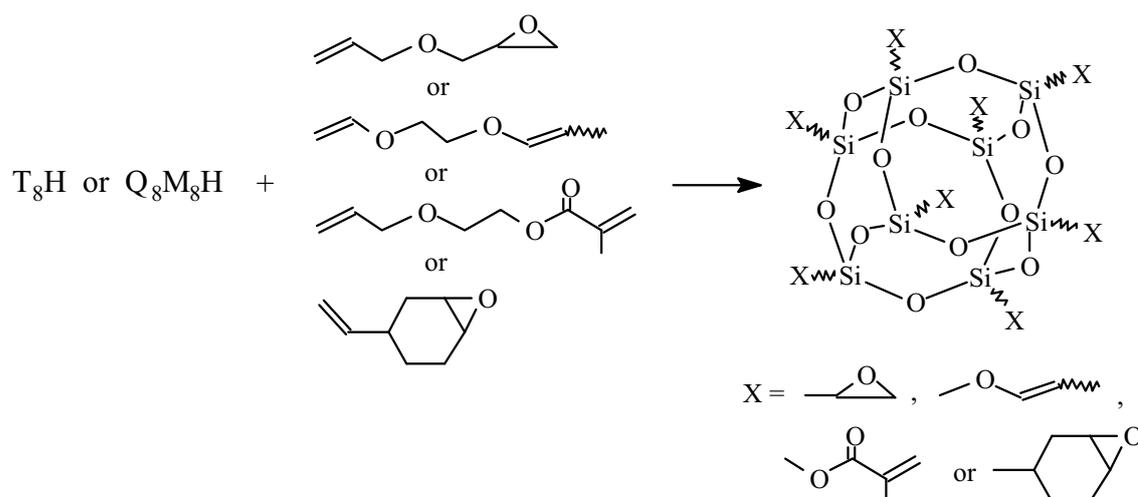


Figura 10 – Cubos polimerizáveis, preparados especificamente com grupos epóxi, metacrilatos, etc.

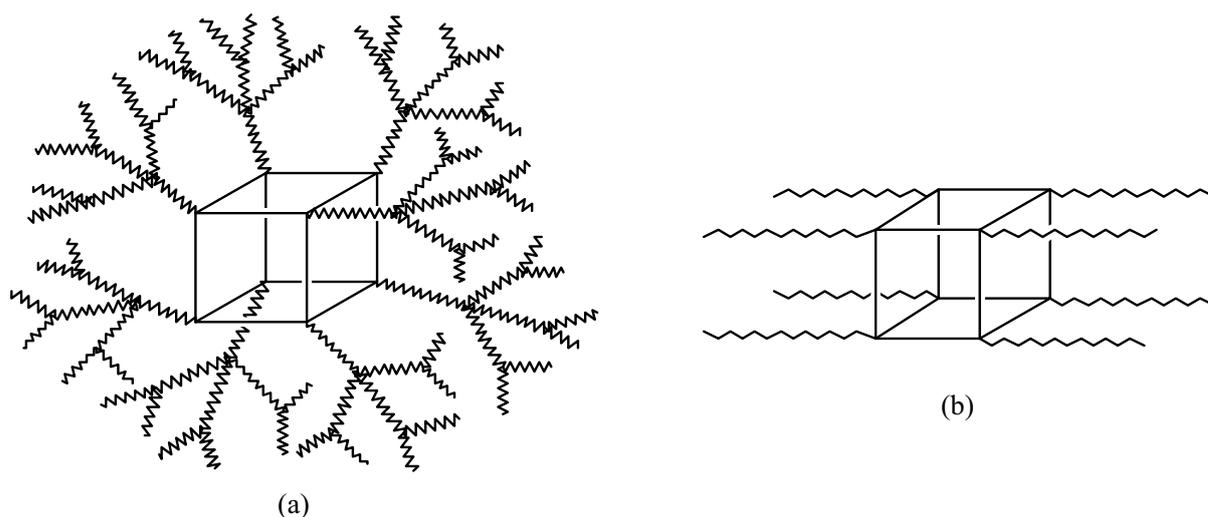


Figura 11 – a) dendrímero b) octacubo material de partida para a formação do dendrímero.

Os octasilsesquioxanos são materiais muito interessantes devido à sua arquitetura molecular e grande variedade estrutural, devido à grande possibilidade da natureza dos grupos pendentes ^[45], podendo também ser usados como eficiente material para cromatografia de troca iônica e cromatografia gélica, além de sensores químicos ^[46, 55-60], isto devido à diversidade dos grupos pendentes e suas características como alta porosidade dos cristais e espaço interno dos octacubos ^[61], com um volume aproximado de $4,68 \text{ \AA}^3$ ^[62-63].

Este trabalho foi efetuado com intuito focado na síntese e funcionalização dos octacubos para a adsorção de íons metálicos, podendo ser usados como material descontaminante em soluções, possíveis materiais para uso em cromatografia, dentre outros. A adsorção de íons metálicos é o principal tema de enfoque deste trabalho.

2.2.7 – Complexos metálicos suportados em silsesquioxanos

A adsorção e interação de íons metálicos em vários materiais têm sido estudada por pesquisadores em áreas como descontaminação de soluções, sejam elas alcoólica, cetônica ou aquosa, ^[45-49;56-60] como materiais para uso em catálise. Os silsesquioxanos são atualmente uma classe de grande interesse para estas finalidades.

2.2.8 – Silsesquioxanos em aplicações cromatográficas

A sílica e a alumina são materiais sólidos que têm sido usados em processos de cromatografia em fase estacionária, sendo a adsorção do soluto entre a interface superficial do sólido e a fase móvel, isto devido à presença de grupos ativos na superfície destes materiais. Os silsesquioxanos são materiais que apresentam oito grupos funcionais em suas extremidades, podendo ser modificados de acordo com o desejado. Os processos de cromatografia de troca iônica, onde a fase estacionária utilizada é constituída de uma matriz de oligosilsesquioxano pode ser funcionalizada positivamente, retendo ânions, ou negativamente, retendo cátions. Como estes materiais podem conter estes dois tipos de cargas periféricas, podem ser usados para esta finalidade (Figura 12).

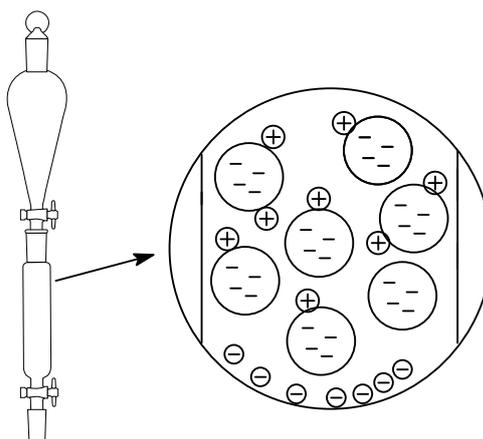


Figura 12 – Representação esquemática de cromatografia em fase estacionária.

Dentre os vários métodos de cromatografia descritos na literatura, os materiais adsorventes apresentam-se em uma grande variedade de tipos e para os diversos fins, podendo ser destacados vários fornecedores comerciais. Entre os adsorventes mais utilizados estão a sílica (SiO_2), um dos adsorventes mais utilizados, devido a sua alta porosidade e poder de quimisorção de ácidos ou bases. A alumina (Al_2O_3) é depois da sílica um dos mais utilizados e outros como, terra diatomácea, celulose, poliamida entre outros, que são encontrados na literatura, porém com utilização mais restrita [64-66].

Os silsesquioxanos funcionalizados para este trabalho podem, devido as suas características de porosidade e adsorção, ser usados em processos cromatográficos, que será um tema para trabalhos futuros.

A utilização dos POSS funcionalizados com grupos quelantes, encontra-se na pré-concentração de metais em soluções muito diluídas, até mesmo em nível de traços de metais [45-49]. A extração de íons dos metais de transição em amostras de água e também para outros solventes não aquosos como álcool, será descrita em detalhes, mais adiante.

2.2.9 – Adsorção de metais e formação de complexos.

A coordenação dos íons metálicos é influenciada por suas características químicas, e após efetuada promove a alteração de sua reatividade, afetando propriedades como atividade catalítica, toxicidade e mobilidade.

A união entre um metal e a superfície de um material adsorvente, resultará em um complexo, onde as propriedades são diferentes destes individualmente. Os processos de adsorção são muito importantes em diversas áreas de interesse, como formação de complexos com propriedades catalíticas, podendo ser aplicada também na descontaminação de águas com metais pesados ou ainda em processos cromatográficos.

Em processos catalíticos após a formação do complexo metal-superfície, as propriedades catalíticas do metal são significativamente modificadas, não somente quanto a densidade eletrônica do metal, mas também impondo limitações estéricas para a catálise.

Em aplicações ambientais, processos hoje em dia de grande motivação e interesse, o tipo de adsorção e estudo dos mesmos é muito importante. O mecanismo de controle e transporte de poluentes metálicos em fase aquosa ou não aquosa, como por exemplo, a alcoólica. Os mecanismos e controle das propriedades dos materiais adsorventes, nesses tipos de solventes, são de grande importância, a fim de conseguir um bom planejamento para processos que exigem estes tipos de materiais. Esta é uma área foco de muitos estudos atuais, e muito ainda há de ser descoberto e entendido, principalmente com o surgimento de novos materiais, como por exemplo os silsesquioxanos, que apesar de serem materiais há muito descobertos, ainda muito pode ser explorado.

A interfase de interação molecular entre dois sítios, a superfície do material adsorvente e o metal em solução, podem ser de dois tipos, fisissorção e quimissorção. Segundo a IUPAC, adsorção pode ser definida^[67], como o enriquecimento de um ou mais componentes numa

camada interfacial. Os processos de adsorção, como dito anteriormente, podem ser classificados em fisissorção e quimissorção, sendo a fisissorção um processo onde ocorrem atrações do tipo Van der Waals^[68], e na quimissorção^[68] as interações entre substrato e adsorbato são do tipo iônica e/ou covalente. Os valores de entalpia para os dois tipos de adsorção são da ordem de 20 kJ mol^{-1} , para a fisissorção, e entre 250 a 500 kJ mol^{-1} , para a quimissorção, demonstrando assim ser este último tipo de interação muito mais efetivo.

Os componentes de um processo de adsorção podem ser chamados de adsorvente, que é a superfície que irá fazer a ligação com o metal e adsortivo que é o metal colhido pelo adsorvente formando assim o adsorvato, conforme relação:



É muito comum, hoje em dia, usar-se o termo adsorvato para o adsortivo ou seja o metal^[69,70], termo que será utilizado neste trabalho a partir de então.

A adsorção sobre superfícies sólidas, como a dos silsesquioxanos quimicamente modificados, podem ser de diversos tipos de coordenação, dependendo do adsorvato. Para haver um melhor entendimento ao que se destina esse trabalho, é necessário uma revisão sobre os tipos de adsorção.

2.2.9.1 - Ácidos e Bases duros e moles

Alguns tipos de átomos doadores no material adsorvente, formam ligações mais intensas com alguns íons metálicos. Seus complexos possuem uma constante de estabilidade maior com um tipo de íon do que com outro.

Os íons metálicos, portanto, podem ser classificados de acordo com o tipo de ligante ao qual ele está coordenado. Metais que formam ligações mais fortes com o átomo doador oxigênio, pertencem a **classe a** e são chamados de íons metálicos **duros**. Enquanto os íons que formam ligações mais fortes com doadores enxofre ou fósforo pertencem à **classe b** e são chamados de íons metálicos **moles**.

Geralmente os íons metálicos da **classe a (duros)** são cátions menores e com sua maior carga. Estes íons formam ligações mais fortes com **bases duras**, que contém átomos menores e mais eletronegativos, O, N e F. Por outro lado os íons metálicos da **classe b (moles)** são maiores e mais polarizáveis, na maioria das vezes em seu menor estado de oxidação. Estes são considerados **ácidos moles** e formam ligações mais intensas com as **bases moles**, que contém átomos doadores mais polarizáveis e menos eletronegativos como S, Se, P ou As (Tabela 1).

Tabela 1 – Exemplos de íons metálicos e ligantes pertencentes às classes a (duros) e b (moles).

<i>Classe a (duros)</i>	<i>Intermediários</i>	<i>Classe b (moles)</i>
<i>Íons metálicos</i> Mn ²⁺ , Sc ³⁺ , Cr ³⁺ , Fe ³⁺ , Ti ⁴⁺	<i>Íons metálicos</i> Fe ²⁺ , Co ²⁺ , Ni ²⁺ , Cu ²⁺	<i>Íons metálicos</i> Hg ⁺ , Hg ²⁺ , Cu ⁺ , Ag ⁺ , Au ⁺ , Pd ²⁺ , Pt ²⁺ , Rh ⁺ , Ir ⁺
<i>Ligantes</i> F, R ₂ O, ROH, OH ⁻ , RCO ₂ ⁻ , SO ₄ ²⁻ , NR ₃ , Cl ⁻ , SCN ^{-a}	<i>Ligantes</i> Br ⁻	<i>Ligantes</i> R ₂ S, R ₃ P, R ₃ As, RNC, CO, CN ⁻ , I ⁻ , NCS ^{-a}

^aNo caso de ligante ambidentado, o átomo doador encontra-se em *itálico*

Fonte – JONES, CHRIS J, 1. ed. The Royal Society of Chemistry: *d and f Block Chemistry*.

Esta classificação é muito útil de forma a poder se fazer uma previsão de qual grupo quelante deve ser usado na organofuncionalização do material (silsesquioxano neste caso), com finalidade de adsorver um certo tipo específico de íon metálico.

2.2.9.2 – Adsorção sólido-gás.

Quando um gás entra em contato com uma superfície sólida, há entre eles uma união, adsorção, fenômeno superficial, diferente de absorção que ocorre quando há penetração de um componente em outro.

A adsorção física é um processo facilmente reversível, e caracteriza a maioria dos processos de purificação e separação, na qual há deposição, em camadas, de um adsorvato sobre a superfície do adsorvente sem que haja uma interação química. Este tipo de interação é mais fraco e do tipo de forças de coesão, forças de Van der Waals, com energia relativamente baixa. Devido a sua baixa energia de interação com a superfície do adsorvente, seu equilíbrio é atingido rapidamente.

No caso de quimissorção, as forças de interação entre adsorvente e adsorvato, são maiores e da mesma ordem de grandeza de ligações químicas, sendo assim, ocorre em uma só camada, e o equilíbrio de adsorção é atingido mais lentamente.

A Tabela 2 mostra as principais diferenças entre os dois tipos de adsorção^[71].

Tabela 2- Diferenças entre adsorção física e química.

Adsorção Física	Adsorção Química
➤ Causada por forças de Van der Waals.	➤ Causada por forças eletrostáticas e ligações covalentes.
➤ Não há transferência de elétrons.	➤ Há transferência de elétrons.
➤ Calor de adsorção em torno de 20 kJ mol ⁻¹ .	➤ Calor de adsorção em torno de 250 a 500 kJ mol ⁻¹ .
➤ Fenômeno geral para qualquer espécie.	➤ Fenômeno específico e seletivo.
➤ A camada adsorvida pode ser removida por aplicação de vácuo à temperatura de adsorção.	➤ A camada adsorvida só é removida por aplicação de vácuo e aquecimento a temperatura acima da de adsorção.
➤ Formação de multicamadas abaixo da temperatura crítica.	➤ Somente há formação de monocamadas.
➤ Lenta ou rápida.	➤ Acontece também a altas temperaturas.
➤ Adsorvente quase não é afetado.	➤ Instantânea.
	➤ Adsorvente altamente modificado na superfície.

2.2.9.3 – Adsorventes mais utilizados.

Sendo a adsorção um fenômeno de superfície, para que um material seja considerado um bom adsorvente, este deve apresentar algumas características como^[71,72]:

- Grande área superficial específica, ou seja, estrutura porosa;
- Tamanho dos poros;
- Distribuição do tamanho dos poros;
- Natureza superficial do adsorvente.

Alguns adsorventes comumente utilizados são o carvão ativado, a sílica-gel, a alumina ativada e alguns denominados peneiras moleculares.

Os chamados adsorventes amorfos, carvão ativado, sílica-gel, e alumina, apresentam áreas específicas entre 200-1000 m² g⁻¹, e distribuição do tamanho dos poros bem ampla. Em contrapartida, as peneiras moleculares, por serem materiais cristalinos, apresentam um tamanho, porosidade de ordem de grandeza definido pela estrutura cristalina, e praticamente invariável, como o caso dos silsesquioxanos.

Quanto ao tamanho dos poros, os materiais adsorventes podem ser classificados quanto a este parâmetro dimensional em micro, meso e macroporoso, conforme Tabela 3^[72].

Tabela 3 - Classificação dos poros segundo o diâmetro (Å).

Classificação	Diâmetro (Å)
Microporoso	$\emptyset < 20$
Mesoporoso	$20 < \emptyset < 500$
Macroporoso	$\emptyset > 500$

A sílica-gel apresenta composição química basicamente expressa como $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Sua principal aplicação industrial como sorvente é na retirada de umidade em sistemas, mas comumente também é utilizada na separação de compostos aromáticos, parafínicos e naftalênicos.

A alumina ativada, obtida a partir da bauxita e constituída de óxido de alumínio, com fórmula $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Tem aplicação industrial semelhante a da sílica-gel no que diz respeito á retirada de umidade, mas também tem sido utilizada em algumas purificações de sistemas líquidos.

O carvão ativado, um dos primeiros adsorventes conhecidos é um dos mais utilizados. Apresenta diversas maneiras de produção e estas é que interferirão em suas características, dependendo da matéria prima utilizada e forma de ativação. Tem superfície com grande afinidade por substâncias orgânicas, o que lhe confere principal aplicação. Usos como descontaminação de água destinada ao consumo humano ou em casos de intoxicação por compostos orgânicos, são frequentemente observados.

Através de modernas técnicas de ativação e produção é possível obter um material com estreita distribuição dos poros.

2.2.9.4 – Isotermas de adsorção

A distribuição entre a fase fluida e a fase adsorvida envolve um equilíbrio de fases, e este depende diretamente da temperatura e pressão já que fisissorção e quimissorção respondem inversamente em relação a estes parâmetros (Tabela 2). Estes estudos de adsorção são experimentalmente efetuados à temperatura constante, daí o fato de serem chamadas de isotermas de adsorção. Estas são diagramas, mostrando a variação na concentração de

equilíbrio no sólido adsorvente (quantidade adsorvida) em função da pressão parcial ou concentração da fase fluida, em temperatura específica.

As determinações experimentais das isotermas possuem grande importância, pois nos dão um primeiro passo ao entendimento do sistema adsorvato/adsorvente. Estes dados são importantes para estimar a quantidade de adsorvente utilizada em certo processo e, conseqüentemente, dimensionamento de equipamentos e dispositivos.

Vários modelos teóricos foram desenvolvidos, na intenção de explicar dados experimentais, alguns serão brevemente descritos a seguir (seção 2.2.9.5).

2.2.9.5 – Classificação de BRUNAUER

Dependendo do tipo de porosidade do sólido, as isotermas apresentarão um formato característico, segundo BRUNAUER 1938, cinco tipos principais de isotermas são encontrados, conforme Figura 13.

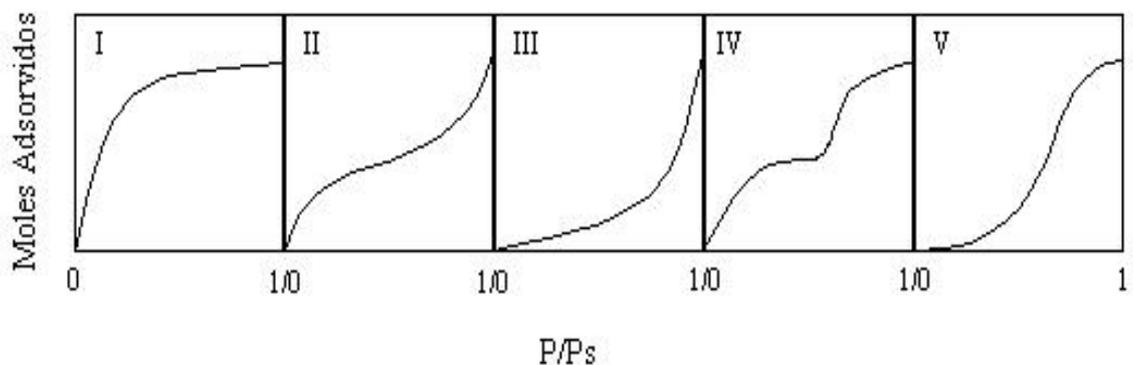


Figura 13 – Classificação de BRUNAUER das isotermas.

Onde pressão é expressa pela pressão relativa P/P_s , ou seja, a relação entre a pressão de trabalho e a pressão de vapor do gás na temperatura utilizada. As isotermas do tipo I são

características de sólidos com microporosidade. As isotermas dos tipos II e III são típicas de sólidos não porosos ou sólidos com porosidade razoavelmente pequena, microporosos. As isotermas do tipo III e V são características de sistemas onde as moléculas de adsorvato apresentam maior interação entre si do que com o sólido. A isoterma do tipo IV é um caso raro onde o sólido não é poroso, ou mesmo de porosidade muito pequena, e de superfície quase uniforme^[73]. Admitindo-se que a superfície do sólido apresenta um certo número de sítios ativos, sobre os quais podem ocorrer a adsorção, e que em cada sítio pode ser acomodada somente uma entidade, ainda que a energia envolvida em cada entidade adsorvida é a mesma em todos os sítios, quando o adsorbato apresentar adsorção em monocamadas. O processo de adsorção pode ser descrito segundo vários modelos, como Langmuir, Freundlich, Henry, Temkin, Giles e Brunauer, Emmett, Teller (BET). As mais utilizadas são Langmuir, Freundlich, Temkin e BET, a fim de obter uma modelagem da adsorção como mostrada na Figura 14.

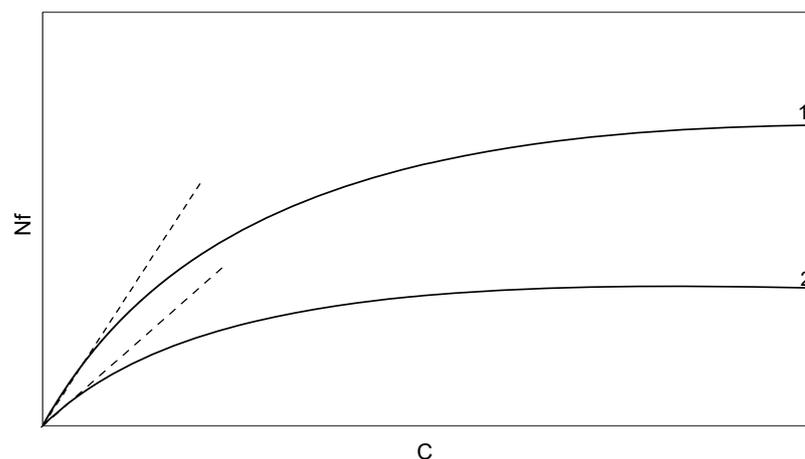


Figura 14: Isotermas de adsorção.

O ramo inicial da isoterma mostra que há uma proporcionalidade entre as quantidades em mol adsorvidos crescente em relação ao aumento de concentração, mostrado assim haverem sítios de adsorção a serem preenchidos. O aumento da concentração do adsorvato faz com que os sítios do adsorvente fiquem saturados, independente da quantidade de íons metálicos crescente.

2.2.9.6 – Adsorção em solução e interfase sólido-líquido

Os processos de adsorção em interfase sólido-líquido (solução) foram descritos por ADAMSON em 1976 e HIEMENS e colaboradores em 1977. Estes demonstraram haver semelhança entre os tipos de adsorção sólido-líquido com adsorção sólido-gás, sendo o primeiro mais complexo, devido a presença do solvente.

Em uma interfase sólido-líquido, onde há interação entre as moléculas do líquido com o sólido, haverá uma orientação das moléculas. Em consequência, a estrutura interfacial, tanto no sólido como no líquido modifica-se. As características elétricas do sólido e do líquido, bem como polaridade ou apolaridade do solvente, influem nos processos de adsorção, ocorrendo deslocamento de moléculas do solvente que darão lugar ao adsorvato nos seus sítios de adsorção. A densidade de moléculas de solvente, além da reorientação das mesmas na região de interfase, irá gerar uma competição entre adsorvato e solvente pelos sítios de adsorção do adsorvente.

Em uma visão geral, adsorventes apolares adsorvem melhor solutos apolares e adsorventes polares adsorvem melhor solutos polares. Portanto, podem existir três tipos de interação durante os processos de adsorção, interação soluto-solvente, solvente-adsorvente e soluto-adsorvente Figura 15^[74].

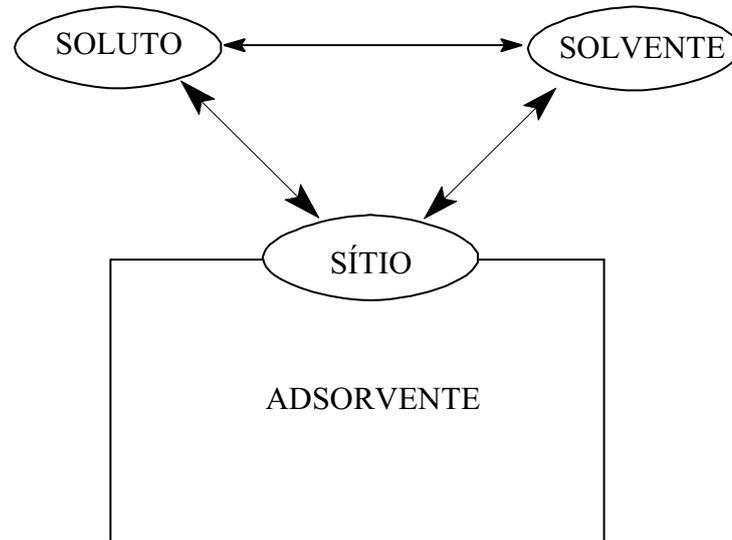


Figura 15 – Tipos de interação para adsorção em solução.

2.3 - Considerações sobre alguns metais.

Atualmente, os impactos ambientais causados pela liberação de metais ao meio ambiente, tornaram-se de grande interesse, pois são de grande preocupação à saúde de muitos seres vivos ^[75].

Em torno de 2,9 milhões de toneladas de resíduos industriais perigosos são gerados anualmente no Brasil e somente 850 mil toneladas recebem tratamento adequado, conforme estimativa da Associação Brasileira de Empresas de Tratamento, Recuperação e Disposição de Resíduos Especiais (ABETRE). Dos resíduos gerados e eliminados sem tratamento, a grande maioria é depositada indevidamente em lixões ou descartada em cursos de água, sem qualquer tipo de tratamento ^[76].

O número de pessoas que são expostas atualmente aos perigos de vários tipos de contaminação é muito grande e os problemas causados por metais são muito sérios, pois seus índices na água excedem freqüentemente os padrões sanitários admissíveis. A eliminação de

alguns metais poluentes ao meio ambiente, é importante por questões de saúde pública. Vários métodos comumente empregados foram desenvolvidos para a remediação de águas naturais e industriais, tais como precipitação, filtração de membrana, troca iônica e a adsorção química.

Os processos de adsorção têm sido muito usados em indústrias e estações de tratamento de água e esgoto, com objetivo de eliminar a contaminação do meio com metais [77].

Metais podem causar muitas doenças e sérios problemas fisiológicos, já que são acumulativos no corpo humano.

Os metais utilizados para este trabalho, foram:

- Cobre
- Níquel

2.3.1 – Cobre

2.3.1.1 - Propriedades do elemento

O elemento químico Cobre apresenta em sua configuração eletrônica mais estável $1s^2$, $2s^2$, $2p^6$, $3s^2$, $3p^6$, $4s^1$, $3d^{10}$ e raio atômico 177 pm.

O termo cobre origina-se do latim cuprum. Acredita-se que a mineração do cobre começou há cerca de 5000 anos. O metal está distribuído por toda a Terra, sendo particularmente comum encontrá-lo combinado com ferro, carbono e oxigênio.

Os compostos cuprosos (Cu^+) e cúpricos (Cu^{++}) apresentam grande número de aplicações. O cloreto cuproso é usado como catalisador, como branqueador na indústria petrolífera. O cloreto cúprico é usado como agente oxidante em corantes, e também como fungicida.

O cobre é um mineral essencial ao funcionamento do nosso organismo. Porém, em excesso causa intoxicação. A intoxicação pelo metal pode ocorrer devido a contaminação da

água, absorção através da pele e níveis insuficientes de elementos que competem com o cobre nos locais de absorção intestinal como o zinco e o molibdênio.

Como o cobre deposita-se preferencialmente no cérebro e no fígado, os sintomas encontrados são inicialmente decorrentes do comprometimento destes dois órgãos. Sintomas do excesso do metal ligado a alterações cerebrais incluem: distúrbios emocionais, depressão, nervosismo e irritabilidade, sintomas semelhantes aos do mal de Parkinson e alterações semelhantes a esquizofrenia e a outros distúrbios psiquiátricos.

A resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA, estabelece o limite de 0,009 mg/L de cobre como valor máximo do padrão de qualidade de água doce.

A Tabela 4 ilustra as principais propriedades do cobre.

Tabela 4 - Propriedades do cobre.

Nome: Cobre	Estado físico: Sólido
Número Atômico: 29	Densidade (298K): 8960 Kg m ⁻³
Símbolo Químico: Cu	Rede Cristalina: Cúbica de faces centradas
Massa Molar: 63,546g	Ponto de Fusão: 1357 K
Íons comuns: Cu ⁺ , Cu ²⁺	Ponto de Ebulição: 2840 K

2.3.4 – Níquel

2.3.4.1 - Propriedades do elemento

O elemento químico Níquel apresenta configuração eletrônica $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 4s^2, 3d^8$ e um raio atômico de 115 pm.

Minerais contendo níquel eram usados para colorir vidros e, em alemão, chamados de kupfernickel (falso cobre). Descoberto por Cronstedt em 1751, que esperava obter cobre da hoje chamada nicolita, mas obteve um metal claro, que batizou de níquel.

A maior parte da produção mundial de níquel é destinada à fabricação de ligas: aços inoxidáveis para a indústria, aços especiais para a indústria aeronáutica, cobre-níquel-zinco (prata alemã) para objetos decorativos e de uso doméstico, etc.

O níquel em quantidades pequenas tem sido classificado como um elemento importante ao desenvolvimento. Em doses elevadas é tóxico podendo causar: irritação gastro intestinal com náuseas, vômitos e diminuição do apetite; alterações neurológicas: dor de cabeça, vertigem; alterações musculares: fraqueza muscular; alterações cardíacas: palpitações; alergia: dermatite, rinite crônica, asma e outros estados alérgicos. O excesso do metal pode chegar a ter conseqüências graves como necrose e carcinoma do fígado e câncer de pulmão.

A resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA, estabelece o limite de 0,025 mg/L de níquel como valor máximo do padrão de qualidade de água doce. A Tabela 5 ilustra as principais propriedades do níquel.

Tabela 5 - Propriedades do níquel.

Nome: Níquel	Estado físico: Sólido
Número Atômico: 28	Densidade (298K): 8902 Kg m ⁻³
Símbolo Químico: Ni	Rede Cristalina: Cúbica de faces centradas
Massa Molar: 58,69 g	Ponto de Fusão: 1726 K
Íons comuns: Ni ²⁺ , Ni ³⁺	Ponto de Ebulição: 3005 K

2.4 - Considerações sobre 3-Amino-1,2,4-triazol (ATZ).

3-Amino-1,2,4-triazol (ATZ) é um composto orgânico heterocíclico que consiste da combinação entre 1,2,4-triazol com um grupo amino substituído.

ATZ é um inibitor competitivo do produto do gene HIS3, imidazolglicerol-fosfato desidratase^[78]. Imidazolglicerol-fosfato desidratase é uma enzima catalisadora da sexta etapa de produção da histidina, é também um inibidor de corrosão para o aço em meio ácido^[79-81].

ATZ é também um herbicida não seletivo sistêmico usado para controlar gramíneas e ervas daninhas aquáticas. Não é usado em produção de substâncias para origem alimentícia por culpa de suas propriedades carcinogênicas. Como um herbicida, é conhecido como aminotriazol, amitrole ou amitrol (Figura 16).

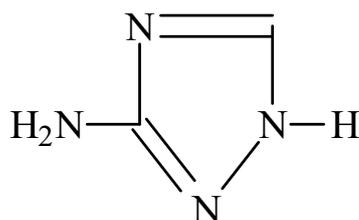


Figura 16 – Fórmula estrutural do 3-Amino-1,2,4-triazol (ATZ).

2.5 – Considerações sobre 2-Amino-1,3,4-tiadiazol (ATD).

2-Amino-1,3,4-Tiadiazol (ATD) é um composto orgânico heterocíclico que tem um anel com cinco átomos, de estrutura molecular C_3H_3NS , contendo três átomos de carbono, um átomo de enxofre, e um átomo de nitrogênio. É um sólido levemente amarelado com odor semelhante da piridina. É solúvel em álcool e éter e pouco solúvel em água. É material de potencial para diversas combinações químicas inclusive drogas de enxofre, fungicidas, tinturas, aceleradores de reação química. O 2-Amino-1,3,4-Tiadiazol (ATD), contém coloração característica das ligações, $=C=N$ e $-S-C=$. Derivados de Benzotiadiazol são importantes na indústria de tinturas, substâncias químicas fotográficas, drogas de sulfa e borracha. Tiabendazol, um derivado substituído do benzimidazol, é usado como antihelmíntico de largo-espectro. Alguns derivados do tiadiazol pertencem a uma classe de produtos orgânicos de enxofre cíclicos que contêm átomo de enxofre (S) e frequentemente oxigênio (O), nitrogênio (N), hidrogênio (H), também como outros elementos. Muitas vezes usado como agentes de ativos biológicos como antiviral, antibactericida, antifúngico e agentes antituberculose. Sua fórmula estrutural pode ser representada conforme Figura 17.

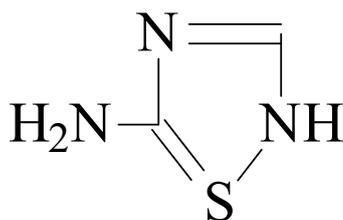


Figura 17 – Fórmula estrutural do 2-Amino-1,3,4-Tiadiazol (ATD).

2.6 - Considerações sobre 2-mercaptopirimidina (2-MCP) e 4-amino-2-mercaptopirimidina, (4-MCP).

A molécula de 2-mercaptopirimidina (2-MCP) é constituída por um átomo de enxofre ligado a um heterocíclo 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 ^[82-84]. 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* (C₄H₃N₂SH) e *tione* (C₄H₃N₂(H)S) e seus diferentes estados de protonação.

Os tiois heterocíclicos são usados em processos de vulcanização, inibidores de corrosão ^[85-87] e também no processo de adsorção de metais ^[88], no qual o composto 2-MCP (Figura 18) 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 são usados em análise química para determinação de selênio, o 4,6-dimetil-2-mercaptopirimidina, a 2-mercapto-4-metilpirimidina são aplicadas na preparação de pesticidas e o 4-amino-2-mercaptopirimidina (4-MCP), é usada na determinação de brucina ^[89]. A espectroscopia no infravermelho é usada pra identificar as formas tautoméricas da 2-MCP. 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. As Figuras 18 e 19 representam, respectivamente, as formas tautoméricas da molécula 2-MCP e fórmula estrutural do 4-amino-2-mercaptopirimidina (4-MCP).

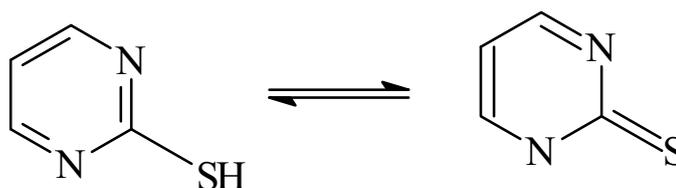


Figura 18 - Formas tautoméricas do composto 2-mercaptopirimidina.

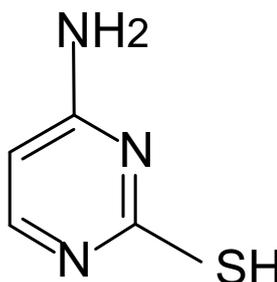


Figura 19 – Fórmula estrutural do 4-amino-2-mercaptopirimidina, (4-MCP).

2.7 - Considerações sobre Tiouréia.

Tiouréia é um composto orgânico de carbono, nitrogênio, enxofre e hidrogênio, com a fórmula CSN_2H_4 ou $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$. É similar a uréia, exceto que o átomo de oxigênio é substituído por um átomo de enxofre.

As propriedades da uréia e da tiouréia diferem significativamente por causa das relativas eletronegatividades do enxofre e oxigênio. Tiouréia é um versátil reagente em síntese orgânica. "Tiouréias" referem-se a uma ampla classe de compostos com a estrutura geral

$(R^1R^2N)(R^3R^4N)C=S$. Tiouréias são relacionadas a tioamidas, por exemplo. $RC(S)NR_2$, onde R é metil, etil, etc.

A tiouréia ocorre na forma de dois tautômeros, conforme Figura 20.

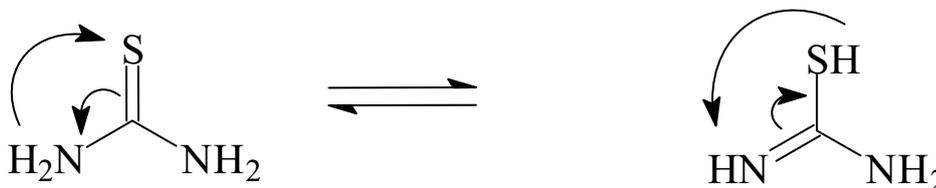


Figura 20 - Formas tautoméricas da tiouréia.

A produção global anual de tiouréia é aproximadamente 10 mil toneladas (números de 2007). Em torno de 40% é produzido pela Alemanha, outros 40% na China, e 20% no Japão. Tiouréia pode ser preparada do tiocianato de amônio, mas comumente é sintetizada pela reação de sulfeto de hidrogênio com cianamida de cálcio na presença de dióxido de carbono.

Muitos derivados de tiouréia são úteis. Tiouréias *N,N*-substituídas são geralmente preparadas por reação entre a cianamida correspondente com $LiAlHSH$ na presença de HCl 1 mol L^{-1} em éter dietílico anidro. $LiAlHSH$ pode ser preparado por reagir enxofre com hidreto de alumínio e lítio ^[90].

2.7.1 – Aplicações

Tiouréia reduz peróxidos aos correspondentes dióis ^[91] (Figura 21).

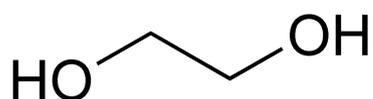


Figura 21 - Estrutura do Diol.

Tiouréia é também usada na execução redutiva de ozonólise resultando em compostos de carbonila, por exemplo sulfeto de dimetila que é altamente volátil (p.e. 37 °C) e tem um odor desagradável, enquanto a tiouréia é inodora e convenientemente não volátil ^[92].

3 – PARTE EXPERIMENTAL

Neste capítulo serão abordados os métodos de purificação de solvente e reagente, sínteses e purificação dos materiais sintetizados, além dos métodos analíticos, utilizados para caracterização dos produtos obtidos.

3.1 – Solventes e reagentes utilizados.

3.1.1 – Reagentes destinados às sínteses

- a) γ - cloropropiltriétoxissilano, produto P.A. (Aldrich) sem tratamento.
- b) Metanol, produto P.A. (Merck) sem tratamento.
- c) Ácido Clorídrico (HCl) produto P.A. (Merck) sem tratamento.
- d) 3- amino- 1,2,4- triazol (ATZ) produto P.A. (Aldrich) sem tratamento.
- e) 2- amino- 1,3,4- triadiazol (ATD) produto P.A. (Aldrich) sem tratamento.
- f) 4- amino- 2- mercapto pirimidina (4 MCP) produto P.A. (Aldrich) sem tratamento.
- g) 2- mercaptopirimidina (2 MCP) produto P.A. (Aldrich) sem tratamento.
- h) Tiouréia (TIOU), produto P.A. (Aldrich) sem tratamento.
- i) N,N –dimetilformamida, produto P.A. (Aldrich), previamente colocado em peneira molecular de 4 Å ativada a 250 °C.

3.1.2 – Solventes utilizados durante lavagem e purificação dos produtos reacionais

a) Etanol, produto P.A. (Merck), refluxado com óxido de cálcio (recém calcinado) durante 24 horas e destilado. Produto usado em lavagem, purificação e determinação de íons em solução.

b) Éter etílico, produto P.A. (Merck), previamente seco com cloreto de cálcio, destilado com benzofenona e recolhido em sódio metálico.

c) Metanol, produto P.A. (Merck), sem tratamento.

d) Acetona, produto P.A. (Merck), mantido em peneira molecular 4 Å previamente ativada a 250 °C.

e) Água destilada e deionizada, utilizada tanto na lavagem como na determinação de cátions em solução.

3.1.3 – Produtos utilizados na determinação de cátions em solução

a) Acido Etilenodiaminatetraacético (EDTA), produto P.A. (Merck), seco em estufa a 80°C por um período de duas horas.

b) Cloreto de Cobre II diidratado ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), produto P.A. (Vetec), sem tratamento.

c) Brometo de Cobre II anidro (Aldrich), sem tratamento.

d) Cloreto de Níquel II hexaidratado ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), produto P.A. (Aldrich) sem tratamento.

e) Cloreto de Amônio (NH_4Cl) produto P.A. (Merck), sem tratamento.

f) Hidróxido de Amônio (NH_4OH) produto P.A. (Vetec) sem tratamento.

g) Murexida, produto P.A. (Aldrich) sem tratamento.

3.2 – Sínteses dos materiais a base de silsesquioxanos

Neste ítem serão abordadas as sínteses da plataforma de silsesquioxano e posteriores funcionalizações deste com os complexantes, portanto dividida em duas partes.

3.2.1 – Síntese da plataforma Octa(γ -Cloropropil)silsesquioxano (OCS)

O OCS foi preparado conforme descrito na literatura ^[44].

Em um balão reacional com capacidade de 5 L foram adicionados inicialmente 4 L de Metanol e, misturados com 135 ml de Ácido Clorídrico. O sistema foi colocado sob agitação constante, após mistura, adicionou-se lentamente 226,5 ml (215 g, 95%) de γ -cloropropiltrióxido de silício. O sistema foi mantido sob agitação constante à temperatura ambiente, por um período de 8 semanas.

Após o período reacional houve o aparecimento de um sólido branco, que foi filtrado a vácuo, com um rendimento de 35% (m/m).

Durante a filtração, o sólido foi lavado, à temperatura ambiente, com metanol (P.A.). O sólido foi seco em estufa a vácuo por 4 h a 120 °C e, posteriormente, lavado a quente em Soxhlet, com Metanol (P.A.). O sólido obtido foi descrito como OCS e confirmado em técnicas analíticas.

3.2.2 – Funcionalização do Octa(γ -cloropropil)silsesquioxano com os complexantes

A nanoplataforma de Octa(γ -cloropropil)silsesquioxano foi funcionalizada com diversos grupos complexantes com a finalidade em possuir capacidade de adsorção de íons metálicos em solução.

3.2.2.1 – Funcionalização do OCS com 3-amino-1,2,4-triazol (ATZ) ^[93].

Em um frasco reacional, foram adicionados 30,0 g de OCS, previamente seco ativado em estufa e vácuo a 100 °C por 2 horas. Ao sistema foi adicionado 27,11 g de 3-amino-1,2,4-triazol. O sistema foi colocado sob atmosfera inerte (N₂), com prévia purga de N₂ e vácuo alternadamente, e mantido sob esta atmosfera.

Foram adicionados 40 ml de dimetilformamida (DMF) com auxílio de uma seringa. A solução deixada sob refluxo (150°C, 423 K), sob agitação constante e atmosfera inerte (N₂) por um período de 48 horas.

Um sólido levemente amarelado precipitou e foi separado por filtração a vácuo, foi então lavado a frio com etanol e seco em estufa a vácuo a 100 °C por 4 horas. O sólido seco foi lavado em Soxhlet com metanol durante 48 horas.

O sólido obtido desta reação foi descrito como Octa (γ -3-amino-1,2,4-triazolpropil)silsesquioxano (ATZ – SSQ) ^[45-49,93]. O rendimento desta reação foi em torno de 90% (m/m).

3.2.2.2 - Funcionalização do OCS com 2-amino-1,3,4-tiadiazol (ATD)

Esta síntese segue os procedimentos semelhantes aos descritos no item 3.2.2.1, com diferenças nas quantidades de reagentes. Portanto, no frasco reacional foram adicionados, 30 g de OCS, 22,70 g de ATD e 40 ml de DMF.

Após um período de 48 horas, o sistema foi resfriado, não havendo aparecimento de sólido, sendo assim foi adicionado etanol, houve então o aparecimento de um sólido, com coloração amarelada, que foi seco em estufa a vácuo 120 °C por 4 horas. O sólido descrito por ATD-SSQ foi então lavado em Soxhlet com metanol por 48 horas. Rendimento de reação em torno de 85%.

3.2.2.3 - Funcionalização do OCS com 4-amino-2-mercaptopirimidina (4MCP).

A reação segue procedimentos descritos anteriormente, com exceção às quantidades de reagentes e processo de lavagem e purificação.

As quantidades de reagentes adicionados ao sistema foram, 30 g de OCS, 29,15 g de 4 MCP e 40 ml de DMF. Não houve formação de fase sólida, foi então, adicionada água destilada para que o composto precipitasse. O sólido de cor marrom clara foi seco em estufa, conforme descrito anteriormente, e lavado em Soxhlet com água destilada por 96 horas. O sólido obtido foi descrito como Octa(γ -4-amino-2-mercaptopirimidinapropil)silsesquioxano (4-MCP-SSQ) com um rendimento reacional em torno de 65%, valor inferior aos outros materiais pois há perdas, durante os processos de lavagem, purificação e secagem do material. A purificação deste e dos outros materiais foi efetuada com base nas solubilidades dos materiais iniciais e organofuncionalizados.

3.2.2.4 - Funcionalização do OCS com Tiouréia (TIOU)

O procedimento foi semelhante ao item 3.2.2.4, com diferenças, na quantidade de Tiouréia (22,25g) e durante a lavagem em Soxhlet, que foi utilizado etanol como solvente. O sólido obtido foi chamado de Octa(γ -tiouréiapropil)silsesquioxano (TIOU-SSQ). Rendimento em torno de 75%.

3.2.2.5 - Funcionalização do OCS com 2- mercaptopirimidina (2MCP)

Segue rigorosamente o procedimento do item 3.2.2.3, diferindo apenas na quantidade de 2-MCP que foi de 33,13g. O sólido obtido foi denominado Octa(γ -2-mercaptopirimidinapropil)silsesquioxano (2-MCP-SSQ). Rendimento em torno de 55%, este baixo valor deve-se ao fato de cristalização do material, já que ao final da reação não há formação de sólido, sendo assim muitas perdas ocorrem durante sua purificação. Este processo ainda pode ser melhorado já que estes materiais até então nunca foram preparados.

3.3 – Técnicas de análise

3.3.1 – Descrição da Técnica de Espectroscopia de transmissão na região do Infravermelho com transformada de Fourier – FTIR

As análises espectrais no infravermelho foram feitas utilizando o aparelho de marca e modelo NICOLET FTIR NEXUS™670 com resolução de 4 cm^{-1} , 32 scan e software OMNIC®. As amostras foram preparadas em pastilhas com KBr.

3.3.2 – Estudos de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Os espectros de ressonância magnética nuclear no estado sólido de ^{29}Si (59,5 MHz) e ^{13}C (75,4 MHz) foram obtidos em um espectrofotômetro INOVA 300-Varian com rotor de zircônia. O experimento ^{29}Si foi realizado usando um tempo de aquisição de 0,005 s, pulso de $84,4^\circ$, com 156 repetições, uma razão de rotação de 2300 e um tempo médio de 2h. O ^{13}C foi realizado usando um tempo de aquisição de 0,005 s, pulso de $28,4^\circ$, com 13300 repetições e um tempo médio de 15h.

3.3.3 - Espectroscopia de UV-visível (UV-vis), do complexo octa(γ -3amino-1,2,4-triazolpropil)silsesquioxano, em solução aquosa de Cu(II)

Os espectros de UV-vis foram obtidos para soluções de diferentes concentrações de íons metálicos, onde a nanoplateforma em tetracloreto de carbono foi inserida, em cubeta de quartzo com comprimento de 1 mm e medido em um espectrofotômetro Beckman DU 640.

3.3.4 - Espectroscopia de ressonância paramagnética de elétrons (RPE) do complexo octa(γ -3amino-1,2,4-triazolpropil)silsesquioxano

Os espectro de ressonância paramagnética de elétrons foi obtido por amostras em um tubo de quartzo a 77 K, banda X (9 GHz), poder de microonda 40 mW, frequência modulada de 100 KHz em um campo magnético de 1000 Gauss centrado a 2850 ou 2900 Gauss. Foi utilizado um espectrofotômetro de ressonância paramagnética de elétrons da marca BURKER ESR 300 E.

3.4 – Adsorção de íons metálicos sob a superfície dos silsesquioxanos organomodificados

A quantificação dos íons metálicos, adsorvidos pelos silsesquioxanos organomodificados, foi efetuada através da análise titulométrica por complexação com EDTA, variando a concentração das soluções onde o material adsorvente será adicionado, variando posteriormente o interferente e o solvente utilizado para as adsorções.

O método escolhido foi o de batelada, onde um ponto experimental médio é obtido, e o equilíbrio é analisado através deste ponto. As isotermas de adsorção são obtidas através do experimento com a mistura do sólido adsorvente e do íon em solução. As soluções de íons metálicos foram colocadas junto ao material adsorvente, em concentrações diferentes, por um período de 45 min em pH 5,00, tempo determinado conforme será visto mais adiante.

3.4.1 - Processo de Adsorção de íons metálicos sobre superfície dos materiais organofuncionalizados ATZ-SSQ, ATD-SSQ, 4-MCP-SSQ e TIOU-SSQ

Inicialmente prepararam-se soluções estoques dos respectivos sais de íons metálicos em meios aquoso e alcoólico. Nestes meios aquoso e alcoólico, com as mesmas concentrações, em torno de $5,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (solução mãe) que foi diluída a fim de obter soluções com concentrações diferentes e utilizadas no processo de adsorção. Posteriormente, foram tituladas com solução padrão de EDTA $1,00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$.

Para a construção das isotermas de adsorção foi utilizado o seguinte procedimento: à erlenmeyers de 250 mL adicionou-se aproximadamente 100 mg do material organofuncionalizado (SSQ), seguida de 50 mL de soluções de concentrações conhecidas, obtidas a partir da diluição de diferentes alíquotas da solução estoque em solvente

correspondente. As misturas foram agitadas, por 45 minutos a 25°C e filtradas em papel de filtro de 8 μm (faixa azul). 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 com EDTA, adicionou-se também, tampão e indicador apropriado para a solução contendo o metal a ser determinado ^[94]. O tempo da reação, até atingir o equilíbrio, foi determinado como no procedimento descrito acima, porém usando alíquotas com soluções de mesmas concentrações alterando somente os tempos de adsorção, variando de 10 a 50 minutos. A Figura 22 ilustra o processo experimental supracitado.

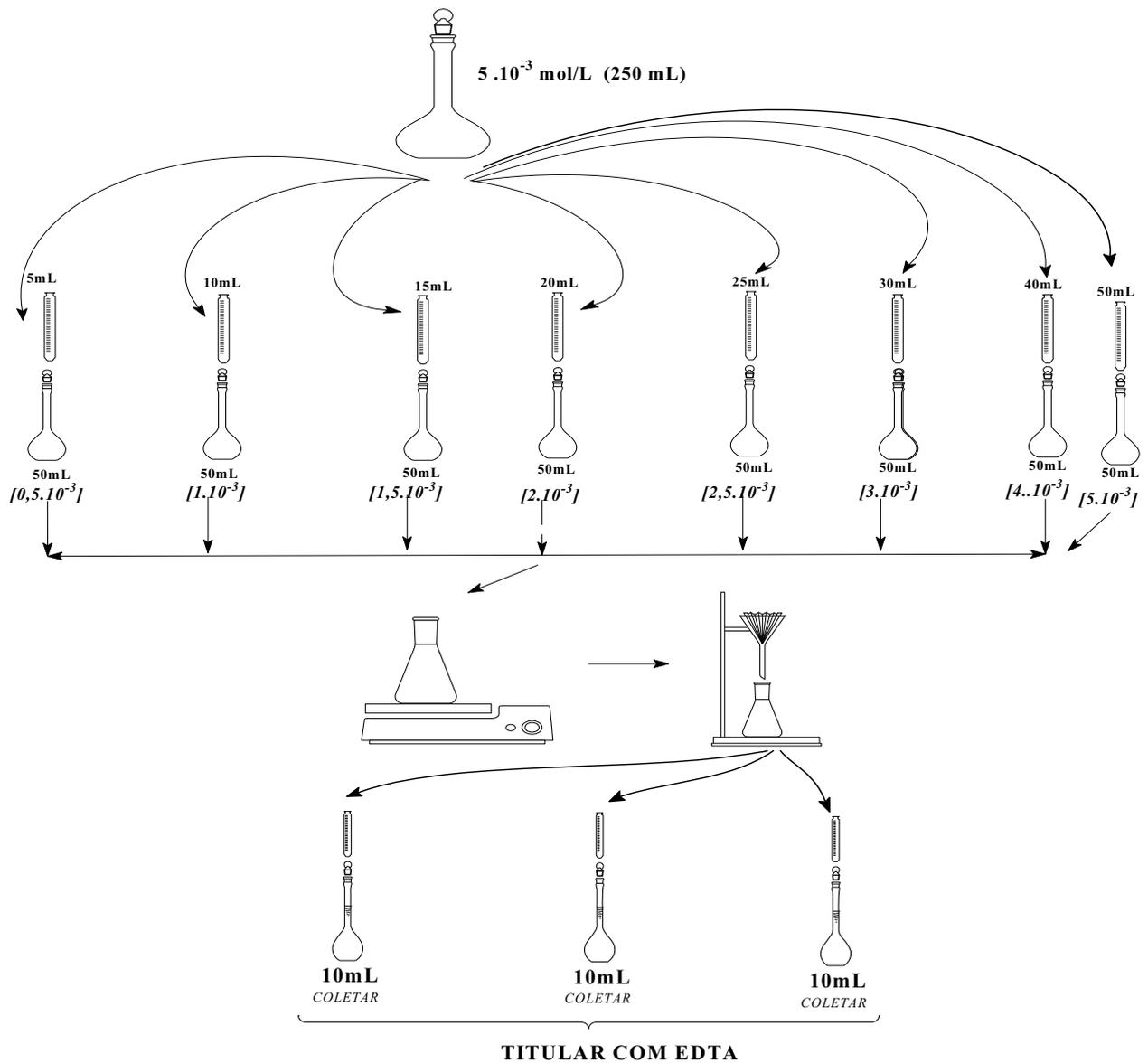


Figura 22 – Ilustração do processo de adsorção pelo método de batelada.

3.5 – Preparo de soluções para os processos de adsorção

3.5.1 - Preparo do EDTA $0,01 \text{ mol L}^{-1}$

Secou-se 5 g de EDTA dissódico em estufa a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ por 2 horas. O sólido foi mantido em dessecador. Pesou-se 3,72 g de EDTA dissódico e completou-se com H_2O destilada para 1 L, obtendo uma solução $1,00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$.

3.5.2 - Preparo do Indicador de Murexida

Pesou-se 0,2 g de murexida e 100 g de cloreto de sódio P.A.. Os sólidos foram triturados em almofariz e pistilo e estocados em local seco e escuro.

3.6 - Preconcentração e recuperação de íons metálicos em coluna, usando solução de etanol

Este estudo foi efetuado usando-se uma coluna de vidro de 15 cm de comprimento e 0,6 cm de diâmetro interno (\emptyset), empacotada com 2 g de silsesquioxano organomodificado (ATZ-SSQ).

O ATZ-SSQ foi macerado, usando-se um almofariz e pistilo de ágata. O ATZ-SSQ apresentou partículas agregadas com tamanho médio de grãos de 0,7 a 1,0 μm . O tamanho das partículas foi deduzido pela velocidade de sedimentação dos grãos dentro da coluna por força gravitacional. Antes da colocação (empacotamento) do ATZ-SSQ na coluna, uma pequena quantidade de lã de vidro foi adicionada na parte inferior da coluna, afim de prevenir a perda do nanomaterial (ATZ-SSQ). Foi feita uma lavagem inicial do material com etanol anidro, posteriormente 100 mL de soluções 0,5 mg L^{-1} de MCl_x [$\text{M} = \text{Co(II)}, \text{Cu(II)}, \text{Ni(II)}, \text{Zn(II)}$ e Fe(III)], previamente preparadas em etanol, foram percoladas através da coluna com um fluxo de 3 mL min^{-1} . Na sequência a coluna foi lavada com 50 mL de etanol e, então, o metal adsorvido foi eluído com 5 mL de solução de HCl 1 mol L^{-1} . Todas as frações obtidas durante a eluição foram analisadas separadamente e imediatamente analisadas, após cada eluição, em um aparelho de espectroscopia de absorção atômica por chama.

3.6.1 – Determinação direta por recuperação de íons metálicos em Etanol combustível

Um volume de 250 mL de etanol combustível usado para automóveis, foi passado pela coluna empacotada com ATZ-SSQ. Os íons metálicos, presentes no etanol comercial, e que foram adsorvidos pelo ATZ-SSQ foram eluídos com 5mL de solução de HCl 1 mol L⁻¹ e, em seguida, analisados por espectroscopia de absorção atômica por chama.

3.6.2 – Determinação de íons metálicos por Espectroscopia de absorção atômica por chama, de etanol combustível de diferentes usinas

Os íons metálicos que foram adsorvidos pelo ATZ-SSQ e posteriormente eluídos, foram coletados e analisados por espectroscopia de absorção atômica por chama de acordo com os padrões fornecidos pelo fabricante do aparelho (Espectrofotômetro Perkin Elmer Analyst 700), e comparados às linhas de ressonância para os metais e corrigidas com um background obtido pela lâmpada de Deutério em arco. Para a calibração, as soluções padrão foram preparadas contendo HCl 1 mol L⁻¹, visto que durante a recuperação destes íons é usado este mesmo ácido, semelhante a das amostras analisadas.

3.7 - Aplicação do ATZ-SSQ em pré-concentração e recuperação de íons metálicos em solução aquosa usando coluna

A determinação e recuperação de íons metálicos em solução aquosa foram feitas com uma coluna de vidro com 15 cm de comprimento e 0,6 cm de diâmetro interno (\emptyset), equipada com válvula dupla, empacotada com 2 g de ATZ-SSQ e conectada a uma bomba peristáltica.

Antes da pré-concentração, a coluna foi lavada com 50 mL de solução de HCl 1,00 mol L⁻¹ e então, com 100 mL de água bidestilada. No estudo de pré-concentração, 250 mL de solução aquosa (pH = 5,00) contendo MCl₂ [M = Cd(II), Cu(II), Ni(II), Zn(II) e Fe(II)] de concentração 25 µg L⁻¹, que foram percolados através coluna, com taxa de fluxo de 5,00 ml min⁻¹. A coluna foi lavada com 50 mL de água bidestilada seguida de 10 mL de HCl 1,0 mol L⁻¹, para liberar o íon metálico retido na coluna. Toda a fração obtida durante o estágio de eluição foi recolhida separadamente e analisado por espectroscopia de absorção atômica de chama.

Finalmente a coluna de ATZ-SSQ foi regenerada com a passagem de 50 mL de HCl 1,00 mol L⁻¹ e água bidestilada até a completa eluição dos íons cloreto (HCl).

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 – Síntese e caracterização do octa(γ -cloropropil)silsesquioxano (OCS)

A síntese do octa(γ -cloropropil)silsesquioxano (OCS), foi efetuada por meio de condensação hidrolítica do γ -cloropropiltriétoxissilano em meio aquoso, ácido (HCl) e metanólico. A representação esquemática desta reação é mostrada na Figura 23.

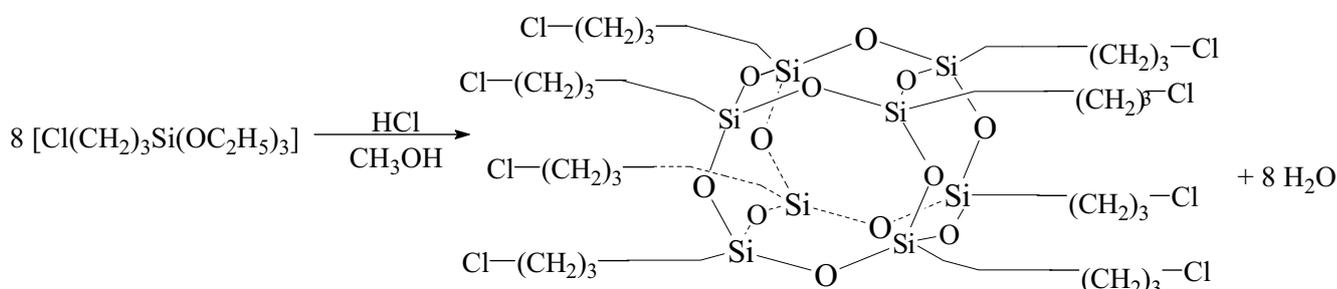


Figura 23 – Representação esquemática da síntese do octa(γ -cloropropil)silsesquioxano.

Para a reação acima o átomo de cloro, por ser muito reativo pode ser facilmente deslocado por bases mais fortes, sendo assim as reações de organofuncionalização ocorrem por meio de substituição nucleofílica.

4.1.1 - Espectros de FTIR Cloropropil-SSQ

A radiação na região do infravermelho corresponde à parte do espectro eletromagnético, situado entre as regiões do visível e das microondas. A região de maior interesse para a avaliação da estrutura molecular está entre 4000 e 400 cm^{-1} .

A intensidade das bandas pode ser expressa como transmitância (T) ou absorvância (A). A radiação no infravermelho, quando absorvida por uma molécula, converte-se em energia de vibração e rotação molecular.

Existem dois tipos principais de vibrações moleculares: as deformações axiais e as angulares. Estas deformações absorvem radiações características para cada tipo de ligação em regiões específicas, dependendo das massas relativas dos átomos, das forças, das ligações e da geometria molecular.

O espectro na região do infravermelho do octa-(3-cloropropil)silsesquioxano está ilustrado na Figura 24. A banda de absorção em aproximadamente 1100 cm^{-1} corresponde ao estiramento simétrico Si-O-Si [vs (Si-O)], que é típica de um oligosilsesquioxano em forma de gaiola ^[16]. A banda observada na região próxima a 565 cm^{-1} é atribuída às deformações de esqueleto dos silsesquioxanos. Em uma região de aproximadamente 698 cm^{-1} aparece a banda correspondente às vibrações de deformação axial da ligação C-Cl [$\nu(\text{C-Cl})$]. A banda na região próxima a 1274 cm^{-1} é atribuída à deformação axial Si-CH₂ [$\nu(\text{Si-CH}_2)$]. A banda em aproximadamente 2955 cm^{-1} pode ser atribuída à deformação axial do C-H [$\nu(\text{C-H})$]. As bandas próximas às regiões de 3650 a 3580 cm^{-1} são atribuídas à deformação axial do O-H [$\nu(\text{O-H})$] devido a H₂O livre ^[15,54].

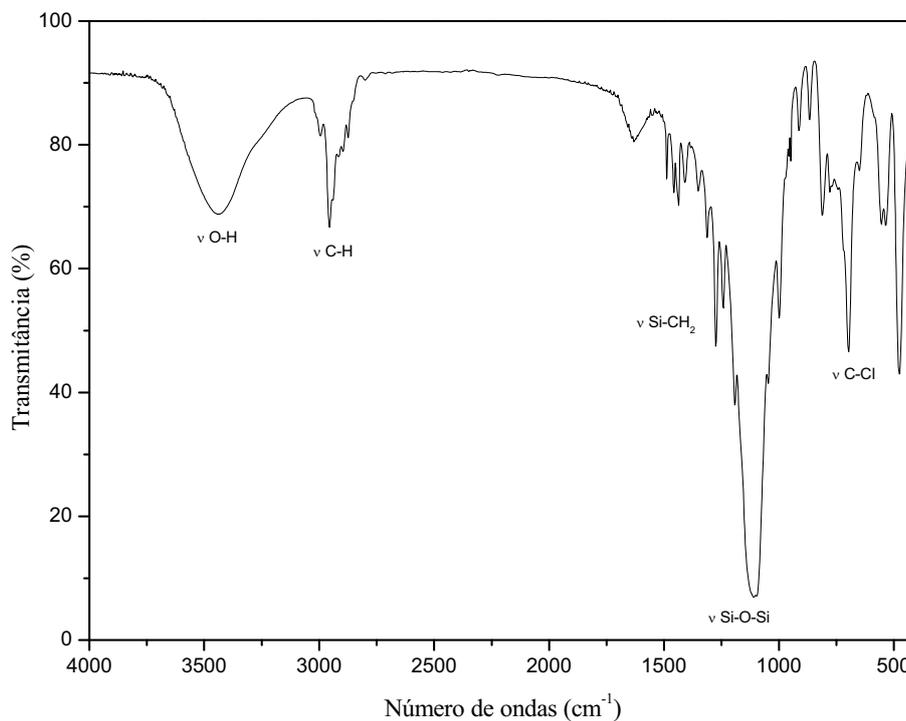


Figura 24 - Espectro na região do infravermelho de Octa-(γ -cloropropil)silsesquioxano.

4.1.2 – Ressonância magnética nuclear (RMN) do Cloropropilsilsesquioxano

A análise do espectro de RMN ^{13}C do octa-(γ -cloropropil)silsesquioxano está ilustrado na Figura 25. São observados três picos situados em 10,56; 27,55 e 49,56 ppm correspondentes, respectivamente, aos átomos de carbono ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{Si}$), ($\text{C}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{C}$) e ($\text{Cl}\underline{\text{C}}\text{H}_2$), do grupo cloropropil ligado a gaiola do oligosilsesquioxano [44].

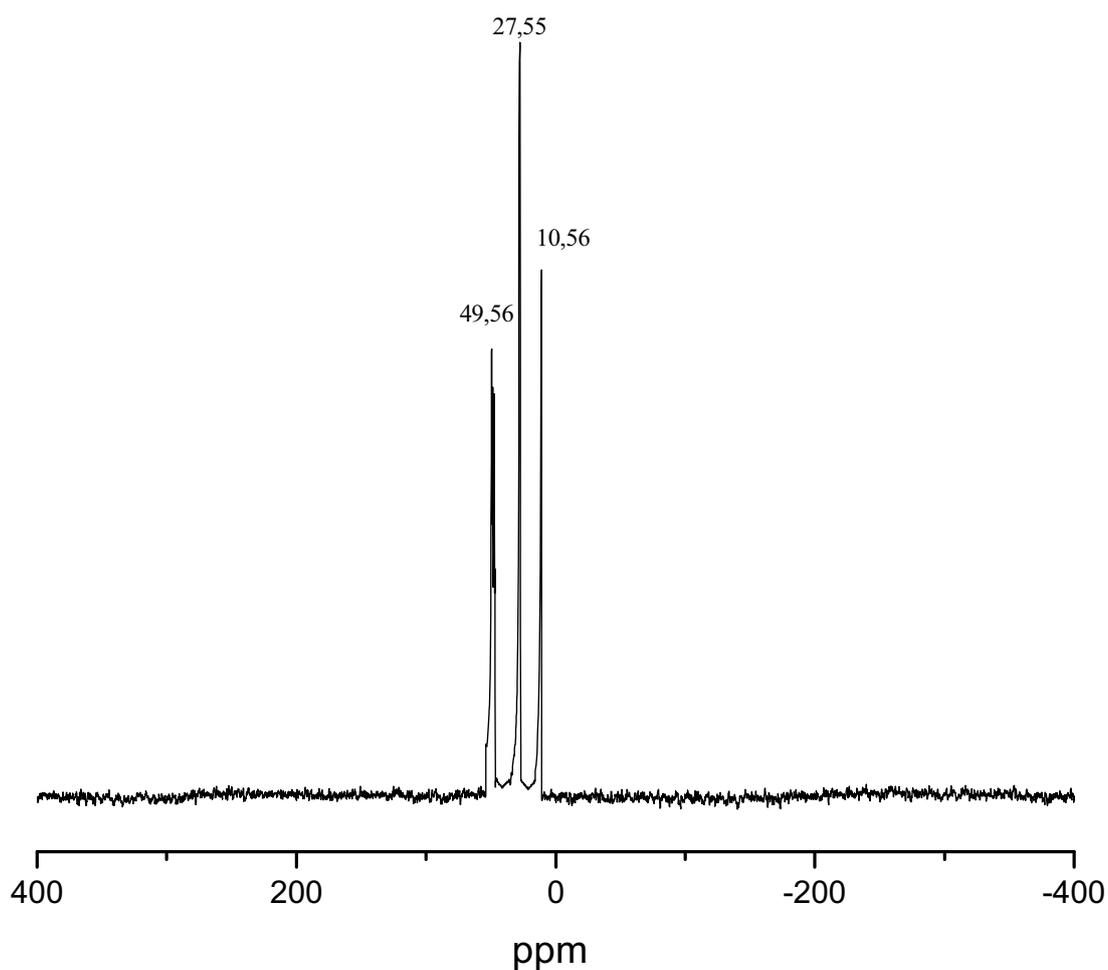


Figura 25 - Espectro de RMN ^{13}C no estado sólido do octa-(γ -cloropropil)silsesquioxano.

Para o espectro de RMN ^{29}Si no estado sólido do octa-(γ -cloropropil)silsesquioxano observado na Figura 26, a presença de apenas um pico em -68,50 ppm, correspondente ao silício (OSiCH_2). Este átomo de silício está presente na estrutura do oligômero poliédrico de silsesquioxano, contribuindo assim para a confirmação da estrutura de que a estrutura do octa-(γ -cloropropil)silsesquioxano foi sintetizada com sucesso.

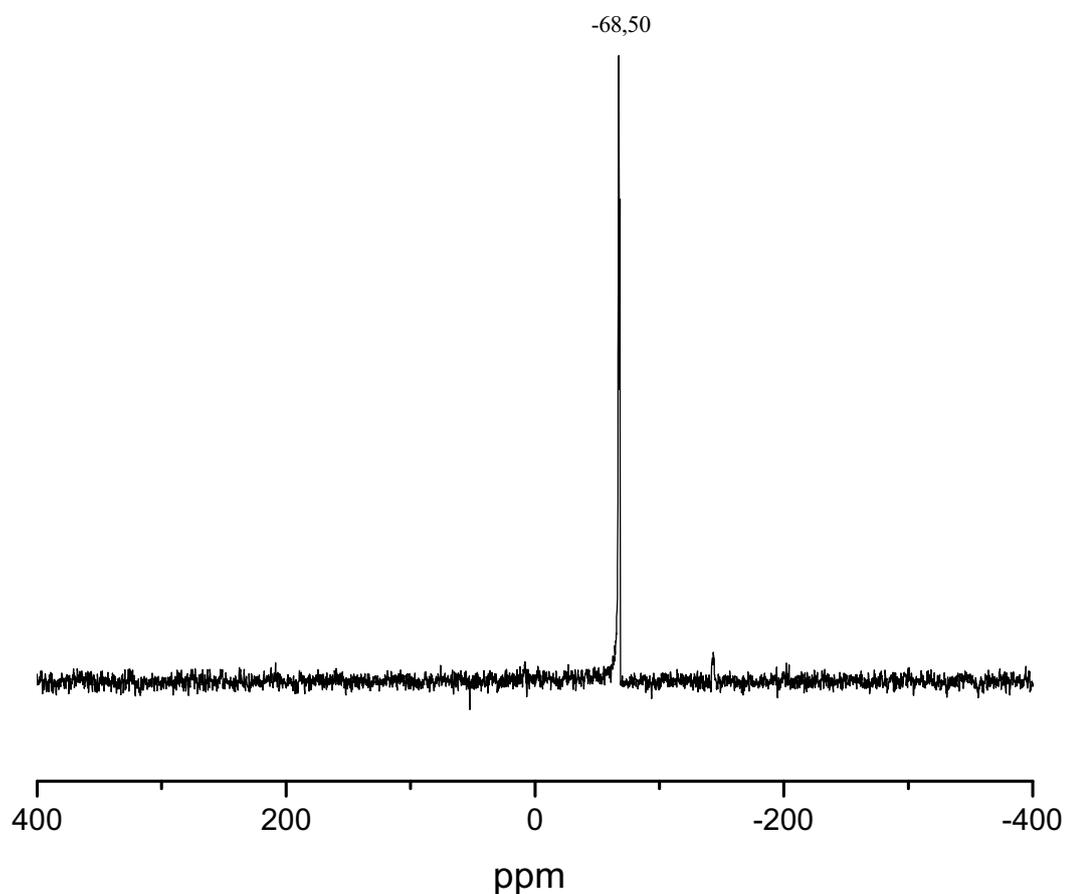


Figura 26 - Espectro de RMN ^{29}Si no estado sólido do octa-(γ -cloropropil)silsesquioxano.

4.2 - Síntese do octa(3-amino-1,2,4-triazolpropil)silsesquioxano (ATZ-SSQ)

O processo de organofuncionalização, para a preparação do octa(3-amino-1,2,4-triazolpropil)silsesquioxano (ATZ-SSQ), ocorre através da reação entre o octa(γ -cloropropil)silsesquioxano (OCS) e o grupo ligante 3-amino-1,2,4-triazol (ATZ) por meio de substituição nucleofílica. A representação esquemática desta reação é mostrada na Figura 27.

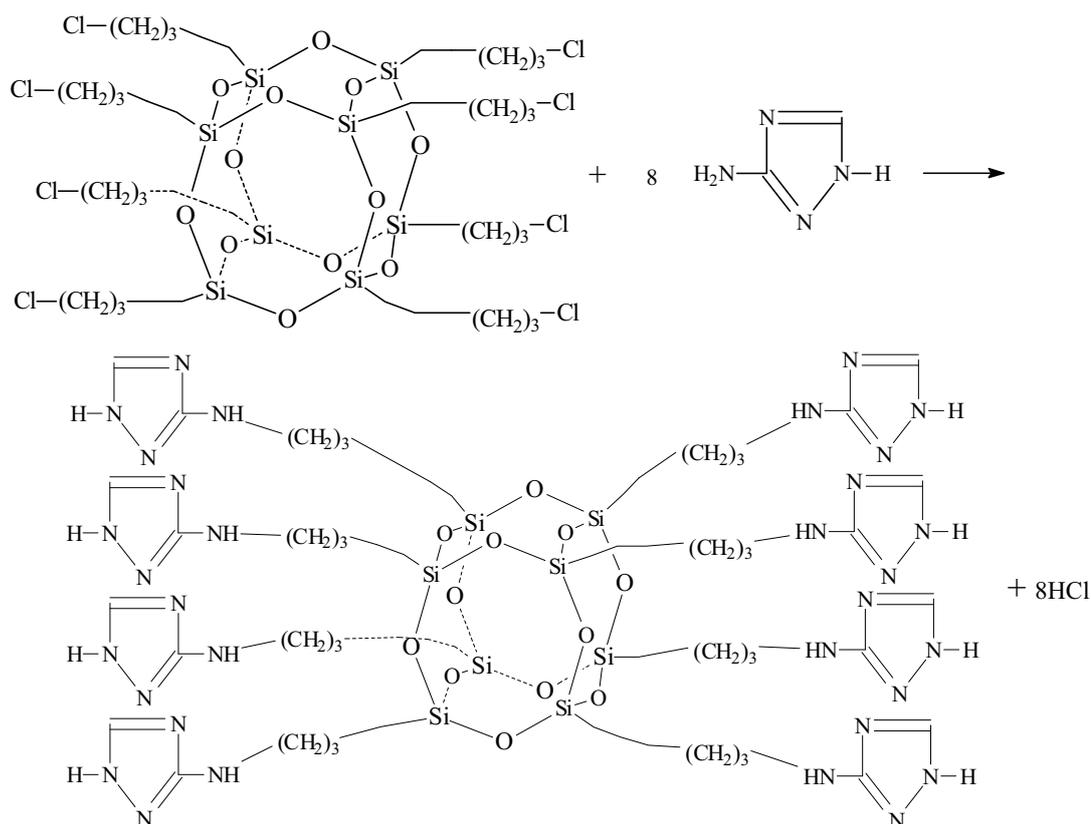


Figura 27 – Representação esquemática da síntese do octa(γ-3-amino-1,2,4-triazolpropil)silsesquioxano (ATZ-SSQ).

A reação de substituição nucleofílica descrita, ocorre com o ataque nucleofílico do grupo amina exocíclico (fora da cadeia alicíclica), pois este encontra-se ligado a um átomo de carbono e a dois hidrogênios, sendo assim este nitrogênio é mais básico que aquele presente no ciclo.

4.2.1 - Espectros de FTIR do ATZ-SSQ

O espectro na região do infravermelho do 3-amino-1,2,4-triazol está ilustrado na Figura 28. As bandas correspondentes à deformação axial C-N [$\nu(\text{C-N})$], à deformação axial C-N [$\nu(\text{C-N})$] do ciclo, e à deformação angular do N-H [$\delta(\text{N-H})$] do anel do grupo 3-amino-1,2,4-

triazol, são observadas em aproximadamente 1320, 1450 e 1620 cm^{-1} respectivamente. Na região próxima de 1689 cm^{-1} existe uma banda que foi atribuída à deformação axial C=N [$\nu(\text{C}=\text{N})$] ^[101].

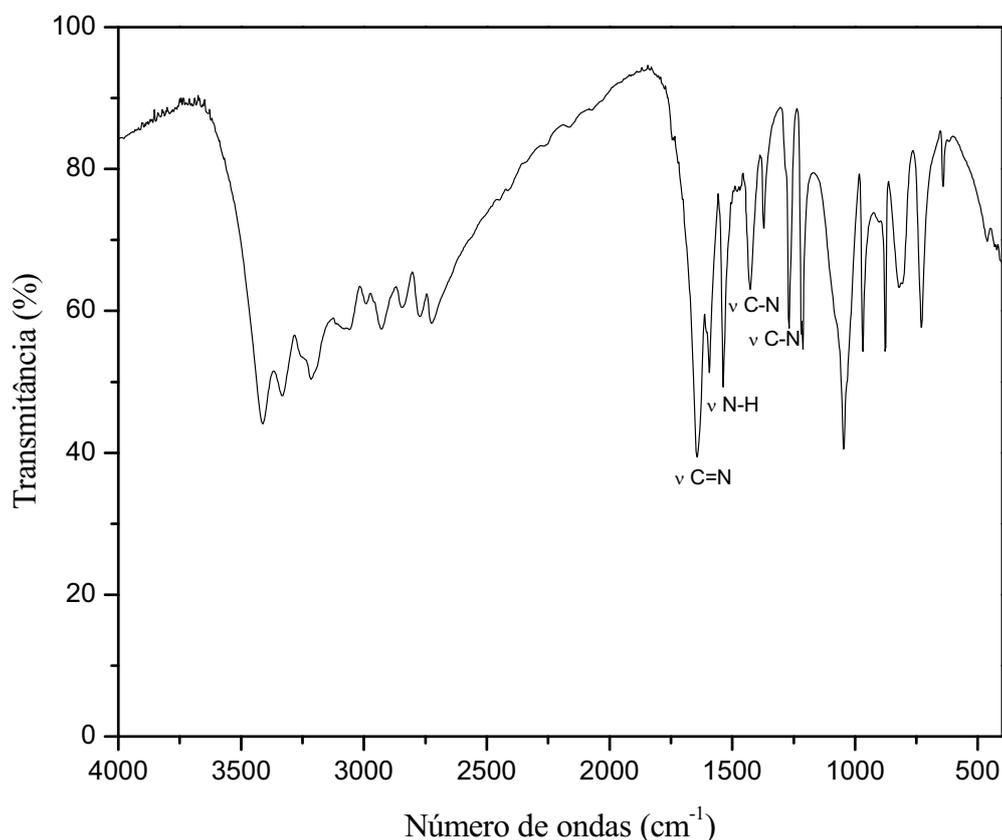


Figura 28 - Espectro na região do infravermelho do 3-amino-1,2,4-triazol (ATZ).

A Figura 29 representa o espectro na região do infravermelho do ATZ-SSQ, a banda em aproximadamente 1100 cm^{-1} corresponde ao estiramento simétrico Si-O-Si [$\nu_s(\text{Si-O})$], mostrando que a estrutura cúbica foi mantida ^[16]. As bandas situadas em aproximadamente 1320, 1450 e 1620 cm^{-1} , foram atribuídas à deformação axial C-N [$\nu(\text{C-N})$], à deformação axial C-N [$\nu(\text{C-N})$] do ciclo e à deformação angular do N-H [$\delta(\text{N-H})$] do anel, respectivamente. A banda na região próxima de 1689 cm^{-1} pode ser atribuída à deformação axial C=N [$\nu(\text{C}=\text{N})$]. A banda em aproximadamente 2955 cm^{-1} pode ser atribuída à

deformação axial do C-H [$\nu(\text{C-H})$]. A banda larga na região entre 3650 e 3300 cm^{-1} foi atribuída à deformação axial N-H e O-H [$\nu(\text{O-H})$] devido a H_2O .^[101] Podemos notar que a banda em uma região próxima a 698 cm^{-1} desaparece, pois a banda correspondente às vibrações de deformação axial da ligação C-Cl [$\nu(\text{C-Cl})$] agora não presente neste composto devido a organofuncionalização.

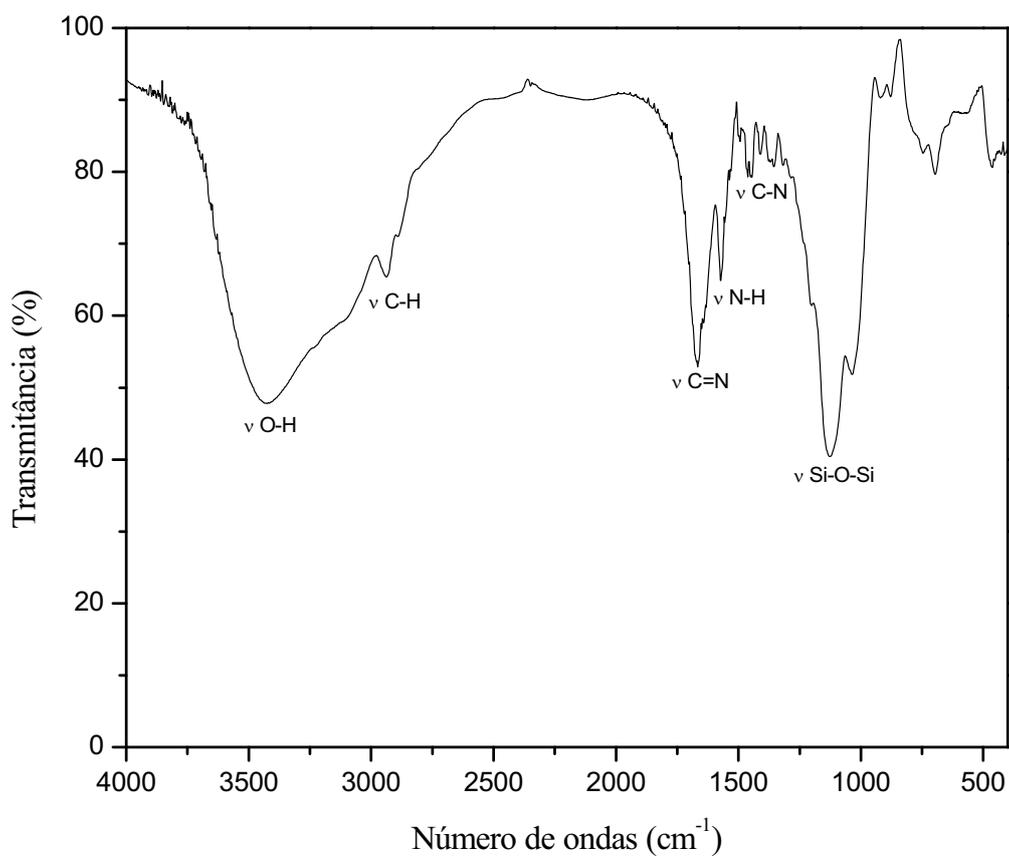


Figura 29 - Espectro na região do infravermelho do ATZ-SSQ.

Na Tabela 6 estão listadas atribuições das principais bandas do espectro de infravermelho do ATZ-SSQ.

Tabela 6 - Atribuições para as principais bandas do espectro no infravermelho do ATZ-SSQ.

Atribuição *	Numero de ondas (cm ⁻¹)
$\nu(\text{C-Cl})$	698
$\delta(\text{Si-O-Si})$	1110 a 1030
$\nu(\text{C-N})$	1321
$\nu(\text{C-N})$	1450
$\delta(\text{N-H})$	1620
$\nu(\text{C=N})$	1689
$\delta(\text{C-H})$	2955
$\delta(\text{O-H})$ e (N-H)	3650 a 3580

* ν (deformação axial); δ (deformação angular).

A Figura 30 ilustra uma comparação entre os espectros do 3-amino-1,2,4-triazol puro comparado com o oligômero funcionalizado, octa(3-amino-1,2,4-triazolpropil)silsesquioxano (ATZ-SSQ), conforme atribuições mostradas anteriormente (Figuras 28 e 29).

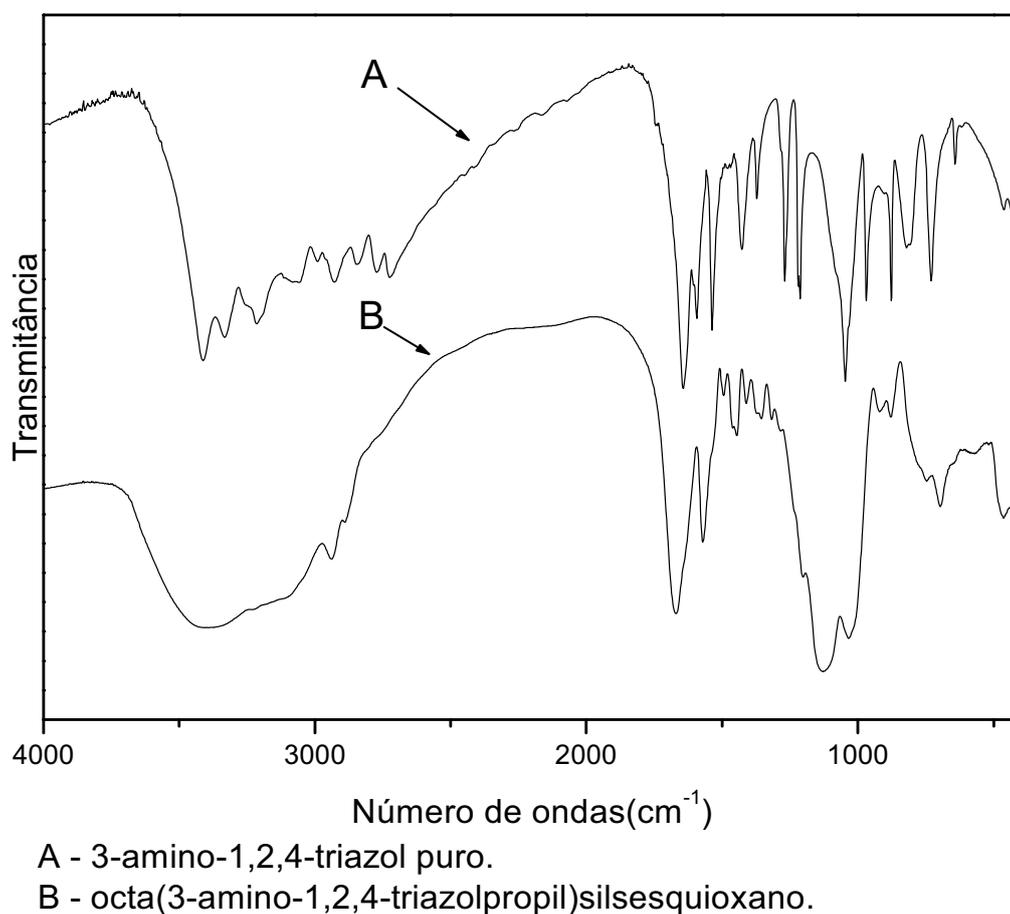


Figura 30 - Espectros comparados do 3-amino-1,2,4-triazol puro e octa(3-amino-1,2,4-triazolpropil)silsesquioxano.

4.2.2 – Ressonância magnética nuclear (RMN) do ATZ-SSQ

A Figura 31 mostra o espectro de RMN ^{13}C no estado sólido do ATZ-SSQ. Cinco picos característicos são observados, em 8,13, 24,00, 49,90, 149,60 e 158,00 ppm correspondem aos átomos de carbono ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{Si}$), ($\text{C}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{C}$), ($\underline{\text{N}}\text{C}\text{H}_2$) ($\underline{\text{N}}\text{C}\text{H}\text{N}$) ($\underline{\text{N}}\text{C}(\text{NH})\text{N}$), respectivamente. Os

três primeiros picos do grupo propil ligado ao oligômero e os dois seguintes confirmam a organofuncionalização com a molécula do 3-amino-1,2,4-triazol.

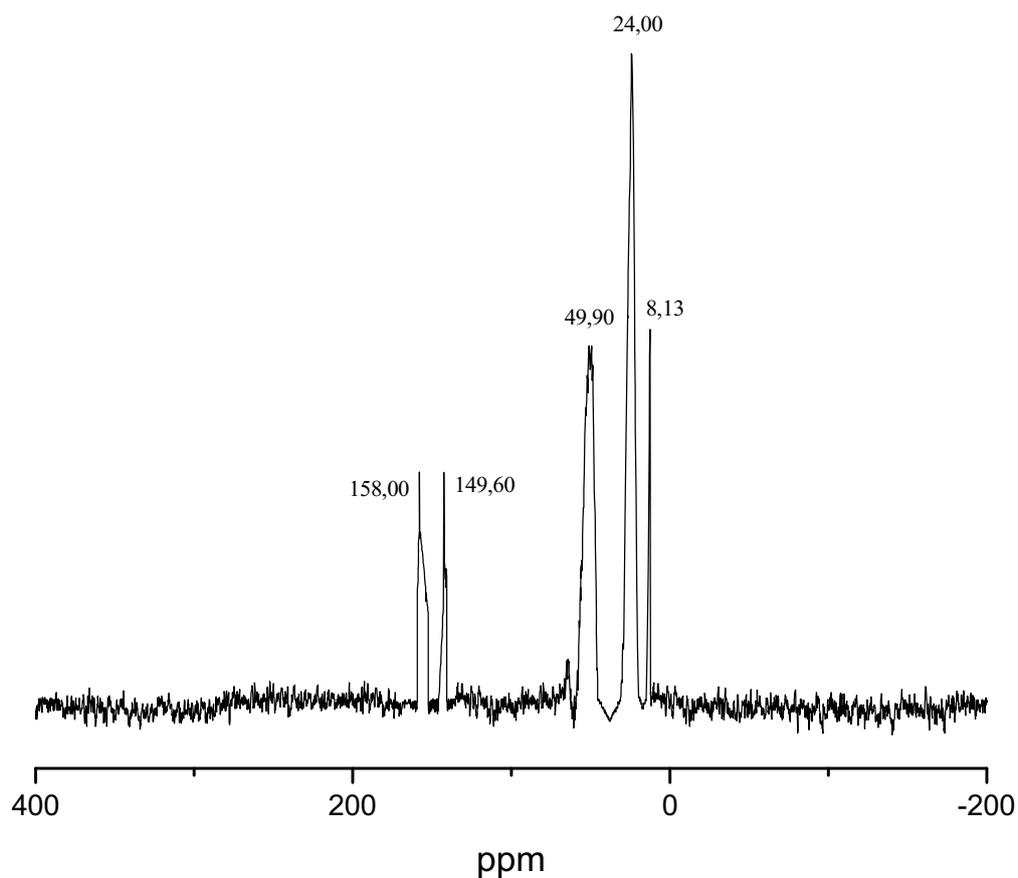


Figura 31 - Espectro de RMN ^{13}C no estado sólido do ATZ-SSQ.

O resultado encontrado para o espectro de RMN ^{29}Si no estado sólido do ATZ-SSQ está ilustrado pela Figura 32. O espectro apresenta apenas um pico em -68,50 ppm correspondente ao silício (OSiCH_2), confirmando assim que a estrutura cúbica do oligômero contendo silício permaneceu intacta após o processo de organofuncionalização, o que também ocorreu para as

sínteses dos outros materiais, devido a isto tornou-se desnecessária a apresentação dos espectros de RMN de ^{29}Si dos outros materiais já que todos apresentaram este mesmo pico.

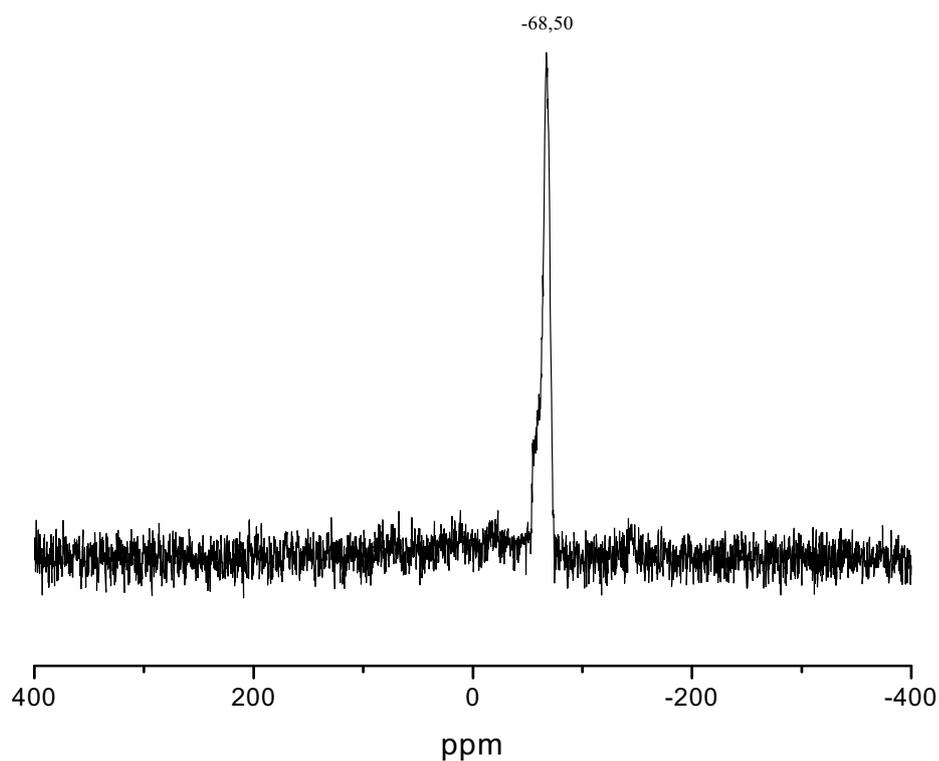


Figura 32 - Espectro de RMN ^{29}Si no estado sólido do ATZ-SSQ.

4.3 – Síntese do octa(2-amino-1,3,4-tiadiazolpropil)silsesquioxano (ATD-SSQ)

Estes e os processos seguintes de organofuncionalização seguem processo descrito acima quanto ao tipo de reação (substituição nucleofílica). O OCS foi colocado a reagir com o

grupo ligante 2-amino-1,3,4-tiadiazol (ATD). A representação esquemática da reação é mostrada na Figura 33.

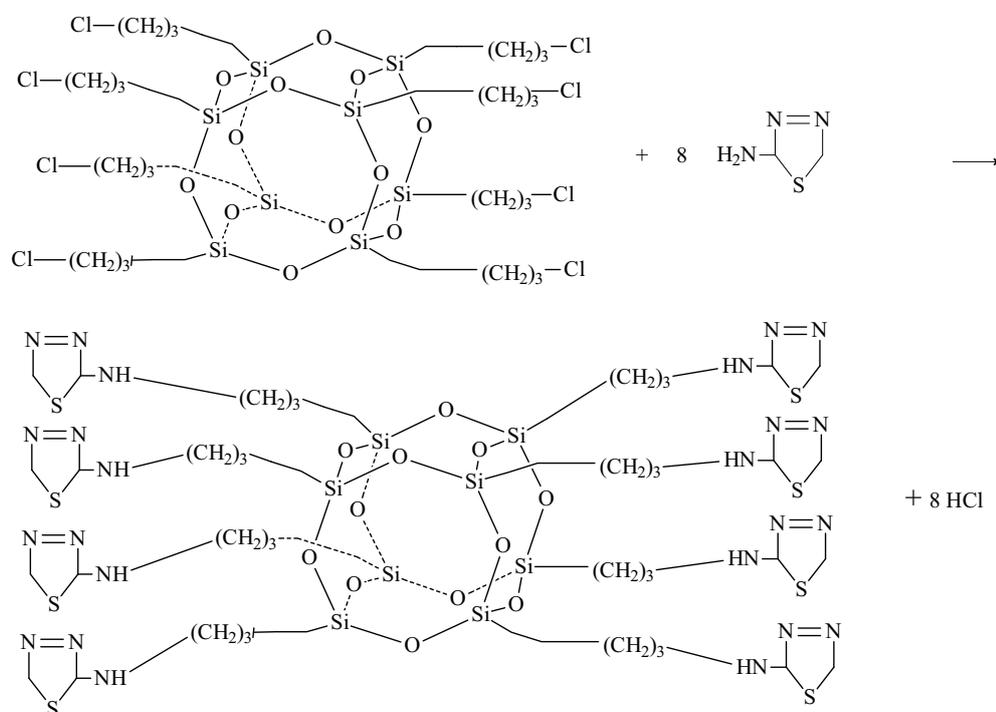


Figura 33 – Representação esquemática da síntese do octa(γ -2-amino-1,3,4-tiadiazolpropil)silsesquioxano (ATD-SSQ).

A reação do OCS com o ATD, ocorre entre o átomo de cloro e o nitrogênio exocíclico, já que este átomo ligado a um átomo de carbono e dois átomos de hidrogênio é mais básico que a dos outros dois átomos de nitrogênio do ciclo.

4.3.1 - Espectros de FTIR 2-amino-1,3,4-tiadiazol (ATD) e do octa(2-amino-1,3,4-tiadiazolpropil)silsesquioxano ATD-SSQ

O espectro de infravermelho obtido para o 2-amino-1,3,4-tiadiazol é ilustrado pela Figura 34. As bandas em aproximadamente 1445 cm^{-1} , 1510 cm^{-1} e 1618 cm^{-1} foram

atribuídas, respectivamente à deformação axial C=N [$\nu(\text{C}=\text{N})$], à deformação angular do N-H [$\delta(\text{N-H})$] e a deformação axial C=N [$\delta(\text{C}=\text{N})$] ^[54,101]. As bandas em aproximadamente 1338 cm^{-1} e 1376 cm^{-1} , foram atribuídas a deformação axial C-H [$\nu(\text{C-H})$]. A banda na região de 1136 cm^{-1} foi atribuída ao estiramento simétrico da ligação C-S [$\nu(\text{C-S})$] do ciclo. Em uma região próxima a 891 cm^{-1} e 1022 cm^{-1} foram atribuídas a deformação axial N-H [$\nu(\text{N-H})$] e a deformação angular N=C-S [$\delta(\text{N=C-S})$] do ciclo, respectivamente. Em uma região próxima a 578 cm^{-1} tem-se a deformação angular C-S-C [$\delta(\text{C-S-C})$].

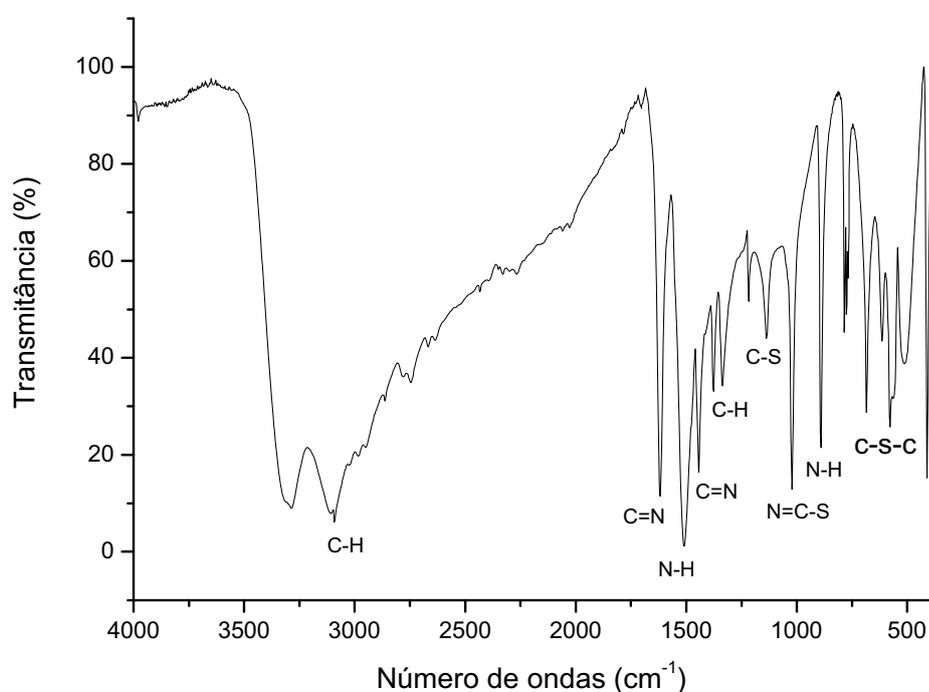


Figura 34 - Espectro de infravermelho obtido para o 2-amino-1,3,4-tiadiazol.

O espectro na região do infravermelho do oligômero poliédrico de silsesquioxano (ATD-SSQ) está representado pela Figura 35. Neste podem ser vistos a banda em aproximadamente 1100 cm^{-1} , correspondente ao estiramento simétrico Si-O-Si [$\nu(\text{Si-O})$], que é típica de um oligosilsesquioxano em forma de gaiola. As bandas em aproximadamente 1506

cm^{-1} , 1595 cm^{-1} e 1635 cm^{-1} podem ser atribuídas a deformação axial do anel C-N [$\nu(\text{C-N})$], deformação angular N-H [$\delta(\text{N-H})$] e deformação axial C=N [$\nu(\text{C=N})$], respectivamente.

Em uma região próxima a 1409 cm^{-1} e 1367 cm^{-1} são atribuídas ao grupo CH_2 [v(propil)]. A banda na região em torno de 1260 cm^{-1} pode ser atribuída a deformação angular N=C-S [$\delta(\text{N=C-S})$].

Em aproximadamente 1028 cm^{-1} está relacionada ao estiramento simétrico do N-H [$\nu(\text{N-H})$].

Nas regiões de 2935 cm^{-1} e uma banda larga na região entre 3650 cm^{-1} e 3580 cm^{-1} podem ser atribuídas a deformação C-H [$\nu(\text{C-H})$] e do grupo O-H [$\nu(\text{O-H})$] devido a água livre.

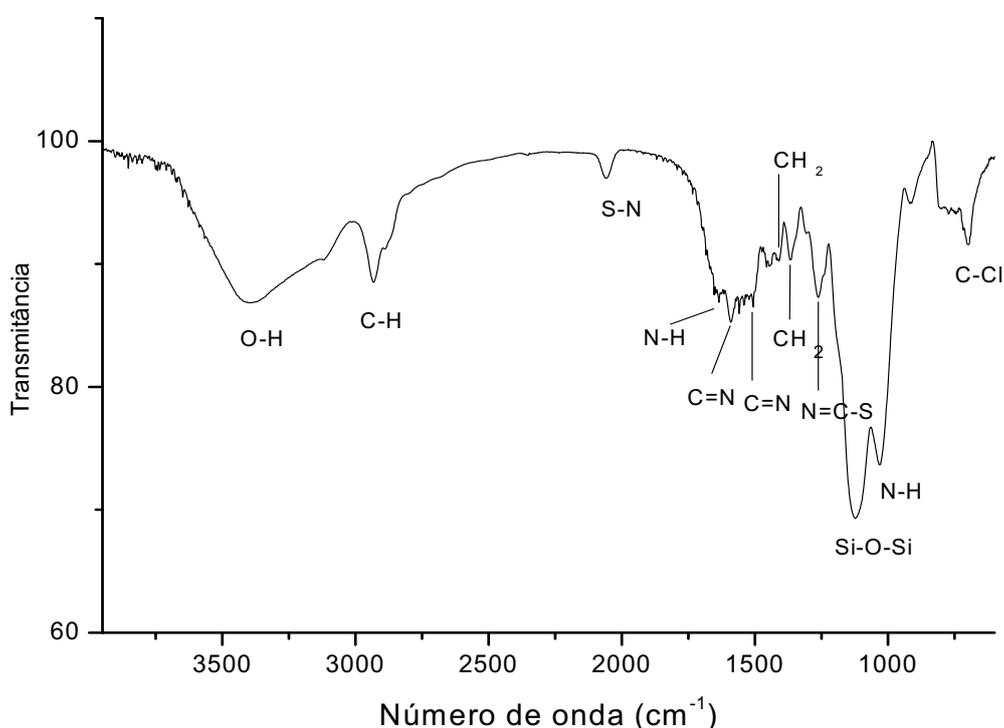


Figura 35 – Espectro de infravermelho do octa(2-amino-1,3,4-tiadiazolpropil)silsesquioxano (ATD-SSQ).

4.3.2 – Ressonância magnética nuclear (RMN) do ATD-SSQ

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ^{13}C no estado sólido provém significativa informação em relação aos diferentes átomos de carbono presentes na estrutura do octa(2-amino-1,3,4-tiadiazolpropil)silsesquioxano (ATD-SSQ). Nesta estrutura estão presentes cinco diferentes átomos de carbono, quanto a estrutura molecular e deslocamentos químicos. Quanto a intensidade dos picos, átomos de ^{13}C desacoplados e que não apresentam seus núcleos ligados a hidrogênios, apresentam menor intensidade, pois apresentam tempos de relaxação mais longos, portanto, picos pouco intensos ^[101].

São observados cinco picos, que são relacionados aos cinco diferentes átomos de carbonos presentes na estrutura do ATD-SSQ. Os três picos em campo mais baixo, δ -10,34 ppm, δ -23,33 ppm e δ -52,03 ppm são relacionados aos três átomos do grupo propil, CH_2Si , CCH_2C , CH_2S - respectivamente. Em um campo mais alto dois picos são observados, um em δ -145,71 ppm e relacionado ao átomo de carbono do grupo quelante heterocíclico S-C=N . O outro pico em δ -160,15 ppm, com menor intensidade que o primeiro, tendo absorvido em um campo mais alto foi atribuído ao átomo de carbono heterocíclico N-C(S)=N , devido ao deslocamento químico causado pelos átomos eletronegativos ligados a este átomo e a menor intensidade explicada pela ausência de hidrogênio ligado diretamente ao seu núcleo (Figura 36).

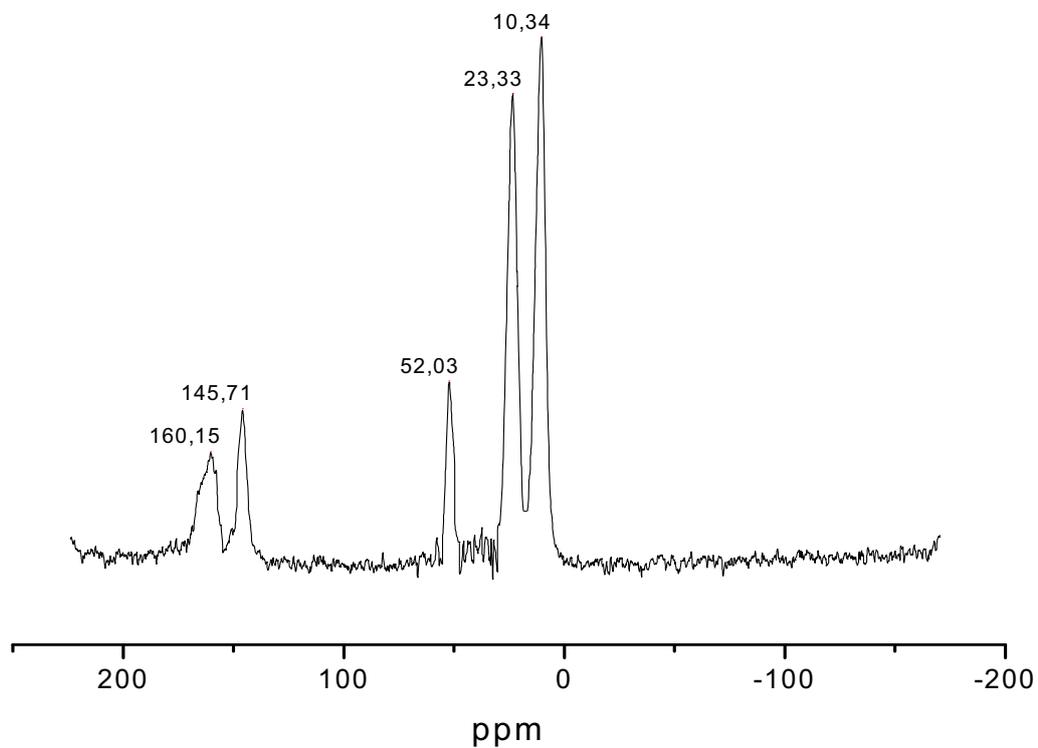


Figura 36 - Espectro de RMN ^{13}C no estado sólido do ATD-SSQ.

4.4 – Síntese do octa(2-mercaptopirimidinapropil)silsesquioxano (2-MCP-SSQ)

A reação entre o OCS e 2-MCP, pode ser representada esquematicamente conforme Figura 37.

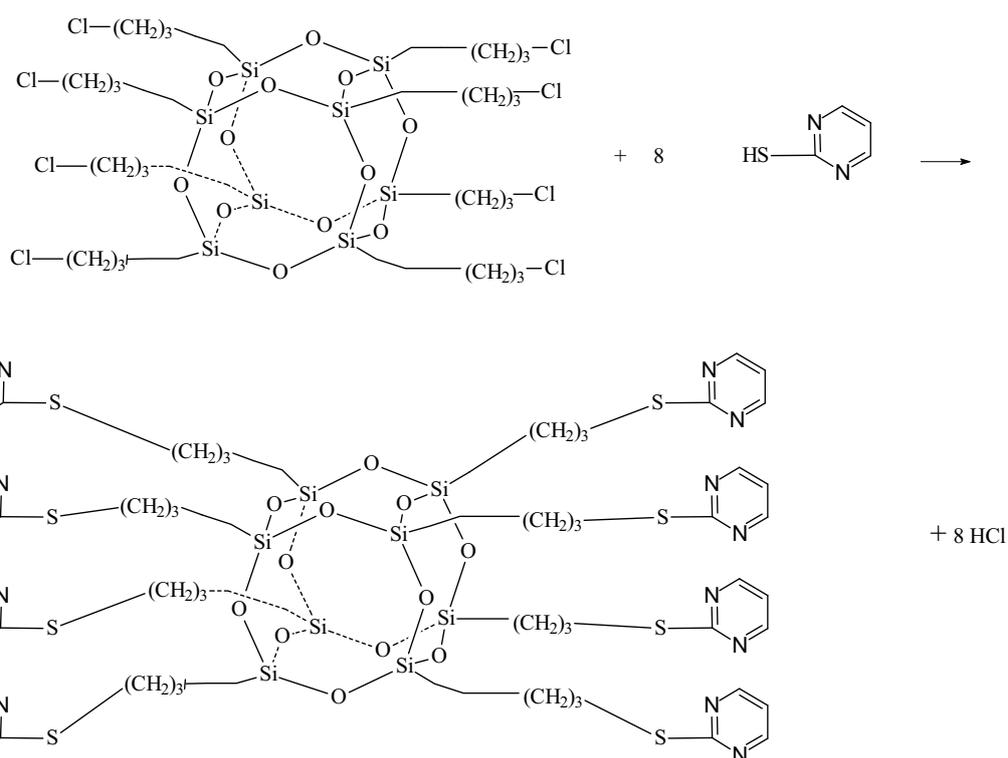


Figura 37 – Representação esquemática da síntese do octa(γ -2-mercaptopyrimidinapropil)silsesquioxano (2-MCP-SSQ).

O átomo de cloro (Cl) ligado covalentemente ao octa(γ -cloropropil)silsesquioxano, representa um centro susceptível ao ataque nucleofílico ^[95] ao átomo de carbono do grupo propil. A ligação da molécula de SSQ com o grupo adsorvente ocorre através do átomo de enxofre exocíclico, conforme descrito em literatura ^[96-98].

No caso dos compostos 2-MCP e 4-MCP, a alquilação ocorre por meio do átomo de enxofre exocíclico, que funciona como átomo doador de elétrons.

4.4.1 - Espectro de FTIR do octa(mercaptopirimidinapropil)silsesquioxano (MCP-SSQ)

Para o espectro de FTIR do octa(2-mercaptopirimidinapropil)silsesquioxano (MCP-SSQ) são observadas sete bandas principais de absorção. As bandas em torno de 525 cm^{-1} e 802 cm^{-1} são relacionadas a deformação axial (C-S) e distorção no plano do anel. Em uma região em torno de 110 cm^{-1} relacionada a ligação (Si-O-Si) relativa ao esqueleto do silsesquioxano. Na região em torno de 1380 cm^{-1} deformações vibracionais (S-C-N) e (N-H) respectivamente.

A deformação axial do anel e ligações (C=C) e (C=N) aparecem em uma região próxima a 1568 cm^{-1} . A deformação axil do grupo propil (CH_2) absorve em uma região em torno de 2923 cm^{-1} (Figura 38).

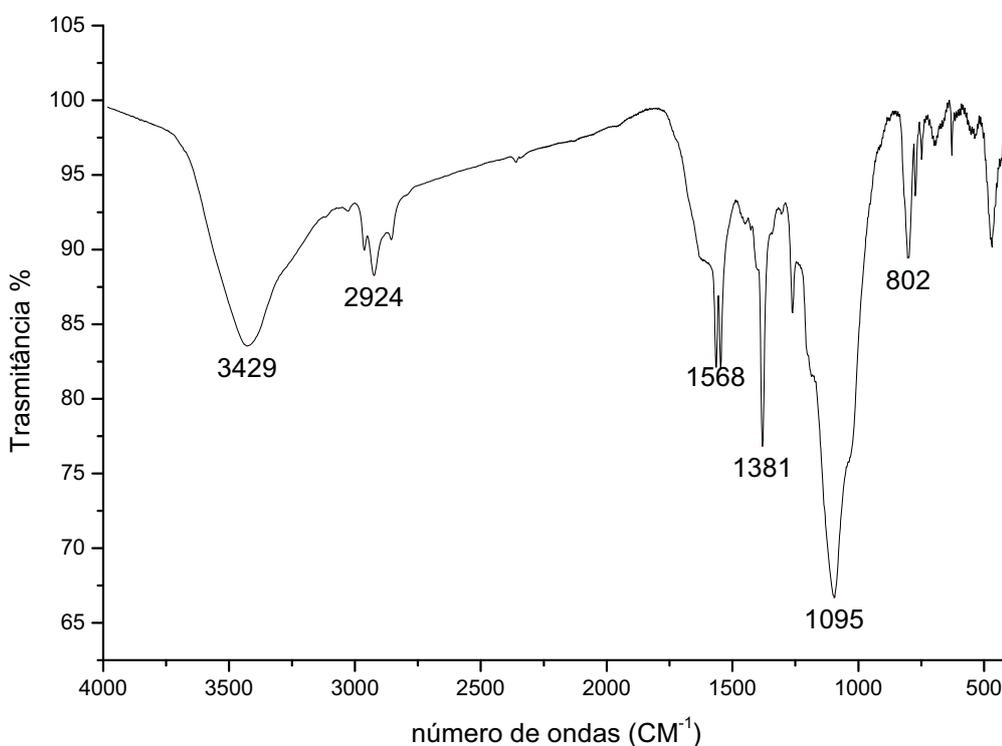


Figura 38 – Espectro de FTIR do octa(2-mercaptopirimidinapropil)silsesquioxano.

4.5 – Síntese do octa(4-amino-2-mercaptopirimidinapropil)silsesquioxano (4-MCP-SSQ)

A síntese do octa(4-amino-2-mercaptopirimidinapropil)silsesquioxano, ocorre com a reação entre o OCS e a molécula de 4-amino-2-mercaptopirimidina e o mecanismo de reação é semelhante ao descrito anteriormente (seção 4.4), podendo ser representada esquematicamente, conforme Figura 39.

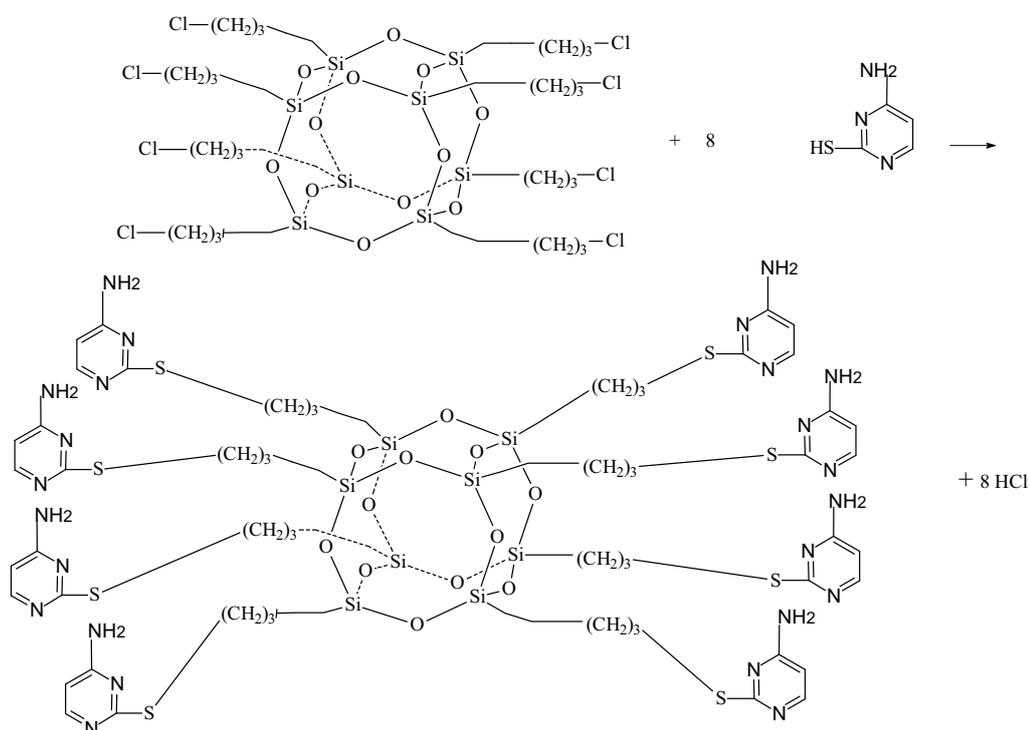


Figura 39 – Representação esquemática da síntese do octa(4-amino-2-mercaptopirimidinapropil)silsesquioxano (4-MCP-SSQ).

4.5.1 - Espectros de FTIR do 4-mercaptopirimidina (4-MCP), octa(4-mercaptopirimidinapropil)silsesquioxano (4-MCP-SSQ)

O espectro de FTIR do octa(4-amino-2-mercaptopirimidinapropil)silsesquioxano (4MCP-SSQ) está ilustrado na Figura 40. Neste pode ser observado banda de absorção em uma região entre 400-500 cm^{-1} relacionado a distorção do anel. Em 696 cm^{-1} , deformação vibracional C-S-C. Em 812 cm^{-1} uma deformação do tipo vibracional (ν -C-H) e angular (C-S-C). Em uma região em torno de 928 cm^{-1} e 1030 cm^{-1} deformação vibracional (ν -C-H).

Demonstrando ainda estar intacta a gaiola do silsesquioxano uma banda em 1120 cm^{-1} , vibracional (ν -Si-O-Si). Em 1250 cm^{-1} banda de absorção relacionada a ligação entre o cubo e o grupo propil (Si-CH₂). A banda em 1340 cm^{-1} relacionada a ligação (S-C-N) deformação angular. Em 1470 cm^{-1} relacionada a deformação angular (C=N-C). Em uma região próxima a 1560 cm^{-1} há uma absorção relacionada as ligações (C-C) e (C=N). As ligações (N-H) e C=C estão absorvendo em bandas em torno de 1580 cm^{-1} e 1640 cm^{-1} respectivamente. Em uma região próxima a 2930 e 3300 cm^{-1} relacionadas a deformações axiais (CH₂) e (NH) respectivamente.

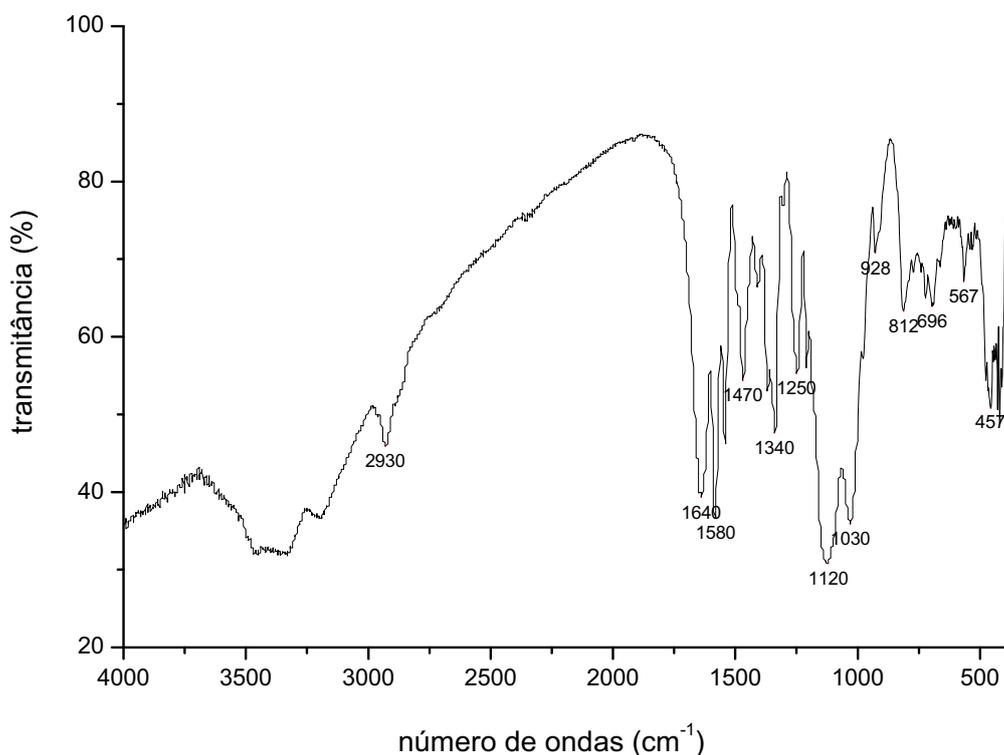


Figura 40 – Espectro de FTIR do octa(4-amino-2-mercaptopyrimidinapropil)silsesquioxano.

4.5.2 – Ressonância magnética nuclear (RMN) do 4-MCP-SSQ

Para o espectro de RMN no estado sólido do octa (4-amino-2-mercaptopyrimidinapropil) silsesquioxano estão observados sete picos, três do grupo propil, responsável pela ligação entre o grupo quelante e o silsesquioxano. Os outros quatro picos em campo mais alto estão relacionados ao grupo 4-amino-2-mercaptopyrimidina (4-MCP), conforme mostrado na Figura 41.

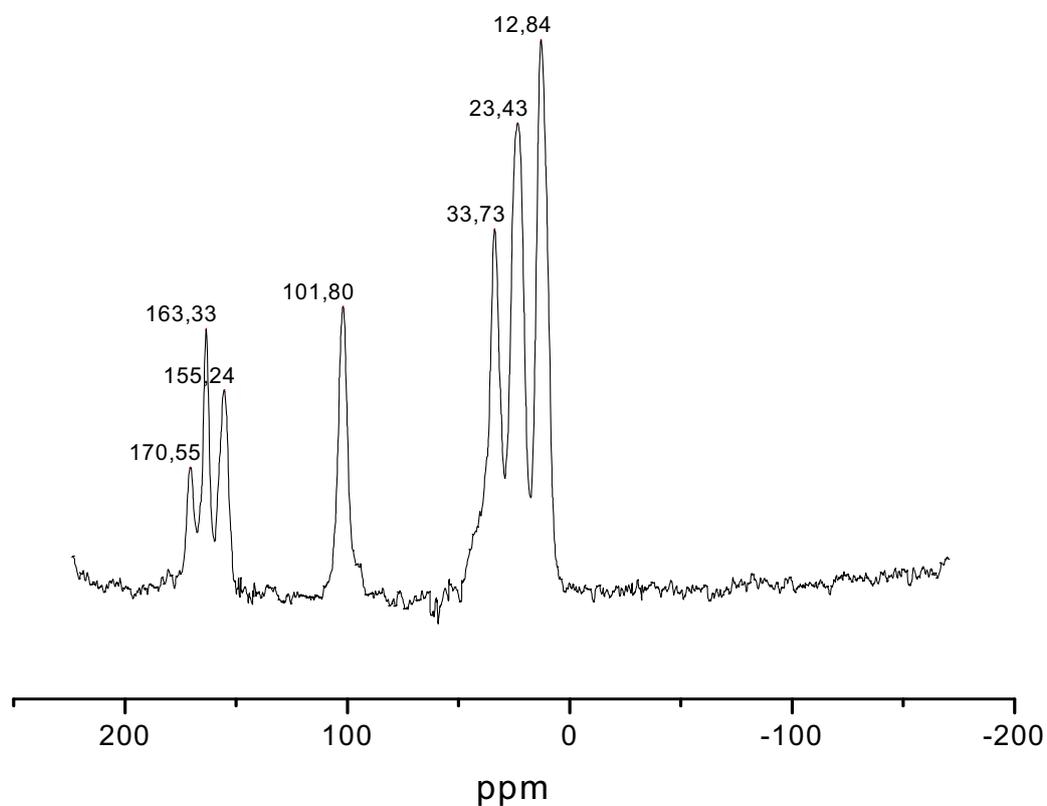


Figura 41 - Espectro de RMN ^{13}C no estado sólido do 4-MCP-SSQ.

Os três picos em δ -12,84 ppm, δ -23,43 ppm e δ -33,73 ppm foram relacionados a CH_2Si , CCH_2C e CH_2S - respectivamente.

Os quatro picos em campo mais alto, em δ -101,83 ppm atribuído a $\text{C}=\text{CH}-\text{C}$, δ -155,24 ppm atribuído a $\text{N}-\text{C}(\text{NH}_2)=\text{C}$, δ -163,33 ppm relacionado a $\text{N}=\text{CH}-\text{C}$ e δ -170,55 ppm atribuídos a $\text{S}-\text{C}(\text{N})=\text{N}$ ^[101].

4.6 – Síntese do octa(tiouréiapropil)silsesquioxano (TIOU-SSQ)

A reação de síntese do octa(tiouréiapropil)silsesquioxano (TIOU-SSQ), esta representada esquematicamente na Figura 42. Esta ocorre por meio de uma substituição nucleofílica do átomo de cloro do grupo propil do silsesquioxano e o nitrogênio do grupo tioamida da tiouréia’.

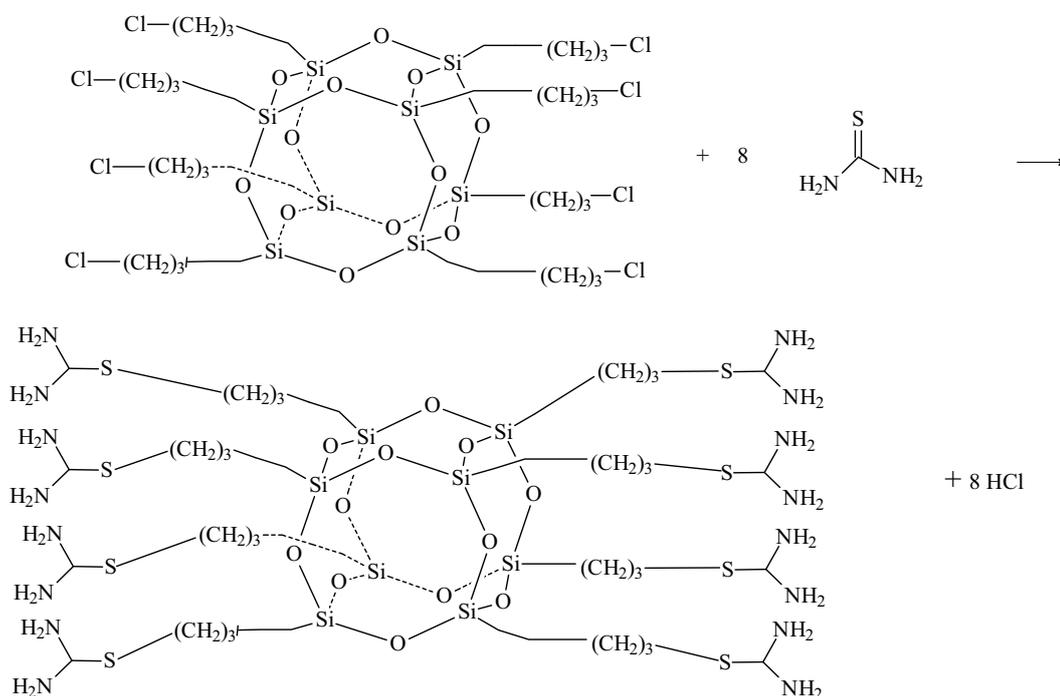


Figura 42 – Representação esquemática da reação de síntese do octa(tiouréiapropil)silsesquioxano (TIOU-SSQ).

4.6.1 - Espectro de FTIR do octa(tiouréiapropil)silsesquioxano (TIOU-SSQ)

O espectro de FTIR do material octa(tiouréiapropil)silsesquioxano (TIOU-SSQ) é mostrado na Figura 43, nele podem ser observados picos em 1110 cm^{-1} referente ao estiramento simétrico Si-O-Si [$\nu_s(\text{Si-O})$]. Em 694 cm^{-1} deformação axial C-H [$\nu(\text{C-H})$] e em 806 cm^{-1} deformação axial N-H [$\nu(\text{N-H})$]. Em uma região próxima a 1250 cm^{-1} , $1440\text{-}1560$

cm^{-1} e 1650 aparecem bandas relacionadas respectivamente as ligações, axial Si-CH₂ [$\nu(\text{Si-CH}_2)$], deformação angular C-S-N [$\delta(\text{C-S-N})$] e deformação axial N-H [$\nu(\text{N-H})$]. A banda em aproximadamente 2955 cm^{-1} pode ser atribuída à deformação axial do C-H [$\nu(\text{C-H})$] conforme mostrado na Figura 43.

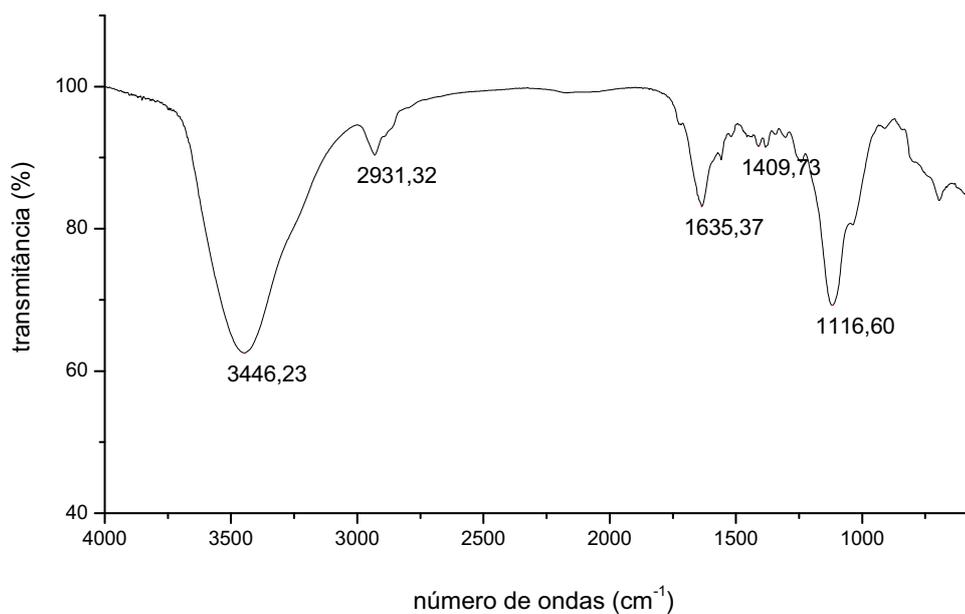


Figura 43 – Espectro de FTIR do octa(tioureíapropil)silsesquioxano (TIOU-SSQ).

4.6.2 – Ressonância magnética nuclear (RMN) do TIOU-SSQ

Para o espectro de RMN no estado sólido do octa (tiouréiapropil)silsesquioxano mostrado na Figura 44.

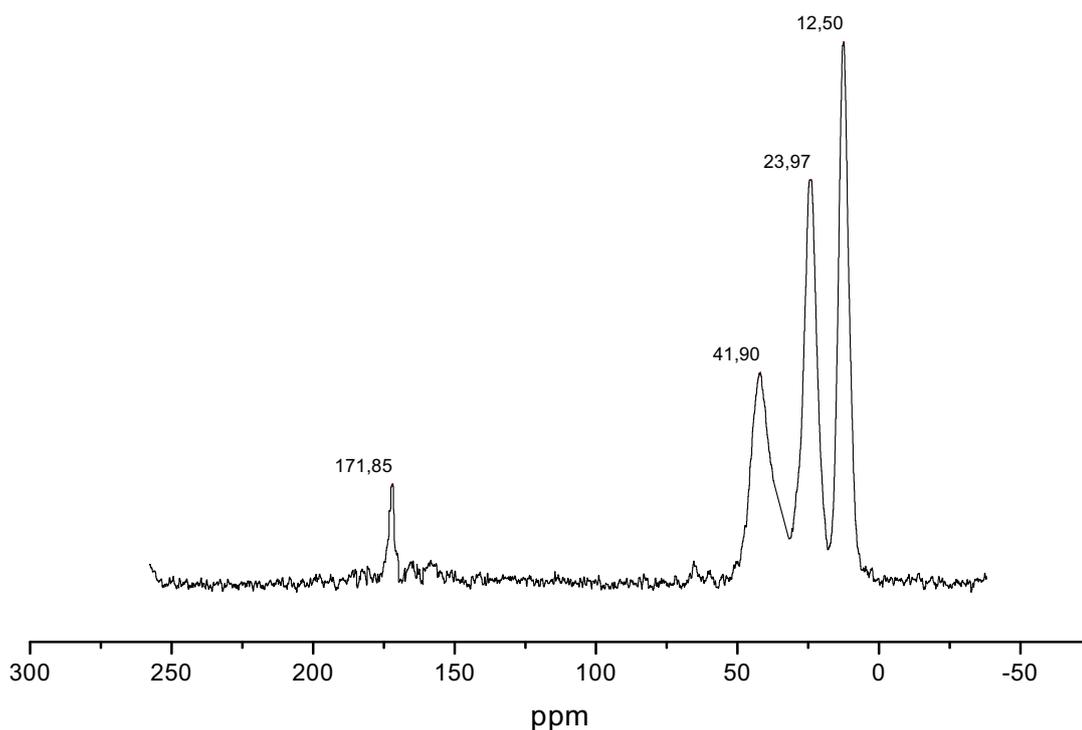


Figura 44 - Espectro de RMN ^{13}C no estado sólido do TIOU-SSQ.

São observados três picos de absorção em δ -12,49 ppm, δ -23,97 ppm e δ -41,90 ppm, relacionados a CH_2Si , CCH_2C e $\text{CH}_2\text{-S-}$ respectivamente. Estes são os três picos característicos do grupo propil.

Em um campo mais alto e de menor intensidade, devido a ligação a átomos eletronegativos e presença de somente um átomo de hidrogênio, o pico de absorção em δ -171,85 ppm, relacionado a $\text{S-CH}(\text{NH}_2)_2$.

4.8 - Adsorção de íons metálicos sobre a superfície dos materiais organofuncionalizados de silsesquioxanos

Os grupos orgânicos 3-amino-1,2,4-triazol, 2-amino-1,3,4-tiadiazol, 4-amino-2-mercaptopirimidina, 2-mercaptopirimidina e tiouréia ligados de forma covalente aos vértices do oligômero poliédrico de silsesquioxano, formam complexos com os íons metálicos Cu(II) e Ni(II) em meios etanólico e aquoso, por meio de coordenação com os átomos de nitrogênio presentes em sua estrutura.

As isotermas de adsorção, que serão apresentadas neste capítulo, foram construídas a partir dos resultados obtidos nos experimentos de adsorção conforme descrito anteriormente (ver seção 3.4), onde:

- N_f representa o número de mols de soluto adsorvido por unidade de massa do adsorvente (mol g^{-1});

- N_c representa a concentração do soluto (cátion metálico) em solução quando se estabelece o equilíbrio de adsorção, ou seja, ao final do processo de adsorção efetuado pelo material organofuncionalizado (mol L^{-1});

- $N_f^{máx}$ é a quantidade máxima de mols de íons metálicos adsorvidos ou a capacidade específica de adsorção,^[45] ou seja:

$$N_f^{máx} = \left| N_f \right|_{c \rightarrow \infty} \quad (1)$$

Os valores de N_f e N_c utilizados na construção das isotermas de adsorção dos cátions Cu(II) e Ni(II), em meio etanólico e aquoso, estão apresentados nas Tabelas 8 a 11.

Estes valores são obtidos a partir das seguintes equações^[45-48]:

$$N_f = \frac{(N_a - N_s)}{W} = \sum_m \frac{\{(R - SSQ)_m (MX_z)\}}{W} \quad (2)$$

Onde,

- N_a é o número de mols do íon metálico adicionado antes do equilíbrio.
- N_s é o número de mols do íon metálico em solução não adsorvido após o equilíbrio.
- W é a massa do silsesquioxano^[110].
- $\sum_m \{(R - SSQ)_m MX_z\}$ é a somatória do número de mol de metal adsorvido, estendida a

todas as espécies complexas formadas sobre os materiais. Nesta R representa os grupo adsorvente atachado covalentemente ao SSQ.

- $R - SSQ$ representa o oligômero de silsesquioxano (SSQ) organofuncionalizado com os grupos quelantes.

Os valores de N_f e N_c , mostrados nas Tabelas 8 a 11, foram utilizados na construção das isotermas de adsorção, sendo N_f em função de N_c , apresentadas nas Figuras 45 a 63. É possível constatar, para o SSQ organofuncionalizado, a influência do solvente nos processos de adsorção. Em soluções aquosas a adsorção dos íons metálicos, em geral, é consideravelmente menor do que a observada em soluções em meio etanólico. Este fato deve-se a polaridade maior da água em relação ao etanol, podendo assim solvatar mais facilmente os grupos funcionais na superfície e ainda podendo competir com os íons metálicos pelos sítios de adsorção^[23, 45-49, 105, 111].

O efeito da solvatação pode ser explicado através da constante dielétrica e polaridade do solvente ($\kappa_{\text{solv.}}$). Com uma menor constante dielétrica o etanol é menos polar e deve ser menos solvatante que a água, sendo assim seria provável que este interaja mais fracamente com as superfícies de ambos os materiais e seus grupos polares. Como consequência, o meio etanólico permite uma interação maior dos íons metálicos com o ligante imobilizado na

superfície. Por outro lado, o solvente com constante dielétrica maior, a água, solvata melhor os íons metálicos em solução, fazendo com que ocorra uma diminuição no grau de adsorção, ou seja, na formação dos complexos. Na Tabela 7, consta os valores da constante dielétrica para alguns solventes.

Tabela 7 - Valores da constante dielétrica para alguns solventes.

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) afetam a capacidade de adsorção deste íon metálico sobre os materiais organofuncionalizados R-SSQ. Em trabalho anterior foi descrito um estudo semelhante com o ATZ-SILICA GEL^[112].

Os sais de cloreto adsorveram mais comparados aos sais de brometo, e este efeito foi mais intenso no caso da adsorção de íons Cu(II). Este fenômeno, parece estar ocorrendo devido a diferença de eletronegatividade entre os contra-íons, observada pela diferença de raio iônico entre os dois halogênios, sendo o raio do íon Cl⁻ (1,81 Å) e do íon Br⁻ (1,96 Å). Tendo em vista o menor raio iônico do ânion cloreto, a atração pelo elétron de valência é maior que a do íon brometo, portanto o íon cloreto é mais eletronegativo e menos polarizável do que o brometo, este fator parece estar facilitando a interação do íon metálico com as bases orgânicas na superfície do adsorvente.

Tabela 8 – Resultados obtidos de adsorção de em meios aquoso e etanólico do Octa(2-amino-1,3,4-thiadiazol-propil)silsesquioxano.

Material : Octa(2-amino-1,3,4-thiadiazol-propil)silsesquioxano				
metal	Meio aquoso		Meio alcoólico	
	<i>Nf (mmol.g⁻¹)</i>	<i>Nc . 10⁶ (mmol.L⁻¹)</i>	<i>Nf (mmol.g⁻¹)</i>	<i>Nc . 10⁶ (mmol.L⁻¹)</i>
CuBr ₂	0,253	1,247	0,171	0,156
	0,506	2,328	0,342	0,315
	0,759	3,480	0,513	0,873
	1,011	4,700	0,684	1,783
	1,264	5,820	0,855	3,752
	1,517	7,168	1,026	3,605
	1,770	8,206	1,368	5,508
	2,023	9,293	1,710	5,633
CuCl ₂	0,252	1,129	0,209	0,000
	0,503	2,279	0,417	0,000
	0,755	3,439	0,626	0,000
	1,006	4,630	0,834	0,000
	1,258	5,678	1,043	0,000
	1,509	6,910	1,251	0,636
	1,761	8,183	1,460	1,225
	2,013	9,399	1,668	1,662
NiCl ₂	0,241	1,143	0,213	0,830
	0,482	2,378	0,425	1,818
	0,723	3,463	0,638	1,483
	0,964	4,588	0,851	1,048
	1,205	5,794	1,064	1,127
	1,446	6,897	1,277	1,198
	1,928	9,202	1,703	1,745
	2,410	11,499	2,128	3,078

Tabela 9 – Resultados obtidos de adsorção de em meios aquoso e etanólico do Octa(3-amino-1,2,4-triazol-propil)silsesquioxano.

Material : Octa(3-amino-1,2,4-triazol-propil)silsesquioxano				
metal	Meio aquoso		Meio alcoólico	
	<i>Nf (mmol.g⁻¹)</i>	<i>Nc . 10⁶ (mmol.L⁻¹)</i>	<i>Nf (mmol.g⁻¹)</i>	<i>Nc . 10⁶ (mmol.L⁻¹)</i>
CuBr ₂	0,249	1,057	0,212	0,562
	0,498	2,307	0,423	1,843
	0,747	3,410	0,635	2,845
	0,996	4,603	0,846	3,866
	1,245	5,793	1,058	4,978
	1,494	6,845	1,269	6,127
	1,992	9,158	1,692	8,394
	2,489	11,563	2,115	10,627
CuCl ₂	0,233	0,832	0,225	0,788
	0,465	1,868	0,449	1,917
	0,698	2,453	0,674	3,047
	0,930	3,502	0,898	4,189
	1,163	4,406	1,123	5,183
	1,395	5,571	1,347	6,447
	1,860	7,883	1,796	8,576
	2,325	9,973	2,245	10,649
NiCl ₂	0,237	1,080	0,230	1,125
	0,474	2,258	0,459	2,258
	0,711	3,398	0,689	3,221
	0,948	4,588	0,918	4,435
	1,185	5,728	1,148	5,490
	1,422	6,932	1,378	6,592
	1,897	9,004	1,837	8,724
	2,371	11,242	2,296	10,307

Tabela 10 – Resultados obtidos de adsorção de em meios aquoso e etanólico do Octa(4-amino-2-mercaptopirimidina-propil)silsesquioxano.

Material : Octa(4-amino-2-mercaptopirimidina-propil)silsesquioxano				
metal	Meio aquoso		Meio alcoólico	
	<i>Nf (mmol.g⁻¹)</i>	<i>Nc . 10⁶ (mmol.L⁻¹)</i>	<i>Nf (mmol.g⁻¹)</i>	<i>Nc . 10⁶ (mmol.L⁻¹)</i>
CuBr ₂	0,219	0,738	0,302	1,000
	0,438	2,000	0,605	2,300
	0,657	2,630	0,907	3,500
	0,875	3,798	1,209	4,900
	1,094	4,843	1,511	6,400
	1,313	5,958	1,814	7,500
	1,751	8,158	2,418	10,300
	2,188	10,653	3,023	13,100
CuCl ₂	0,253	1,161	0,233	0,832
	0,505	2,418	0,465	1,868
	0,758	3,562	0,698	2,453
	1,010	4,784	0,930	3,502
	1,263	5,958	1,163	4,406
	1,515	7,274	1,395	5,571
	2,020	8,448	1,860	7,883
	2,526	9,319	2,325	9,973
NiCl ₂	0,246	0,943	0,213	0,422
	0,492	2,004	0,425	1,188
	0,737	3,098	0,638	2,158
	0,983	4,256	0,851	3,109
	1,0229	5,011	1,063	4,158
	1,475	6,325	1,276	5,138
	1,966	8,446	1,701	7,147
	2,458	10,617	2,126	9,010

Tabela 11 – Resultados obtidos de adsorção de em meios aquoso e etanólico do Octa(tiouréia-propil)silsesquioxano.

Material : Octa(tiouréia-propil)silsesquioxano				
metal	Meio aquoso		Meio alcoólico	
	<i>Nf (mmol.g⁻¹)</i>	<i>Nc . 10⁶ (mmol.L⁻¹)</i>	<i>Nf (mmol.g⁻¹)</i>	<i>Nc . 10⁶ (mmol.L⁻¹)</i>
CuBr ₂	0,251	1,186	0,213	0,422
	0,502	2,355	0,425	1,188
	0,753	3,473	0,638	2,158
	1,003	4,693	0,851	3,109
	1,254	5,801	1,063	4,158
	1,505	6,940	1,276	5,138
	2,007	9,343	1,701	7,147
	2,508	11,690	2,126	9,010
CuCl ₂	0,248	1,112	0,247	0,407
	0,496	2,219	0,495	1,236
	0,744	3,503	0,742	2,086
	0,993	4,703	0,989	4,109
	1,241	5,808	1,237	4,894
	1,489	6,993	1,484	6,028
	1,985	9,521	1,979	8,100
	2,482	11,833	2,474	9,819
NiCl ₂	0,245	1,173	0,387	0,512
	0,490	2,359	0,773	2,124
	0,735	3,468	1,160	4,335
	0,980	4,0697	1,547	4,895
	1,225	5,836	1,933	5,794
	1,470	6,973	2,320	6,633
	1,960	9,395	3,094	8,206
	2,450	11,733	3,868	9,171

A seguir são mostrados as isotermas de adsorção para os vários materiais organofuncionalizados e alguns metais em meios aquoso e etanólico.

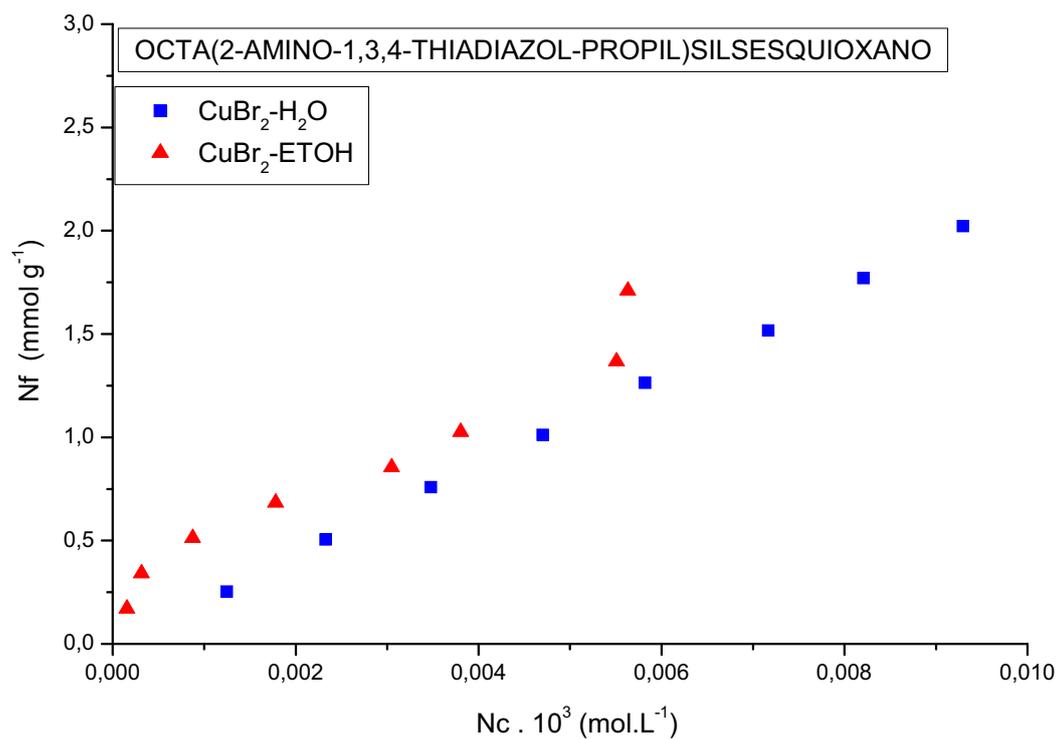


Figura 45 – Isoterma de adsorção de CuBr₂, em soluções aquosa e etanólica a 25° C, pelo Octa(2-amino-1,3,4-tiadiazol-propil)silsesquioxano.

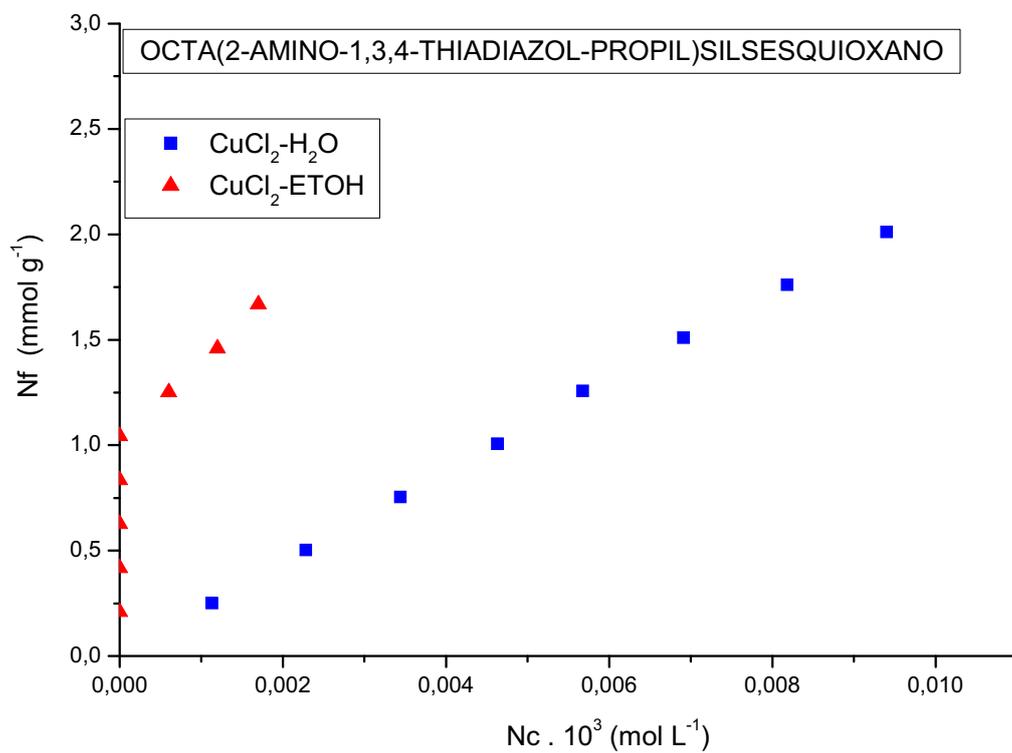


Figura 46 - Isoterma de adsorção de CuCl₂, em soluções aquosa e etanólica a 25° C, pelo Octa(2-amino-1,3,4-tiadiazol-propil)silsesquioxano.

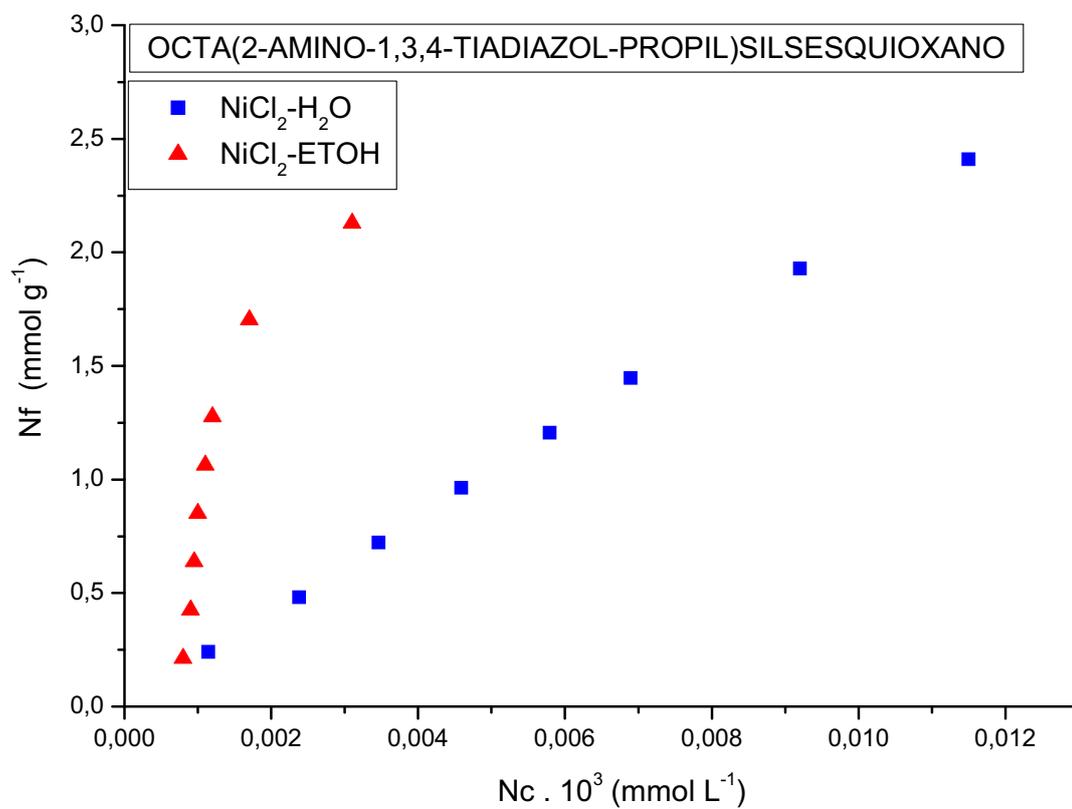


Figura 47 - Isotherma de adsorção de NiCl₂, em soluções aquosa e etanólica a 25° C, pelo Octa(2-amino-1,3,4-tiadiazol-propil)silsesquioxano.

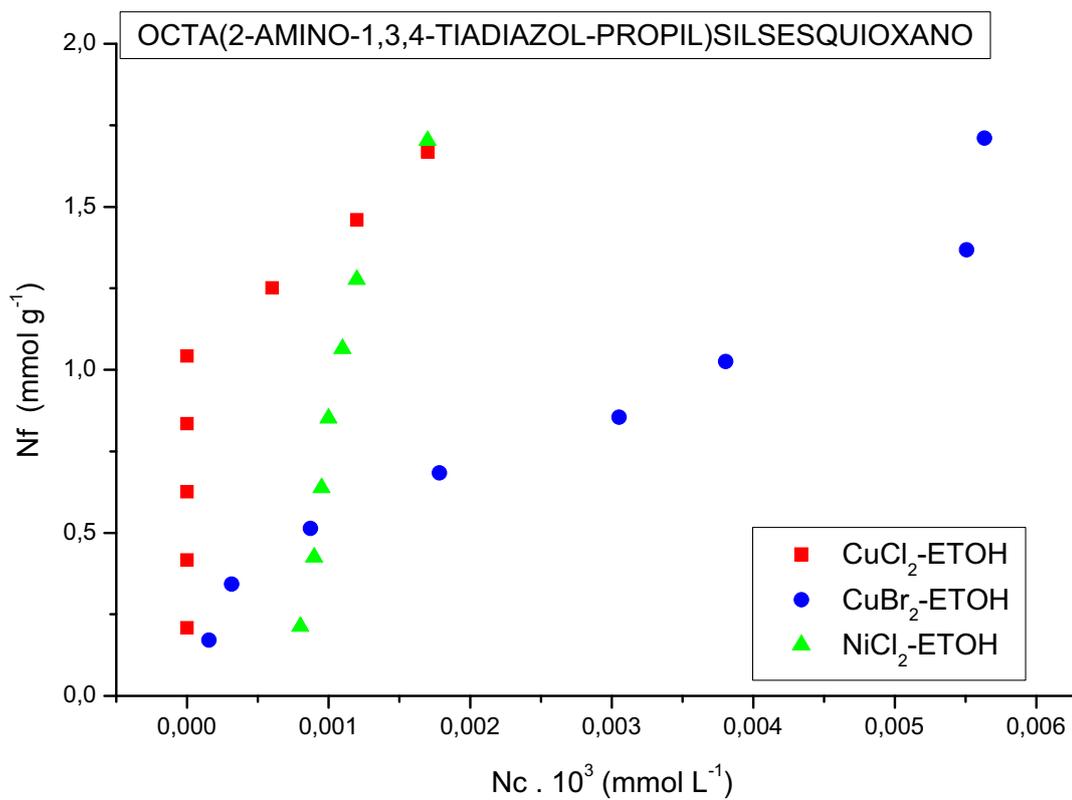


Figura 48 - Isotherma de adsorção de CuCl₂, CuBr₂ e NiCl₂ em solução etanólica a 25° C, pelo Octa(2-amino-1,3,4-tiadiazol-propil)silsesquioxano.

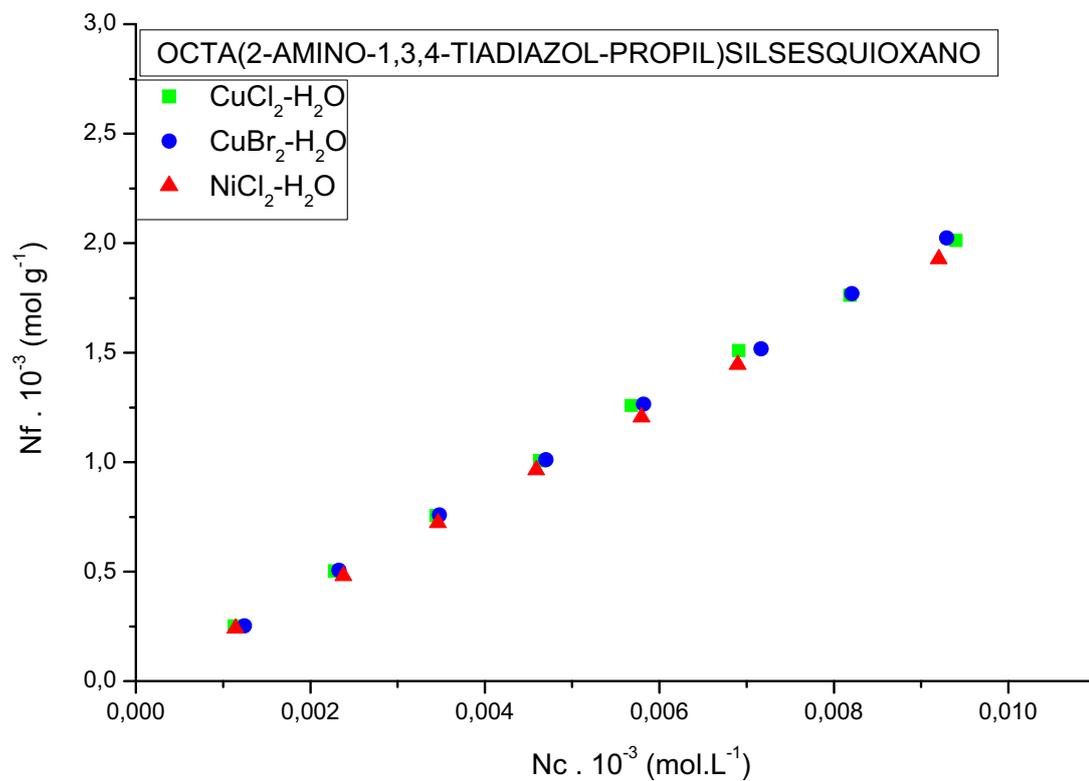


Figura 49 - Isotherma de adsorção de CuCl_2 , CuBr_2 e NiCl_2 em solução aquosa a 25°C , pelo Octa(2-amino-1,3,4-tiadiazol-propil)silsesquioxano.

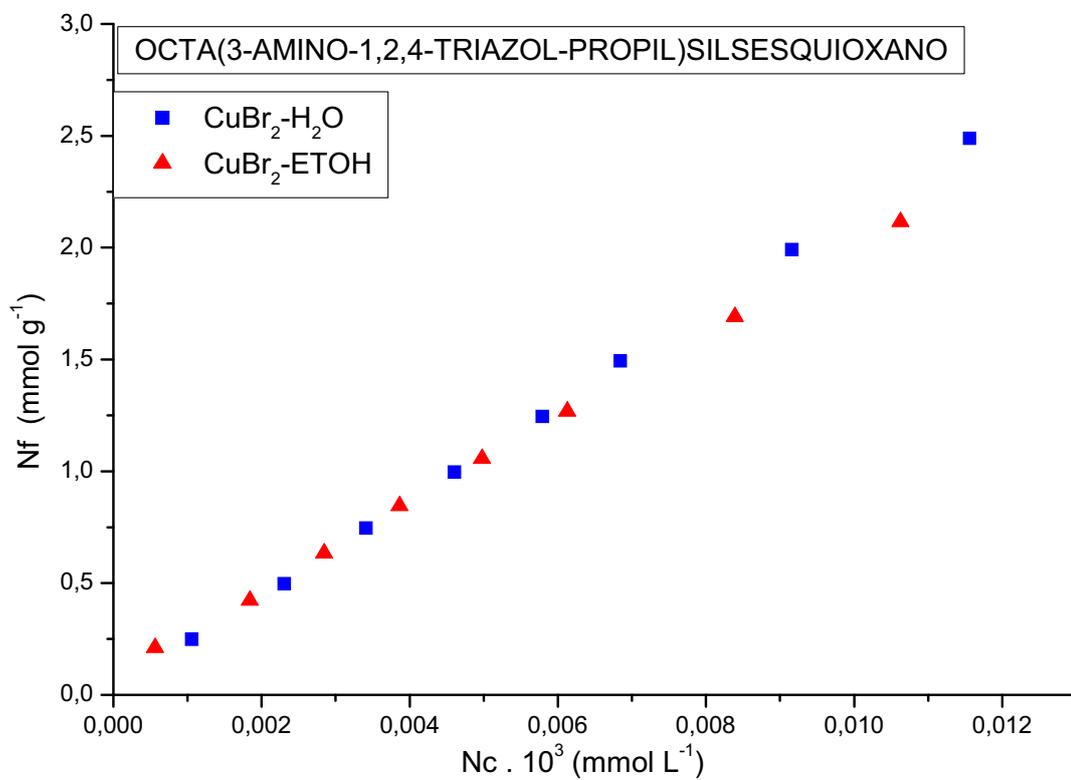


Figura 50 - Isotherma de adsorção de CuBr₂, em soluções aquosa e etanólica a 25° C, pelo Octa(3-amino-1,2,4-triazol-propil)silsesquioxano.

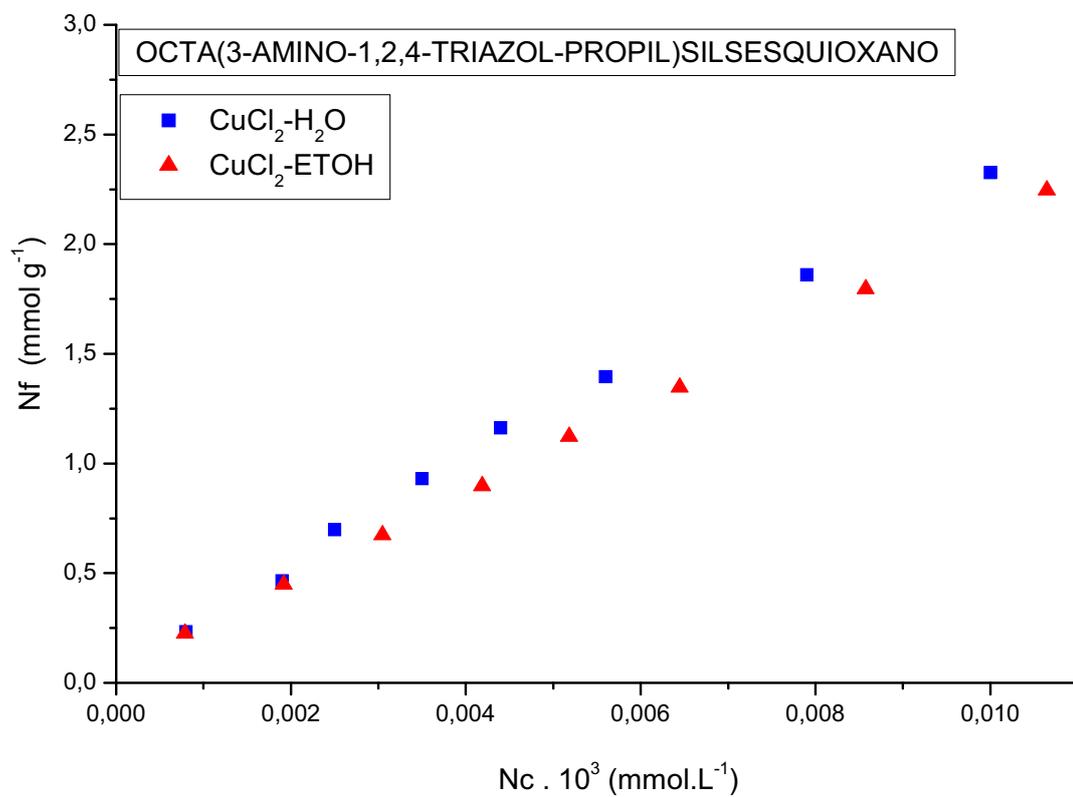


Figura 51 - Isotherma de adsorção de CuCl₂, em soluções aquosa e etanólica 25° C, pelo Octa(3-amino-1,2,4-triazol-propil)silsesquioxano.

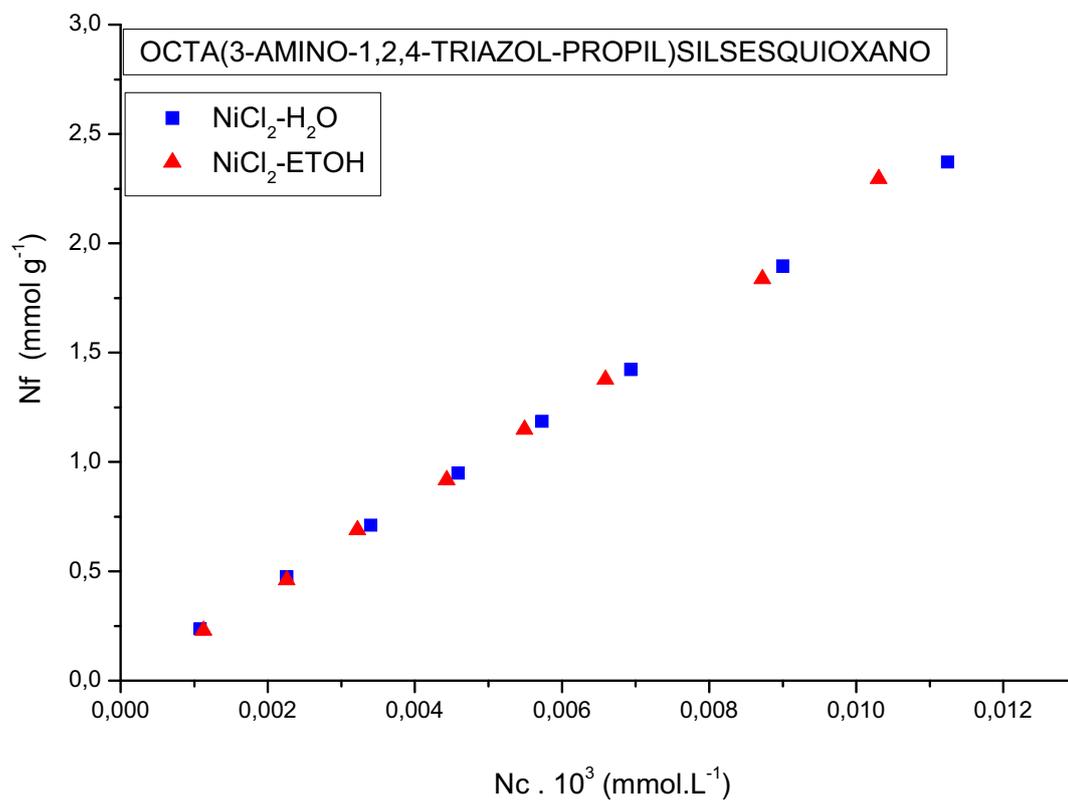


Figura 52 - Isotherma de adsorção de NiCl₂, em soluções aquosa e etanólica a 25° C, pelo Octa(3-amino-1,2,4-triazol-propil)silsesquioxano.

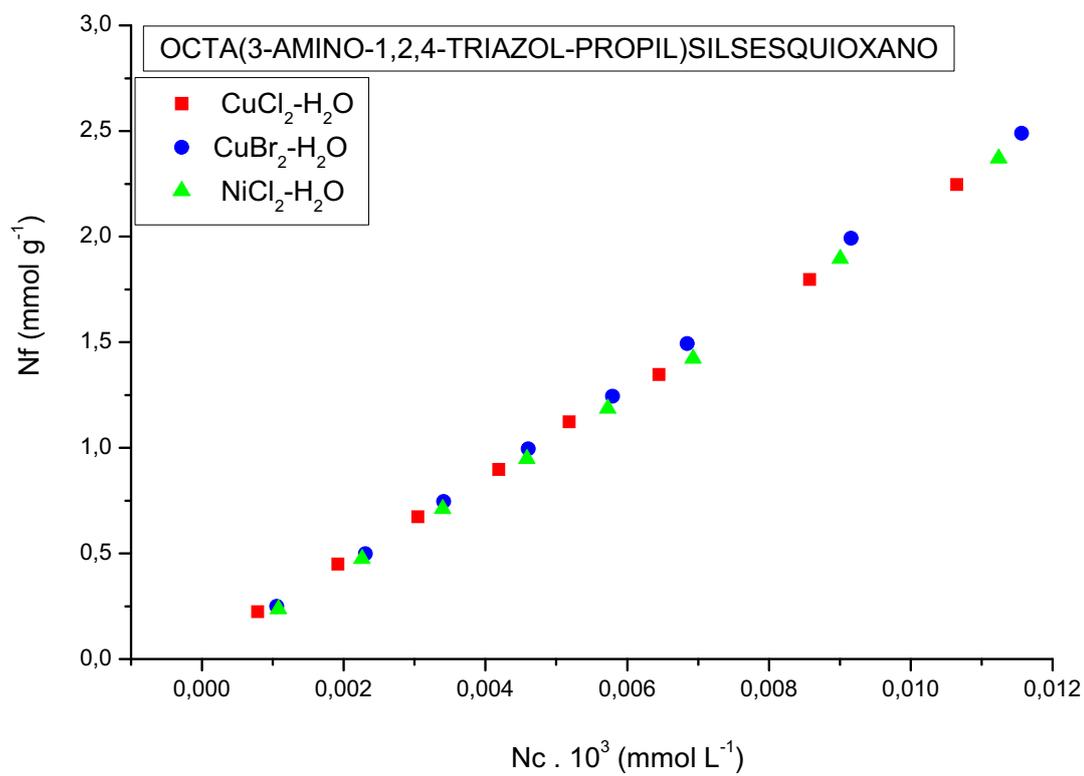


Figura 53 - Isoterma de adsorção de CuBr₂, CuCl₂ e NiCl₂, em solução aquosa a 25° C, pelo Octa(3-amino-1,2,4-triazol-propil)silsesquioxano.

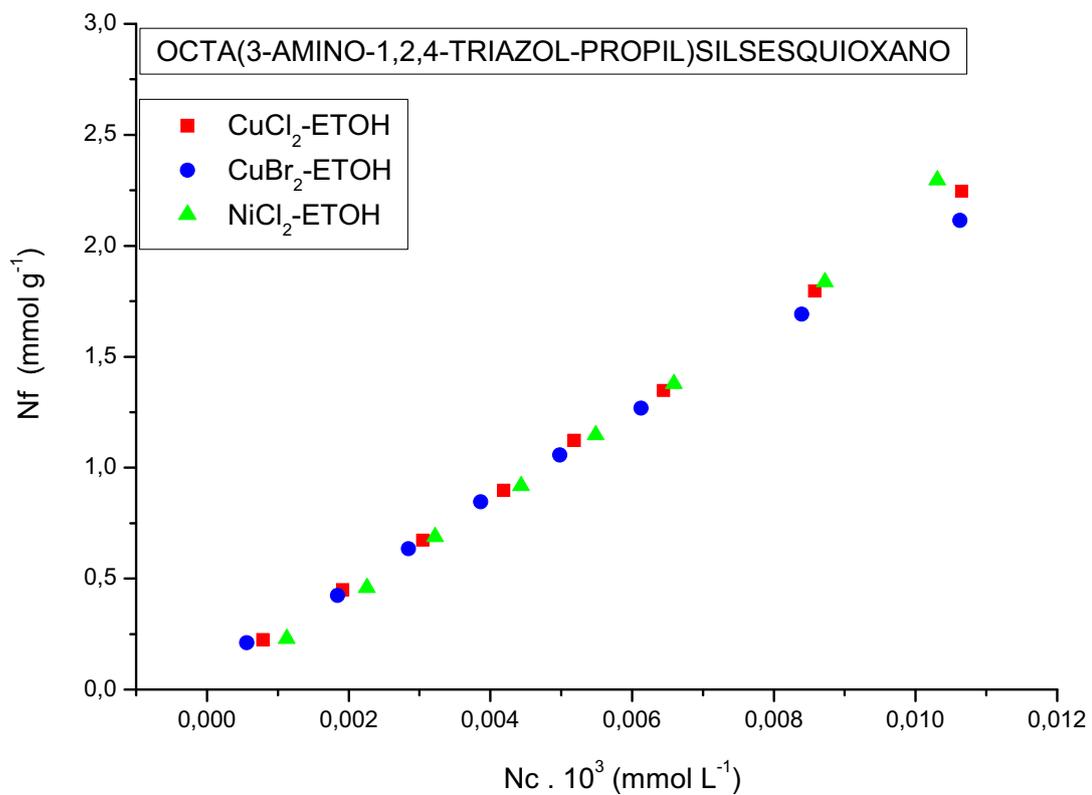


Figura 54 - Isotherma de adsorção de CuBr₂, CuCl₂ e NiCl₂, em solução etanólica a 25° C, pelo Octa(3-amino-1,2,4-triazol-propil)silsesquioxano.

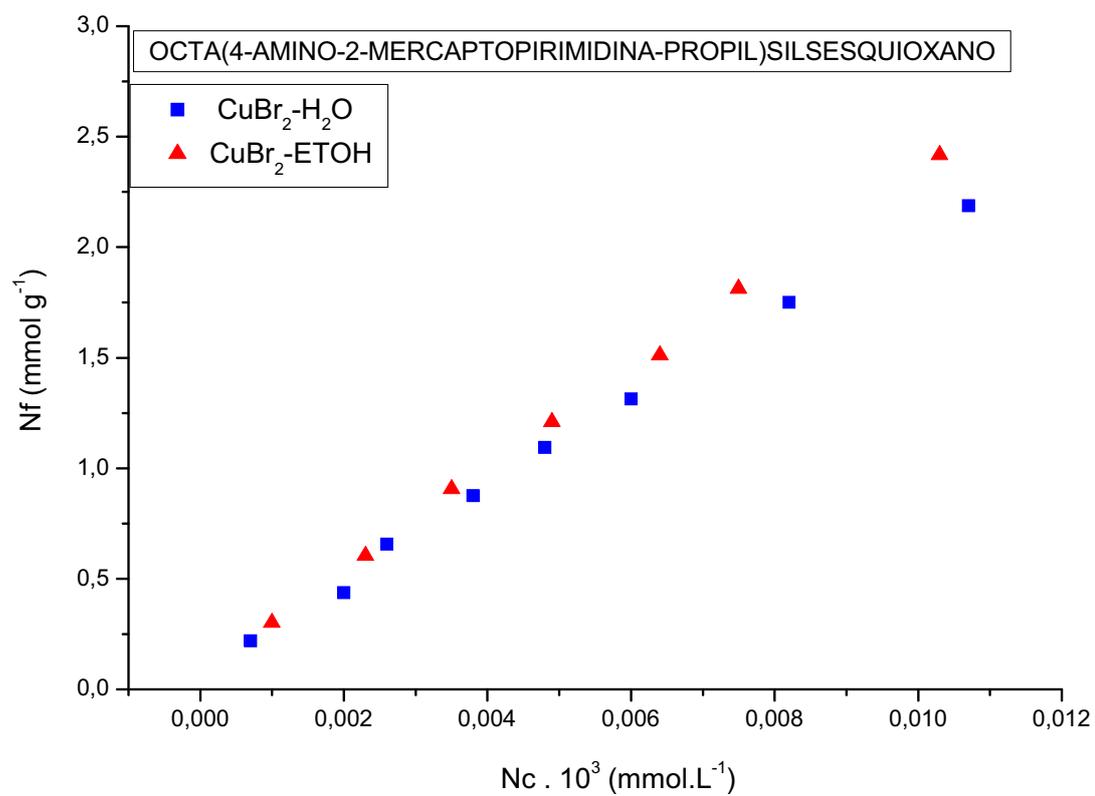


Figura 55 - Isotherma de adsorção de CuBr₂, em soluções aquosa e etanólica a 25° C, pelo Octa(4-amino-2-mercaptopirimidina-propil)silsesquioxano.

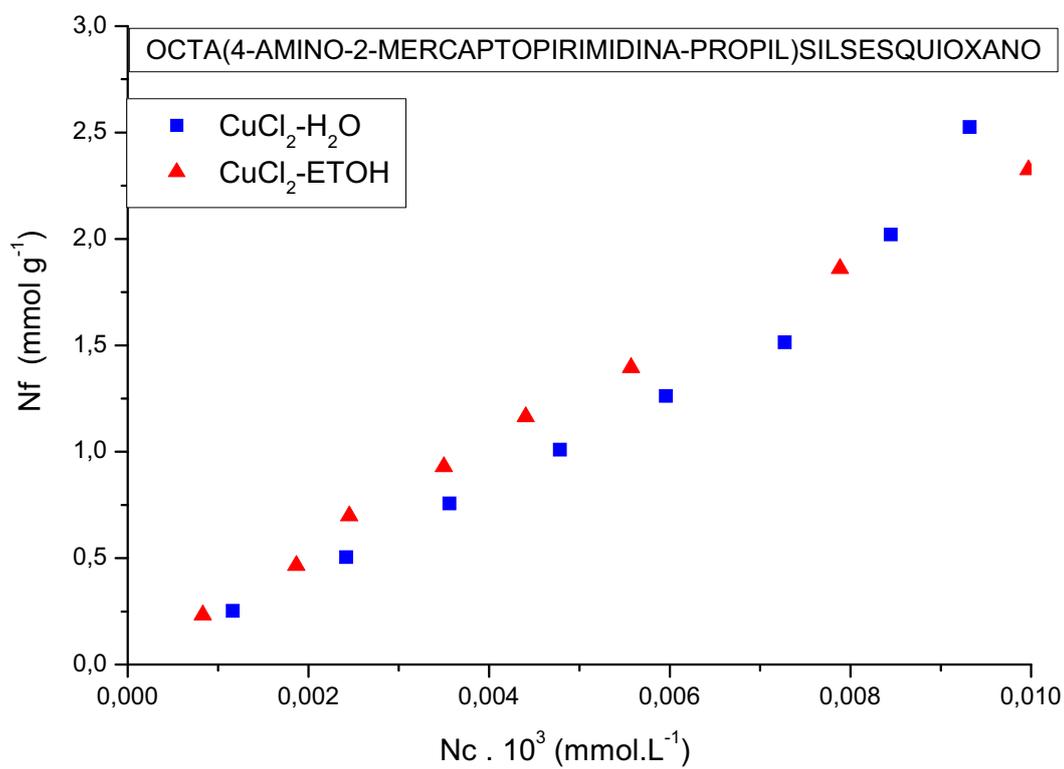


Figura 56 - Isotherma de adsorção de CuCl_2 , em soluções aquosa e etanólica a 25° C, pelo Octa(4-amino-2-mercaptopyrimidina-propil)silsesquioxano.

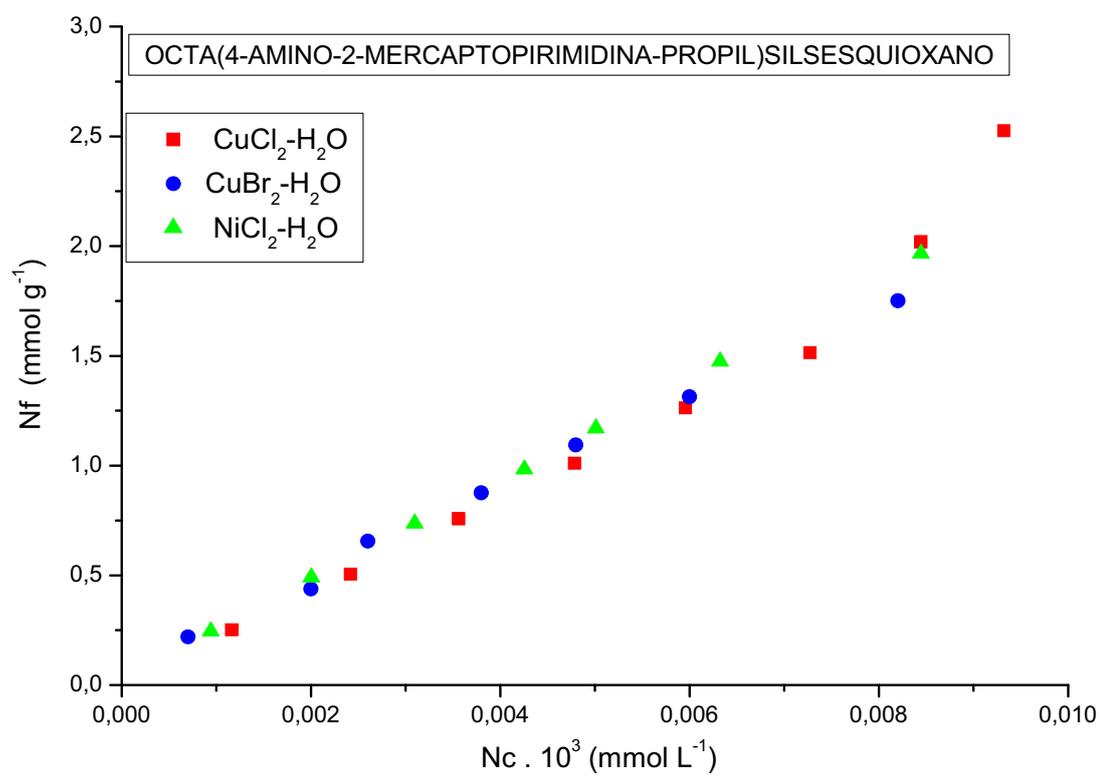


Figura 57 - Isotherma de adsorção de CuBr₂, CuCl₂ e NiCl₂, em solução aquosa a 25° C, pelo Octa(4-amino-2-mercaptopyrimidina-propil)silsesquioxano.

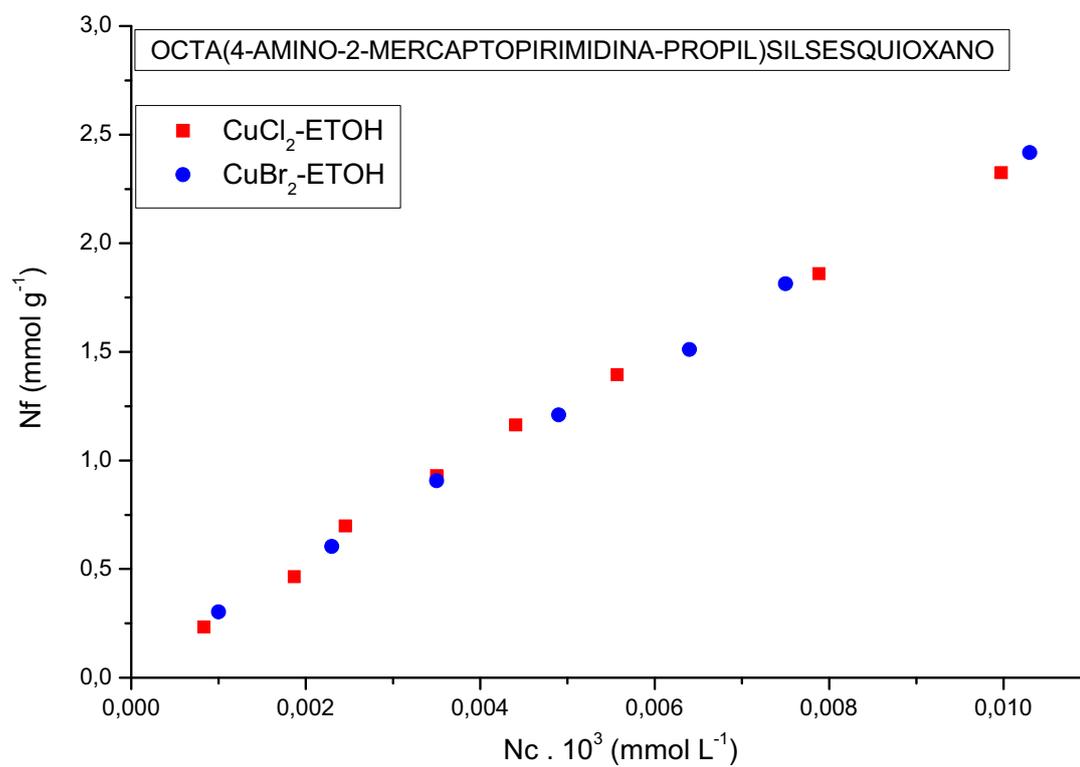


Figura 58 - Isotherma de adsorção de CuBr₂ e CuCl₂, em solução aquosa a 25° C, pelo Octa(4-amino-2-mercaptopyrimidina-propil)silsesquioxano.

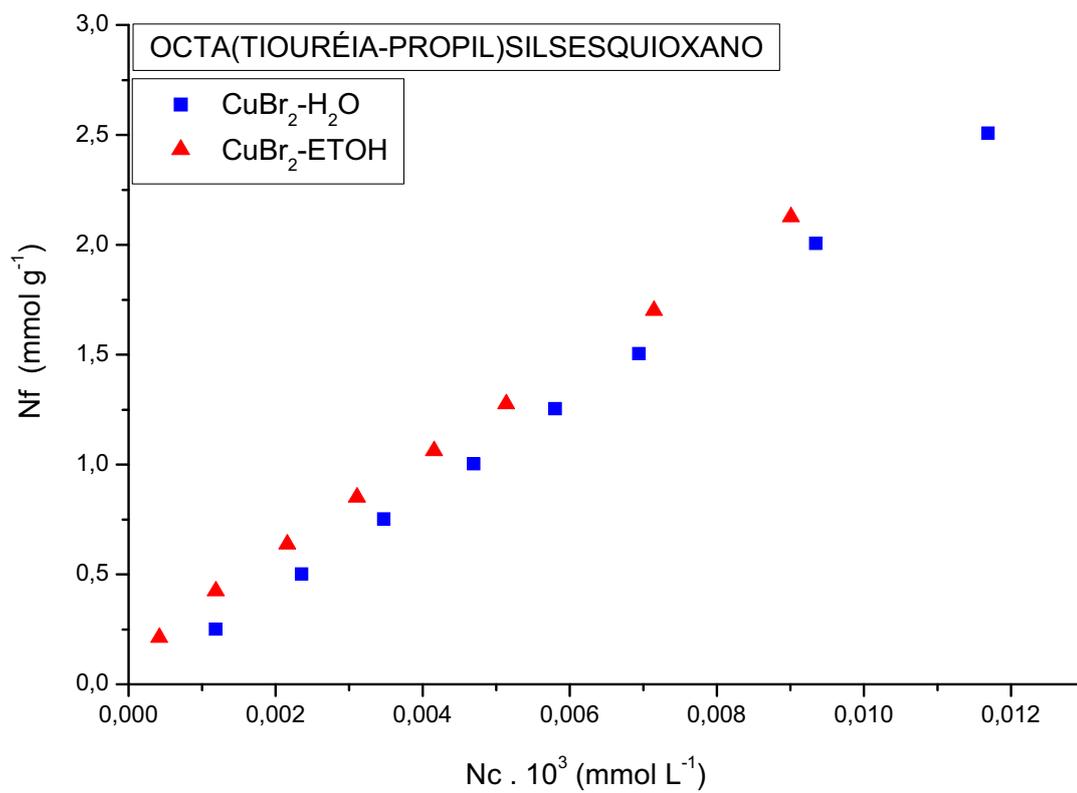


Figura 59 - Isotherma de adsorção de CuBr₂, em soluções aquosa e etanólica a 25° C, pelo Octa(tiourea-propil)silsesquioxano.

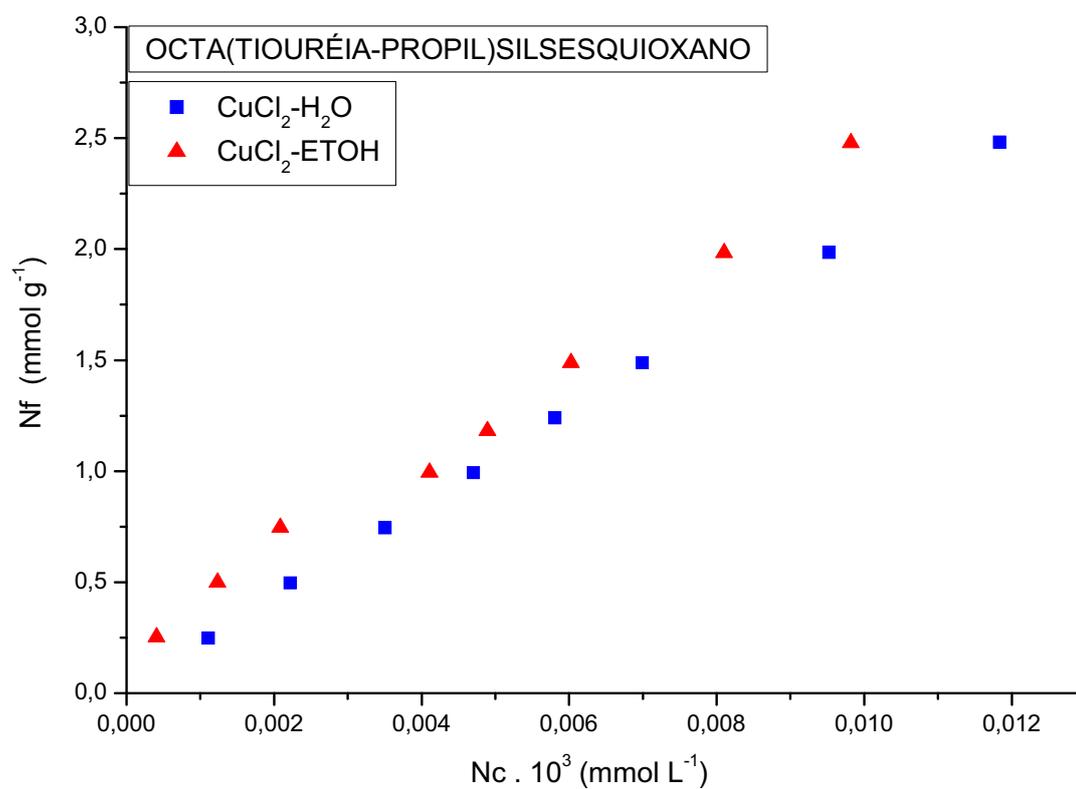


Figura 60 - Isotherma de adsorção de CuCl₂, em soluções aquosa e etanólica a 25° C, pelo Octa(tiourea-propil)silsesquioxano.

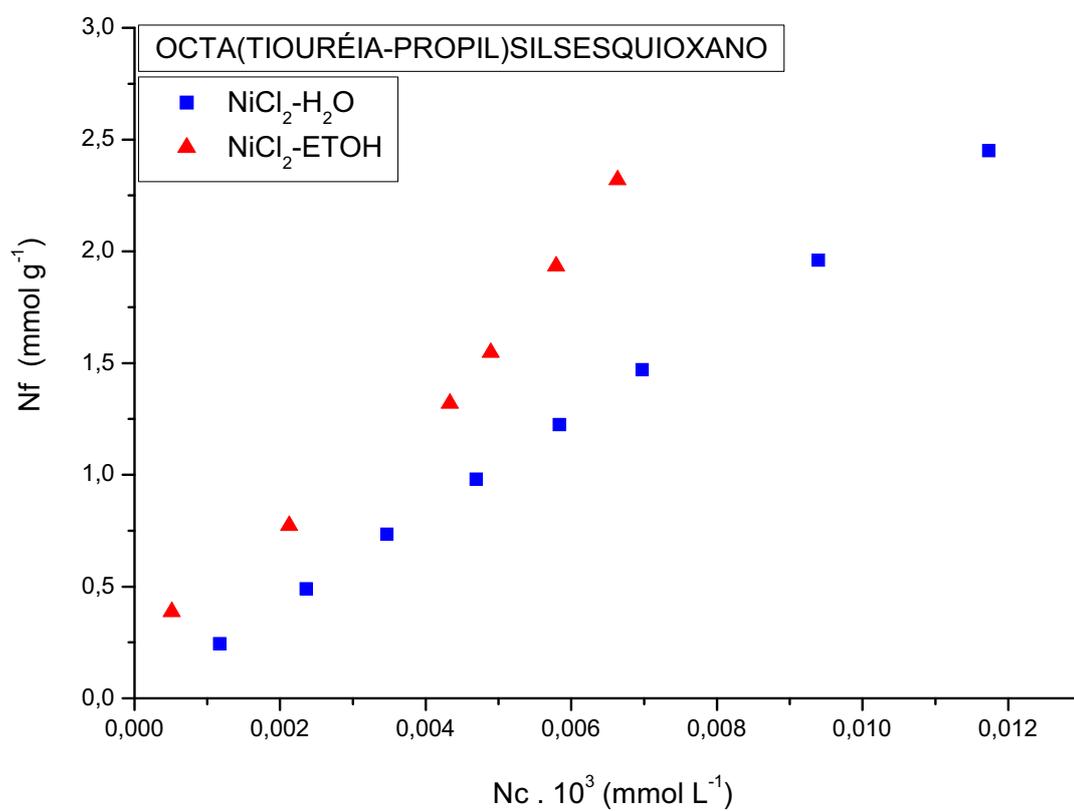


Figura 61 - Isotherma de adsorção de NiCl₂, em soluções aquosa e etanólica a 25° C, pelo Octa(tiouréia-propil)silsesquioxano.

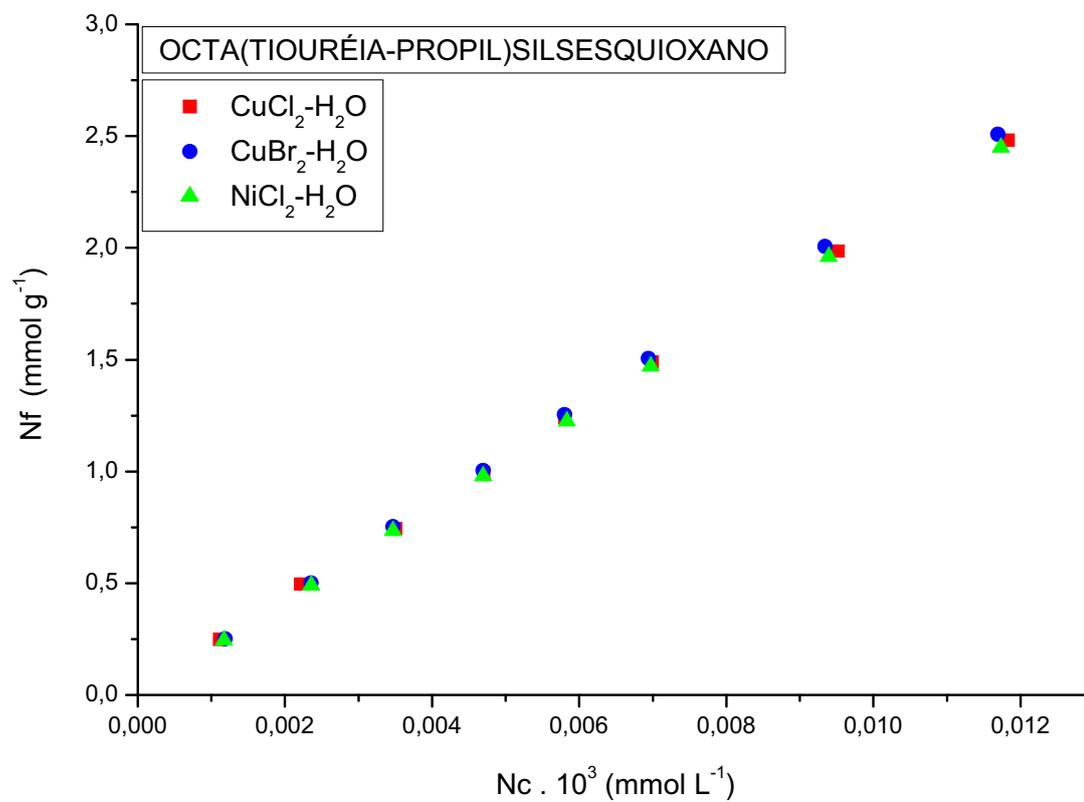


Figura 62 - Isotherma de adsorção de CuBr₂, CuCl₂ e NiCl₂, em solução aquosa a 25° C, pelo Octa(tiourea-propil)silsesquioxano.

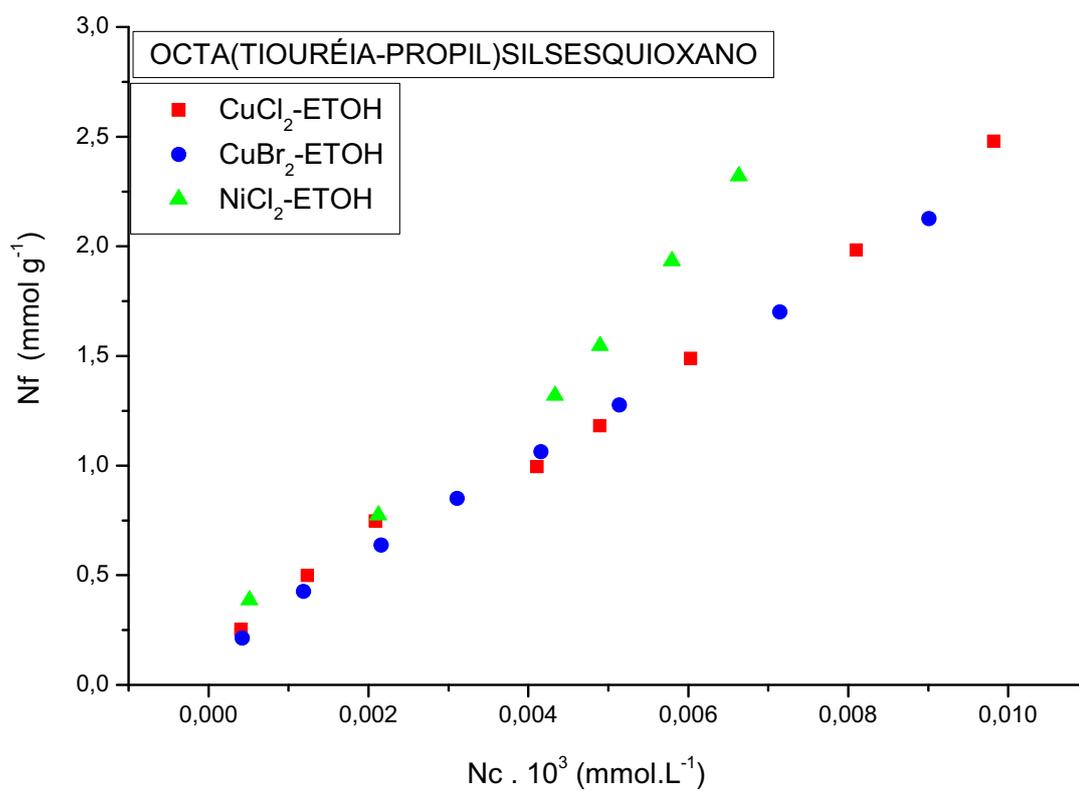


Figura 63 - Isotherma de adsorção de CuBr₂, CuCl₂ e NiCl₂, em solução aquosa a 25° C, pelo Octa(tiourea-propil)silsesquioxano.

4.9 - Determinação e recuperação de íons metálicos de etanol combustível usando o método de coluna.

Os resultados obtidos (Tabela 12) provenientes dos experimentos foram efetuados em triplicata, através da passagem de cada íon metálico através da coluna empacotada com ATZ-SSQ, mostrando que, em todos os casos a coluna reteve os cátions que foram, posteriormente, recuperados pela solução ácida com 100% de eficiência. Estes valores refletem uma alta eficiência para este nanomaterial organofuncionalizado. O mesmo procedimento efetuado com o octa(γ -cloropropil)silsesquioxano, mostrou que nenhum cátion metálico foi adsorvido. O experimento de recuperação de cada íon metálico proveniente de soluções, previamente preparadas, serve como base para um método rápido de determinação e preconcentração de íons metálicos em etanol comercial, usado como combustível de automóveis.

Tabela 12 - Recuperação de íons metálicos por ATZ-SSQ usando o método de coluna, a 25°C, e HCl 1 mol.L⁻¹ como solução eluente (usado 100 mL de solução metálica MCl₂ de etanol a 25 µg.L⁻¹, com volume de eluente de 5 mL em triplicata).

Adsorvente	Íon	Recuperação %
ATZ-SSQ	Co (II)	99,7 ± 0,5
	Cu (II)	99,8 ± 0,2
	Fe (III)	99,7 ± 0,3
	Ni (II)	99,8 ± 0,2
	Zn (II)	99,9 ± 0,2

A Tabela 13 mostra a determinação de íons metálicos em amostras de etanol combustível, produzido a partir de três diferentes tipos de usinas, usando colunas empacotadas com ATZ-SSQ. Há uma presença de alta concentração de cobre quando comparada a outros íons metálicos, isto pode ser explicado devido ao uso deste material na coluna de destilação usada para o procedimento industrial de preparação do etanol combustível. As concentrações de Cu(II) nas amostras analisadas, normalmente correspondem aos conteúdos deste metal encontrados em etanol combustível [59, 60, 104, 105, 106, 107]. O íon Co(II) não foi detectado em quantidade considerável. Em geral, Co(II) não ocorre em etanol comercial [104]. O conteúdo de Fe(III) depende do grau de corrosão do equipamento de destilação. A concentração de Ni(II) normalmente é encontrada em etanol comercial em concentração abaixo de $50 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ e Zn(II) não é detectado quando este método de preconcentração convencional é utilizado, no qual o primeiro passo foi evaporar a solução de etanol [104], afim de secar a mesma.

Tabela 13 - Determinação de íons metálicos em etanol comercial, usado como combustível de motores de automóveis.

Material	Usina	Concentração ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)				
		Cu (II)	Zn (II)	Fe (III)	Ni (II)	Co (II)
ATZ-SSQ	1	51 ± 1	7 ± 1	20 ± 1	9 ± 1	nd
	2	60 ± 2	8 ± 1	15 ± 1	10 ± 1	nd
	3	78 ± 2	9 ± 1	13 ± 1	14 ± 1	nd

nd – não detectado para o limite de detecção.

Os teores metálicos provenientes das usinas 1, 2 e 3 indicaram, uma quantidade de cobre de 51, 60 e 78 $\mu\text{g.L}^{-1}$ e ferro de 20, 15 e 13 $\mu\text{g.L}^{-1}$. Estes teores foram determinados por espectrofotometria de absorção atômica. Os valores encontrados foram próximos dos determinados em procedimentos de titulometria complexométrica, usando as mesmas amostras.

Estas capacidades de retenção não foram afetadas após intenso uso nos ciclos de retenção/eluição durante 6 meses. O material é resistente ao ataque de ácidos, mas não de soluções aquosas alcalinas.

Para determinação dos cátions metálicos em etanol comercial, o primeiro estágio de procedimento usual, foi à evaporação e secagem do material, o que obviamente consome um tempo considerável ^[104].

O método proposto melhorou o método de análise melhorando o limite de quantificação em baixas concentrações. A vantagem do método apresentado em comparação com outros métodos reportados na literatura ^[104, 106, 107] é o alto grau de organofuncionalização exibido pelo nanomaterial ATZ-SSQ ($N_0 = 5,63 \text{ mmol g}^{-1}$) e, conseqüentemente, sua grande capacidade de adsorção. Os métodos descritos na literatura e que foram comparados ao ATZ-SSQ, foram baseados em outras superfícies organofuncionalizadas, como a sílica gel organofuncionalizada e fosfato de bário, que apresentaram um grau de organofuncionalização (N_0) variando entre 0,5 a 1,3 mmol g^{-1} . Uma vantagem adicional do nanomaterial baseado em silsesquioxano é que o equilíbrio do processo de adsorção é conseguido em um tempo abaixo de 3 minutos, enquanto o nanomaterial de fosfato de bário organomodificado ^[107] e a sílica gel organofuncionalizada ^[59, 60, 104, 106] a condição de equilíbrio só é alcançada em tempos maiores, em torno de 2,50 e 0,5 h respectivamente.

O nanomaterial ATZ-SSQ apresenta ainda grande vantagem na adsorção destes íons metálicos, devido sua grande estabilidade, possibilidade de reutilização, rapidez para atingir o equilíbrio de adsorção e alta resistência mecânica.

4.10 - Determinação e recuperação de íons metálicos usando o método de coluna em amostras de água de diferentes fontes.

Na recuperação de íons em uma coluna empacotada com ATZ-SSQ usando HCl como eluente, em 10 mL de solução de HCl 1 mol.L⁻¹, um total de recuperação é conseguido para todos os íons metálicos estudados. O experimento de recuperação do íon metálico originário de uma solução previamente preparada serve como base para um rápido método de preconcentração e determinação de íons metálicos em amostras de água natural.

A Tabela 14 mostra a melhora da quantificação de íons metálicos em amostras de água natural, conseguidas por combinação entre uma preconcentração e recuperação em ATZ-SSQ, e quantificação por espectroscopia de absorção atômica de chama.

Tabela 14 – Resultados obtidos por determinação e recuperação de íons metálicos de vários tipos de águas de diferentes fontes, comparando ainda amostras fotolizadas e não fotolizadas.

Metal	$\mu\text{g.L}^{-1}$					
	Rio Tiete		Água do mar		Água de córrego	
	UV	S-UV	UV	S-UV	UV	S-UV
Cu (II)	$87 \pm 1,2$	$73 \pm 0,4$	$67 \pm 0,6$	$55 \pm 0,8$	$63 \pm 1,2$	$41 \pm 0,6$
Cd (II)	$13 \pm 0,13$	$11 \pm 0,2$	$5 \pm 0,3$	$4,1 \pm 0,2$	$2,5 \pm 0,11$	$1,6 \pm 0,3$
Zn (II)	447 ± 11	366 ± 8	225 ± 9	182 ± 8	540 ± 10	324 ± 7
Co (II)	$9 \pm 0,73$	$7,2 \pm 0,22$	$3 \pm 0,1$	$2,5 \pm 0,1$	ND	ND
Pb (II)	$14 \pm 0,34$	$12 \pm 0,25$	$12 \pm 0,2$	$10 \pm 0,1$	$17 \pm 0,34$	$11 \pm 0,21$
Fe (III)	876 ± 12	701 ± 11	547 ± 11	454 ± 13	1170 ± 10	690 ± 7
Cr (III)	$21 \pm 0,3$	$19 \pm 0,6$	$10 \pm 0,1$	$9 \pm 0,1$	$23 \pm 0,4$	$14 \pm 0,2$
Ni (II)	$49 \pm 0,2$	$30 \pm 0,1$	$23 \pm 0,1$	$17 \pm 0,1$	$18 \pm 0,1$	$12 \pm 0,14$
UV - amostra de água fotolizada S-UV -amostra de água não fotolizada ND - não detectado						

Separadamente foi efetuado um estudo analítico, para alguns metais (Cu, Ni, Cd, Zn, Fe) e recuperação quantitativa de outros metais (Co, Pb e Cr) pelo adsorvente ATZ-SSQ, esta recuperação foi conseguida, mesmo supondo-se uma interferência de complexantes aquáticos.

Algumas amostras de água foram analisadas, coletadas do rio Tietê, na barragem de Barra Bonita/SP, Água do Oceano Atlântico na costa de Santos/SP e em um caso de água de pântano no Córrego Lavapés em Botucatu/SP. A determinação por espectroscopia de absorção atômica por chama, demonstrou uma concentração de metal de 10-20% quando comparada com uma amostra fotolizada. Esta divergência foi atribuída a espécie metálica estudada^[102] tal como medido em metais, formando complexos com substâncias húmicas (SH), sendo concorrente com os grupos 3-amino-1,2,4-triazol.

Uma influência muito grande de substâncias complexantes no procedimento de análise de preconcentração evidenciada, particularmente, no caso de água de pântano (córrego Lavapés Botucatu/SP), contendo alta concentração de substâncias húmicas (SH). Devido ao contato relativamente curto no sistema de fluxo cromatográfico, somente 60% dos metais pesados, (limitado fortemente pelas SH), puderam ser capturadas pelo ATZ-SSQ em uma amostra de água do pântano, sem o procedimento de fotólise de UV. Após a fotólise de UV, os íons metálicos, limitados pelas SH como complexos inertes, podem reagir quantitativamente com os grupos 3-amino-1,2,4-triazol do ATZ-SSQ. Estes resultados estão de acordo com resultados obtidos por determinação direta por espectroscopia de absorção atômica por chama em forno de grafite^[103], conforme Tabela 15.

Tabela 15 – Resultados obtidos por determinação direta, em coluna empacotada com ATZ-SSQ, por espectroscopia de absorção atômica por chama em forno de grafite em amostras fotolizadas e não fotolizadas.

Metal	$\mu\text{g.L}^{-1}$		
	Rio Tiete	Água do mar	Água de córrego
	UV	UV	UV
Cu (II)	$89 \pm 1,3$	$69 \pm 1,6$	$60 \pm 2,2$
Cd (II)	$13 \pm 0,37$	$6 \pm 0,7$	$2 \pm 0,10$
Zn (II)	453 ± 13	231 ± 9	535 ± 9
Co (II)	10 ± 1	$3,2 \pm 0,2$	ND
Pb (II)	$15 \pm 1,1$	$14 \pm 0,2$	$16 \pm 0,7$
Fe (III)	885 ± 15	554 ± 10	1176 ± 15
Cr (III)	$22 \pm 0,7$	$10,5 \pm 0,1$	$22 \pm 0,5$
Ni (II)	51 ± 2	$22 \pm 1,5$	$19 \pm 1,3$
UV - amostra de água fotolizada	ND - não detectado		

A capacidade de retenção do material não foi afetada após vários processos de retenção/eluição, ciclos que ocorreram durante 6 meses de uso intermitente. Além do mais, o material adsorvente mostrou-se resistente ao ataque de ácidos concentrados, mas não ao ataque de soluções aquosas alcalinas.

4.11 - Resultados obtidos de UV-vis, para o complexo de cobre sob ATZ-SSQ, em solução aquosa.

A Figura 64 ilustra os espectros de absorção no UV-vis do complexo $(\text{ATZ-SSQ})_m\text{CuX}_2$ obtidos por amostras com diferentes valores de N_0/N_f . É importante considerar, no presente caso, o seguinte aspecto: o número de ligantes atachados, N_0 , é constante, e assim, o número de ligantes coordenados ao íon metálico diminui com o aumento da concentração de metal. O máximo de banda de absorção foi demonstrado de ~ 790 a ~ 700 nm para o complexo $(\text{ATZ-SSQ})_m\text{CuX}_2$ ($X = \text{Cl}^-$, Br^-) sendo que N_0/N_f aumenta de ~ 24 até 180 nm. É observada uma troca no pico de absorção máxima para a região de baixo comprimento de onda, isto devido a força do campo do ligante comum fortalecida com o acréscimo de N_0/N_f . Para o complexo $(\text{ATZ-SSQ})_m\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$, o pico de absorção máximo, ~ 700 nm, não muda para N_0/N_f entre 70 e 187 nm, sugerindo somente uma espécie química presente na superfície para qualquer razão de carga do metal.

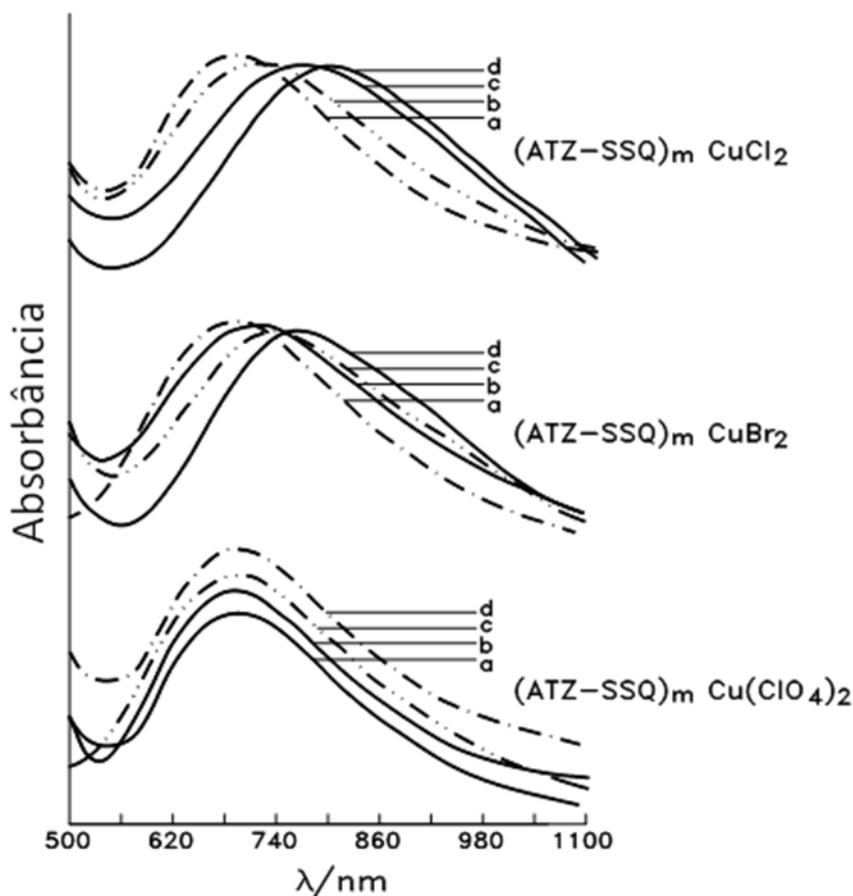


Figura 64 - Espectro de absorção no UV-visível de amostra sólida com variação da concentração metálica, N_o/N_f : $(ATZ-SSQ)_m CuX_2$, (a) 185, (b) 110 (c), 40 e (d) 24; $(ATZ-SSQ)_m CuBr_2$, (a) 173, (b) 121 (c), 90 e (d) 62; $(ATZ-SSQ)_m Cu(ClO_4)_2$, (a) 187, (b) 135 (c), 97 e (d) 70.

4.12 – Estudo de EPR do complexo formado em superfície de ATZ-SSQ.

É muito importante o entendimento da interação ligante-metal a fim de compreender o comportamento deste tipo de nanomaterial e identificar os possíveis parâmetros para otimização de propriedades.

Em condições de insaturação, a relação $N_o/N_f = [ATZ-SSQ]/[(ATZ-SSQ)_m MX_z]$ ^[19] onde $[ATZ-SSQ]$ e $[(ATZ-SSQ)_m MX_z]$ é a concentração inicial do ligante e a

concentração da espécie complexa por grama de material sólido, respectivamente, dando um número de mol de ligante em relação à proporção em mol de metal. A razão N_o/N_f não representa números inteiros devido ao fato de que a superfície do ATZ-SSQ não se apresentar homogênea, quanto ao número de ligantes atachados a plataforma e partes remanescentes ainda se encontrarem livres ^[59, 60]. Como $N_o/N_f > 1$ para todos os íons metálicos, não há possibilidade de determinar a estequiometria do complexo formado na superfície do ATZ/SSQ. Sendo assim, para se obter maiores informações sobre interação/proporção do ligante/metal dos complexos de superfície do nanomaterial, foi utilizado o Cu(II) como sonda para determinar os arranjos do ligante em torno do íon metálico por ressonância paramagnética de elétrons (EPR). O estudo EPR em várias concentrações do metal foi considerado.

A Figura 65 demonstra os espectros de EPR para (ATZ-SSQ) $mCuCl_2$ obtidos a 77 K. A interação hiperfina do spin eletrônico ($S=1/2$) do Cu(II) com o spin nuclear ($I=3/2$) pode ser visto na Figura 65 (a-c), correspondendo a um valor de N_o/N_f entre 7 e 160. Um alargamento nas linhas de absorção, resultante da interação dipolar com diminuição da distância comum devido à diminuição dos centros paramagnéticos, isto é observado com o acréscimo da carga do metal [Figura 65(b e c)].

A estrutura superhiperfina devido a núcleos de nitrogênio é observada no componente de alto-campo na Figura 65(a), a $N_o/N_f = 160$.

A expansão da região do espectro (mostrada em detalhes na Figura 65) mostra a superhiperfina estrutura, indicando que os átomos de nitrogênio são coordenados em um plano equatorial.

Com o acréscimo da carga de superfície (mol de íons cobre), a estrutura superhiperfina é claramente observada. Num detalhamento do segundo espectro, mostrado na Figura 65, podem ser observados nove picos de absorção, que são designados pela interação entre a

estrutura superhiperfina, o spin do eletrônico do cobre ($S=1/2$) e o spin nuclear do nitrogênio ($I=1$), com a separação entre as linhas de 15 G. A estrutura superhiperfina indica neste caso, o plano equatorial do complexo observado, incorporado a quatro átomos de nitrogênio do grupo 3-amino-1, 2,4-triazol.

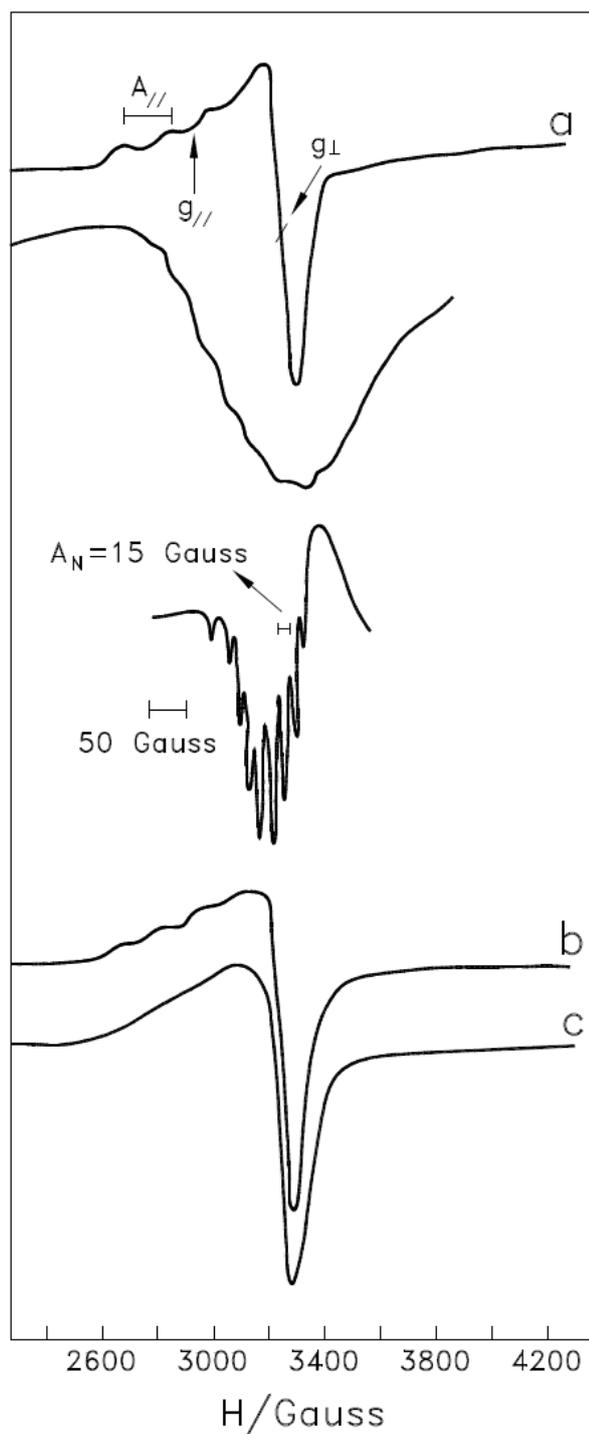


Figura. 65 - Espectros de EPR para (ATZ-SSQ) $m\text{CuCl}_2$ obtidos a 77 K.

A Tabela 16 apresenta os parâmetros de EPR. Complexos de CuL_4X_2 (onde L = propilimidazol ou etilimidazol; X = Cl^- , Br^- e ClO_4^-) tem parâmetros $g_{\parallel} = 2,26-2,28$, $g_{\perp} = 2,05-2,06$ e A_{\parallel} entre 155 e 170 gauss^[107-109]. Em compostos CuL_4X_2 , quatro átomos de nitrogênio provenientes de quatro ligantes estão em um plano equatorial coordenados ao íon cobre, os ânions estão fracamente ligados ao íon cobre pelas posições axiais, e a distorção tetragonal será menor para ligantes axiais com forte coordenação^[107-109].

Tabela 16 - Parâmetros de EPR para o $(\text{ATZ-SSQ})_m\text{CuCl}_2$ a 77 K.

Amostras	N_0 / N_f^a	g_{\parallel}	g_{\perp}	An (Gauss)	A_{\parallel} (Gauss)
$(\text{ATZ-SSQ})_m\text{CuCl}_2$	160	2.26	2.05	15	174
	85	2.26	2.06	15	172
	7	^b	2.07	15	^b

^a N_0 / N_f = número de mol de ligante em proporção ao número de mol do metal; ^b parâmetros não calculados devido a estrutura hiperfina coalescente resultando em interações dipolo-dipolo.

A semelhança entre esses parâmetros e os observados nesse caso, produz forte evidência de uma estrutura tetragonal distorcida (simetria D_{4h}) em que quatro átomos de nitrogênio provenientes de quatro ligantes com o íon cobre em um plano equatorial para $(\text{ATZ-SSQ})_m\text{CuX}_2$, e os ânions ligados fracamente aos íons cobre pelas posições axiais. É importante considerar, no caso presente, o seguinte aspecto: o número de ligantes atachados é constante e corresponde a um alto grau de organofuncionalização ($N_0=5,63 \text{ mmol. g}^{-1}$), e assim, e as moléculas orgânicas fixas a superfícies podem saturar os sítios de coordenação do metal, como, mostrado pelos estudos de EPR, deslocando o ânion. Comparando os valores de N_f^{max} ($N_f^{\text{max}} \leq 0,86 \text{ mmol.g}^{-1}$) com o número de grupos funcionais 3-amino-1,2,4-triazol

determinados por ATZ-SSQ (No), foi verificada que a quantidade máxima de metais absorvidos e muitos grupos 3-amino-1,2,4-triazol restaram sem coordenação. Como o estudo de EPR indicou, estrutura com quatro nitrogênios equatoriais, de quatro ligantes coordenados aos íons cobre, para qualquer carga metálica na superfície, é possível deduzir que os complexos formados, presumivelmente, são tipos nos quais os íons metálicos são coordenados com ligantes de 2 a 4 macromoléculas de POSS. Por exemplo, um íon metálico pode estar ligado a 2, 3, 4 oligômeros, através da ligação de uma molécula de triazol a cada oligômero, como os ligantes fixados a superfície sólida limitam a mobilidade, algumas limitações são impostas na formação do complexo com os ligantes livres remanescentes devido ao efeito estérico.

Esta suposição leva em conta a razoável capacidade de adsorção dos íons metálicos (N_f^{\max}) e um baixo grau de organofuncionalização (No) do ATZ-SSQ e com a maioria dos ligantes permanecendo sem coordenação.

4.13 - Resultados obtidos de EPR, para o complexo de cobre sob ATZ-SSQ, em solução aquosa.

Para obtenção de mais informações sobre a estrutura do complexo (ATZ-SSQ) com Cu(II), um estudo de EPR com variação da concentração do íon metálico, foi levado em consideração. A Figura 66 ilustra o espectro de EPR do $(\text{ATZ-SSQ})_m\text{CuCl}_2$ obtido a 77 K. A interação hiperfina do Cu (II) de spin eletrônico ($S = 1/2$) com spin nuclear ($I = 3/2$), pode ser vista claramente na Figura 66 (A-D), correspondendo a um valor N_0/N_f entre 24 e 185. Um alargamento nas linhas de absorção, resultante da interação dipolar e da distância averiguada

entre o decréscimo dos centros paramagnéticos, e observada com o acréscimo dos centros da carga metálica [Figura 66 (de C a D)].

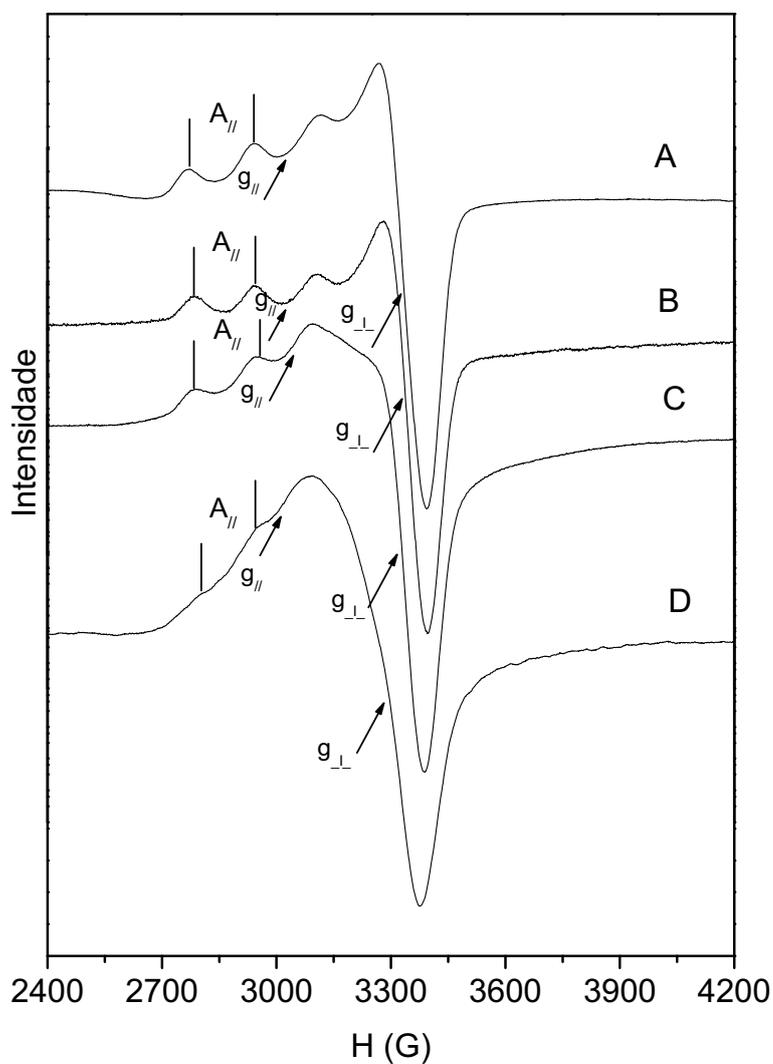


Figura 66 - Espectro obtido por ressonância paramagnética de elétrons a 77 K do $(\text{ATZ-SSQ})_m\text{CuCl}_2$ com variação da concentração do íon metálico, N_0/N_f : (a) 185, (b) 110 (c), 40 e (d) 24.

Os resultados obtidos para os complexos $(\text{ATZ-SSQ})_m\text{CuBr}_2$ e $(\text{ATZ-SSQ})_m\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$, são demonstrados nas Figuras 67 e 68 respectivamente. Nestes casos, o alargamento das linhas de absorção com o aumento da concentração metálica, não é observado por causa da

capacidade de adsorção presente no CuBr_2 e $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ menor que CuCl_2 . Na Tabela 17 estão presentes os parâmetros de EPR.

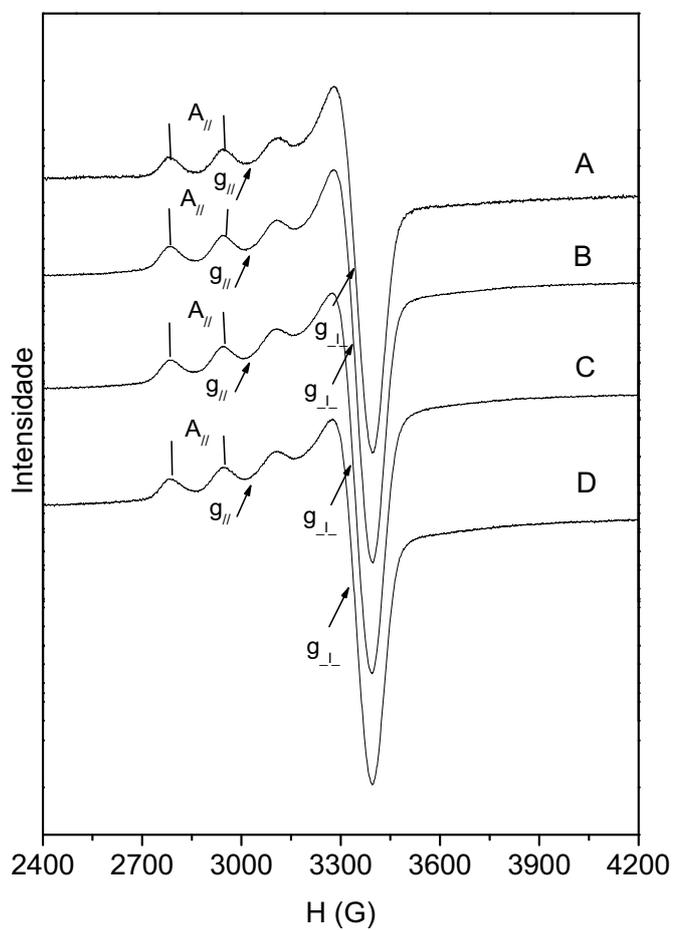


Figura 67 - Espectro obtido por ressonância paramagnética de elétrons a 77 K do $(\text{ATZ-SSQ})_m\text{CuBr}_2$ com variação da concentração do íon metálico, N_o/N_f : (a) 173, (b) 80 (c), 46 e (d) 35.

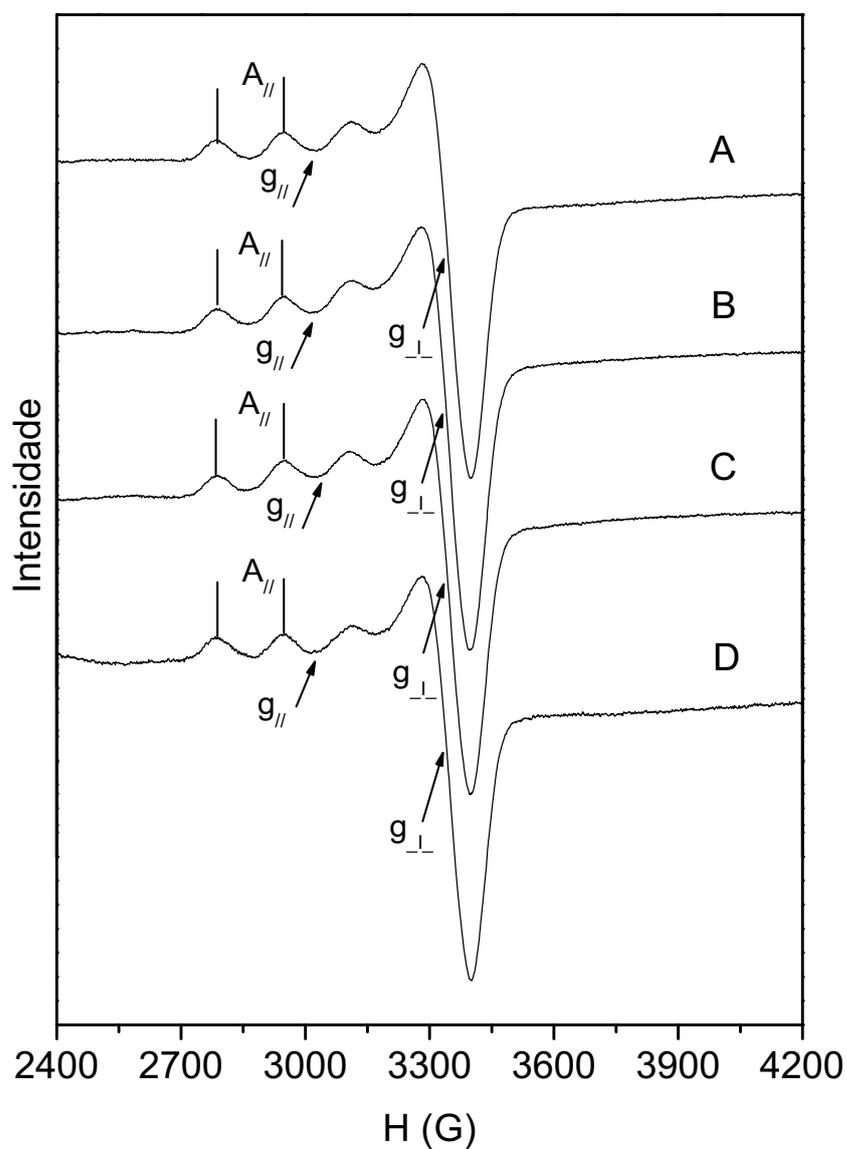


Figure 68 - Espectro obtido por ressonância paramagnética de elétrons a 77 K do $(\text{ATZ-SQ})_m\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ com variação da concentração do íon metálico, N_o/N_f : (a) 175, (b) 100 (c), 79 e (d) 50.

Os parâmetros são muito similares para estes complexos de cobre formados na superfície de sílica com moléculas orgânicas contendo nitrogênio atachados, $(\text{SiL})_m\text{CuX}_2$ onde (L = benzimidazol, imidazol, etc.), para o qual $g_{//} = 2,23 - 2,31$, $g_{\perp} = 2,06 - 2,07$ e $A_{//} =$ entre 138 e 180 Gauss ^[56,58 -60]

Tabela 17 - Espectro de ressonância paramagnética de elétrons do
(ATZ-SSQ)_mCuX₂ a 77 K.

Amostras	N _o /N _f	g _{//}	g _⊥	A _{//} (Gauss)
(ATZ-SSQ) _m CuCl ₂	185	2.27	2.05	171
	110	2.27	2.06	168
	40	2.27	2.07	166
	24	- ^a	2.09	- ^a
(ATZ-SSQ) _m CuBr ₂	173	2.27	2.06	163
	121	2.27	2.06	161
	90	2.27	2.06	159
	62	2.27	2.06	161
(ATZ-SSQ) _m Cu(ClO ₄) ₂	187	2.27	2.06	160
	135	2.27	2.06	159
	97	2.27	2.06	161
	70	2.27	2.06	162

^a Os parâmetros não foram calculados devido a coalescência da estrutura hiperfina que é o resultado das interações dipolo-dipolo.

Complexos de CuL₄X₂ (L = propil imidazol ou etil imidazol; X = Cl⁻, Br⁻ e ClO₄⁻) tem parâmetros g_{//} = 2,26 – 2,28, g_⊥ = 2,05 – 2,06 e A_{//} = entre 155 e 170 Gauss^[113]. A similaridade entre estes parâmetros e os casos observados no presente trabalho, provém forte evidência de distorção tetragonal da estrutura (simetria D_{4h}) com os quatro ligantes em um plano equatorial. Em compostos CuL₄X₂, os ânions são fortemente ligados ao íon cobre em

posições axiais, e a distorção tetragonal será menor para ligantes em coordenação axial forte. Considerando o campo cristalino do Cu (II) submetido a distorção tetragonal (Tabela 18), com ligação axial enfraquecida trocando de transição ${}^2A_{1g} \rightarrow {}^2B_{2g}$ e ${}^2A_{1g} \rightarrow {}^2E_g$ para região de menor energia.

Tabela 18 - Campo cristalino do Cu(II).

Campo cúbico	Campo tetragonal
${}^2E_g \rightarrow$	${}^2A_{1g} + {}^2B_{1g}$
${}^2T_{2g} \rightarrow$	${}^2B_{2g} + {}^2E_g$

Os espectros (do UV-vis) ilustram somente uma banda de absorção por causa da transição ${}^2A_{1g} \rightarrow {}^2E_g$ que, como pode ser observado, é muito fraca. Usando a expressão derivada de:

$$g_{//} = 2 - \lambda / \Delta E, \quad (1)$$

Com ΔE , energia de transição de ${}^2A_{1g} \rightarrow {}^2E_g$ (cm^{-1}), e λ é a órbita de spin do Cu constante, pode ser observado nesta equação que $g_{//}$ aproxima-se de 2,0 com o intenso aumento no nível de energia. Na intenção em interpretar estes dados de EPR, o modelo de Abragam & Pryce para Cu (II), em um campo cristalino de distorção tetragonal simétrica foi aplicado ^[114]. Os valores de $g_{//}$ e g_{\perp} são determinados pelas Equações (2) e (3) com ($X = \lambda / E_2 - E_0$), ($y = \lambda / E_3 - E_0$) e $\lambda =$ acoplamento de orbital-spin; $E_2 - E_0$ e $E_3 - E_0$ são as energias de transição eletrônica obtidas dos espectros de absorção.

$$g_{//} = 2 - 8x + 4x^2 - 8xy + y^2 \quad (2);$$

$$g_{\perp} = 2 - 2y - xy - 2y^2 \quad (3).$$

Usando as equações anteriores, podemos calcular os valores de transição óptica correspondente ao efeito tetragonal do campo cristalino.

Os valores calculados das energias de transição eletrônica (Tabela 19), correspondem a banda de absorção da distorção. Para a constante hiperfina A_{\parallel} e A_{\perp} a Equação 4 e 5 são aplicadas, onde $0,036 \text{ cm}^{-1}$ para Cu e K é um fator numérico representando a admissão de configurações com elétrons s.

$$A_{\parallel} = (g_{\parallel} - 2 + \{[3(g_{\perp} - 2) - 4] / 7\} - K) P \quad (4);$$

$$A_{\perp} = (g_{\perp} - 2 - (\{[3(g_{\perp} - 2) / 2] + 2\} / 7) - K) P \quad (5).$$

O ajuste das expressões teóricas para os dados experimentais é bom. A ligação orbital de spin efetiva é constante para o Cu e esta reduzida em seu valor normal de íon-livre de $\lambda = 828 \text{ cm}^{-1}$ por no máximo 60%. Esta redução é normal no estado sólido e em soluções de complexos resfriadas^[115].

Tabela 19 - Parâmetros de EPR e bandas de adsorção determinadas para $(\text{ATZ-SSQ})_m\text{CuX}_2$
(valores calculados entre parênteses).

X	N_o/N_f	$g_{//}$	g_{\perp}	$A_{//}/G$	A_{\perp}^a/G	A_N^b/G	Δ^c/nm	λ^d/cm^{-1}	k^e
Cl	185	2.27	2.05	171	-	-	748,650	-487	0.18
	(185)	(2.27)	(2.05)	(-175)	(57.6)	(15)	(739,665) ^f		
	110	2.27	2.06	168	-	-	780,670	-534	0.18
Br	(110)	(2.27)	(2.06)	(-160)	(56.2)	(15)	(795,695)		
	40	2.27	2.07	166	-	-	843,735	-562	0.18
	(40)	(2.27)	(2.07)	(-157)	(57.3)	(15)	(848,737)		
Br	173	2.27	2.06	163	-	-	745,660	-483	0.18
	(173)	(2.27)	(2.06)	(-170)	(56.0)	(15)	(730,669)		
	121	2.27	2.06	161	-	-	783,675	-523	0.18
	(121)	(2.27)	(2.06)	(-165)	(55.6)	(15)	(790,689)		
	90	2.27	2.06	159	-	-	822,737	-535	0.18
	(90)	(2.27)	(2.06)	(-166)	(56.4)	(15)	(820,718)		
ClO ₄	62	2.27	2.06	161	-	-	839,734	-549	0.18
	(62)	(2.27)	(2.06)	(-163)	(55.9)	(15)	(841,726)		
	187	2.27	2.06	160	-	-	742,655	-493	0.18
	(187)	(2.27)	(2.06)	(-165)	(55.5)	(15)	(735,663)		
	135	2.27	2.06	159	-	-	737,667	-515	0.18
	(135)	(2.27)	(2.06)	(-167)	(56.1)	(15)	(745,670)		
ClO ₄	97	2.27	2.06	161	-	-	729,674	-519	0.18
	(97)	(2.27)	(2.06)	(-164)	(56.5)	(15)	(741,677)		
	70	2.27	2.06	162	-	-	738,675	-521	0.18
	(70)	(2.27)	(2.06)	(-165)	(56.9)	(15)	(730,677)		

^a Não foi possível determinar o componente perpendicular de A. Estes valores foram calculados através de simulação.

^b Estrutura super-hiperfina típica de interação com nitrogênio em configuração planar.

^c Deconvolução das bandas de absorção.

^d Redução da ligação efetiva do spin-orbital parâmetro relacionado ao complexo resfriado.

^e Coeficiente numérico conectado a configuração admitida.

^f Bandas de adsorção calculadas para o espectro eletrônico.

5 – CONCLUSÕES

O poliedro oligo silsesquioxano foi organofuncionalizado a partir da reação entre Octa(γ -cloropropil)silsesquioxano (OCS) e os grupos quelantes 3-amino-1,2,4-triazol (ATZ), 2-amino-1,3,4-tiadiazol (TDZ), 4-amino-2-mercaptopirimidina (4-MCP), 2-mercaptopirimidina (2-MCP) e tiouréia (TIOU). Estas reações foram obtidas com sucesso, como pode ser observado em prévias técnicas de análise como FTIR, RMN e adsorção de íons metálicos.

A adsorção de íons metálicos em soluções aquosa eetanólica, mostrou serem estes materiais a base de SSQ quimicamente modificados, bons adsorventes de metais, nos dois meios estudados, demonstrando haver uma capacidade máxima de adsorção (N_f^{max}) ainda desconhecida, pelo menos, para o estudo efetuado até então, onde o procedimento padrão de adsorção (método de bateladas, Batch) foi seguido. Parece ser necessária uma modificação no procedimento padrão comumente utilizado, a fim de adaptar este procedimento a estes novos materiais, baseados em silsesquioxanos. Um estudo mais detalhado, portanto, ainda deve ser efetuado.

Quando comparados, quanto a adsorção de íons metálicos, alguns materiais a base de silsesquioxanos organofuncionalizados, com sílica gel também organofuncionalizada com os mesmos grupos quelantes, os materiais a base de silsesquioxanos demonstraram atingir um equilíbrio de adsorção em menor tempo e adsorver uma quantidade muito superior a da sílica gel.

A determinação e recuperação de íons metálicos em etanol combustível, feita em coluna de vidro, demonstraram ser o ATZ-SSQ um bom material para pré-concentração de íons metálicos em álcool combustível. Esta técnica demonstrou ser um bom método para a determinação íons metálicos e durante a recuperação em solução ácida, apresentou 100% de eficiência, mesmo em limites de detecção em baixas concentrações.

Os espectros de ressonância paramagnética de elétrons (EPR), do complexo ATZ-SSQ com cobre indicou uma distorção tetragonal da estrutura, no caso de baixas concentrações de metal, no silsesquioxano quimicamente modificado.

6 – REFERÊNCIAS

1. POLLACK, A. Atom by atom, scientists build 'Invisible' machines of the future. *New York Times*, 26 nov. 1991.
2. National science foundation homepage. Disponível em: <<http://www.nsf.gov/nano>>. Acesso em: 23 mar. 2005.
3. **AMARA, K.** <<http://www.ipt.arc.nasa.gov>>. Acesso em 15 fev. 2008.
4. Nanoscale Interdisciplinary Research Teams (NIRT) <<http://www.ipt.arc.nasa.gov>>. Acesso em: 10 abr. 2008.
5. EIGLER, D. M.; LUTZ, C. P.; RUDGE, W. E. An atomic switch realized with the scanning tunnelling microscope. *Nature*. Londres, v.352, p.600-603, 1991.
6. DREXLER, K. ERIC. Congresso dos EUA, senado, comitê do comércio, ciência e transporte. New technologies for a sustainable World. Audiência antes do subcomitê para ciência, tecnologia e espaço, 26/06/92. 102d cong.2d sess 1992 s.hrg.102-967.
7. JEREMIAH, D. Discurso sem título proferido pelo almirante Davide E. Jeremiah, USN, vice-diretor do estado Maior conjunto, para o American Institute of Aeronautics and Astronautics. **Convention no Naval training Center, San Diego, Califórnia**, 11/02/92.
8. POLLACK, A. Atom by atom, scientists build 'Invisible' machines of the future. *New York Times*, 26 nov. 1991.
9. National science foundation homepage. Disponível em:<<http://www.nsp.gov/nano>>. Acesso em: 12 dez. 2007.
10. Disponível em: <<http://www.ipt.arc.nasa.gov>>. Acesso em: 10 maio 2008.

11. VOGT, C. **Nanociência & Nanotecnologia.** Disponível em: <<http://www.comciencia.br/reportagens/nanotecnologia>>. Acesso em: 10 maio 2008.
12. DEGRADO, W. F.; REGAN, L.; HO, S.P. The design of a four-helix bundle protein. **Cold Spring Harbor Symposia on Quantitative Biology**, New York, v.52, p.521, 1987.
13. <<http://itri.loyola.edu/nano/iwgn.implementation.pian>>. Acesso em: 15 jan. 2007.
14. VORONKOV, M. G.; MILESHKEVICH, V. P.; YUZHELEVSKII, YU. A. The siloxane bond. **London: Consult Bureau**, 1978.
15. LAURENT'EV, V.I.; VORONKOV, M.G.; KOVRIGIN, V.M.; Z. L., Substituted Perethylhomooligosquisiloxanes, Studied By Chromatographic-Mass Spectrometry. **Zhurnal Obschei Khimii, Russian**, v.50, n.2, p.382-388, 1980.
16. BANEY, R. H.; ITOH, M.; SAKAKIBARA, A.; SUZUKI, T. Silsesquioxanes, **Chemical Reviews**, Washington, v.95, p.1409, 1995.
17. PROVATAS, A.; MATISONS, J. G. Silsesquioxanes: Synthesis and applications. **Trends Polymer Sciences**, Cambridge, v.327, p. 327–332, 1997.
18. KJELL O.; An improved method to prepare octa(alkilsilesquioxanes) (RSi)₈O₁₂. **Arkiv för Kemi**, Stockholm, v.37, p.367-377, 1958.
19. F.J. FEHER, D.A. NEWMAN, J.F. Silsesquioxanes as models for silica surfaces. **Journal of the American Chemical Society**, Easton, v.111, p.1741-1948, 1989.
20. PROVATAS, M. ;LUFT, J.C. ;MU, A.L.; WHITE, J.G. ;MATISONS, B.W. ;SKELTON, J. A New Class Of Polymers - Starburst-Dendritic Macromolecules. **Organometallic Chemistry**, London, v.565 n.1/2, p.159, 1998.

21. WADDON, A.J. ; COUGHLIN, E.B. Crystal structure of polyhedral oligomeric Crystal structure of polyhedral oligomeric Crystal structure of polyhedral oligomeric **Chemistry of Materials**, Washington, v.15, p.4555, 2003.
22. PHILLIPS, S.H.; HADDAD, T.S. ; TOMCZAK, S.J. Developments in nanoscience: polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS)-polymers. **Current Opin. Solid State Mater. Science.**, v.8, n.1, p.21, 2004.
23. DIAS, N. L.; MARANGONI, F.; COSTA, R. M. Preparation, characterization, and CuX₂ and CoX₂ (X = Cl⁻, Br⁻, ClO⁻⁴) adsorption behavior of a polyhedral oligomer silsesquioxane functionalized with an organic base. **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v.313, p.34–40, 2007.
24. BUFF, H.; WOHLER, F. A. Hydrides of Boron and Silicon. **Analitical. Chemistry Physics.** v.104, p.94, 1857.
25. LADENBURG, A. Vortrdge iiber die Entwicklungs- geschichte der Chemie in den letzten. **Kopp, Entwickeiung der Chemie.** Ber. 6, 379, 1873.
26. FRIEDEL, C.; LANDENBURG, A. **Annalitical Chemistry Physics.** v.23, p.430, 1871.
27. GATTERMAN, L. Skraup synthesis of 2 : 2-diarylethylenes. **Ber.** v.22, n.186, 1889.
28. STOCK, A., ZEIDKER, F. Siliciumwasserstoffe, XVI, Die höheren Siliciumhydride. **Ber.** v.56, n.986, 1923.
29. MEADS, J. A.; KIPPING, F.S. The polymer-like character of the compounds which were assigned the formula (XSiO)₂₀. **Journal of the American Chemical Society, Easton**, v.105, p.679, 1914.

30. PALMER, K.W., KIPPING, F.S. Organic derivatives of silicon. Part XLII. *cycloHexyl* derivatives of silicane and silicoethane. **Journal of the American Chemical Society**, Easton, v.10, p.1020, 1930.
31. HYDE, J.A.; DOUD, W.H. **US Patent 2482276** ;(1949).
32. SCOTT, D.W. **Journal of the American Chemical Society**, Easton, v.68, p.356, 1946.
33. BARRY, A.J., GILKEY, J. W.; **US Pat. 2465188 (1949)**; C.A. 43, 6221 (1949).
34. BARRY, A.J. et al. Crystalline Organosilsesquioxanes. **Journal of the American Chemical Society**, Easton, v.77, p.4248, 1955.
35. SPRUNG, M.M.; GUENTHER, F.O. The Partial Hydrolysis of Ethyltriethoxysilane. **Journal of the American Chemical Society**, Easton, v.77, p.6045, 1955.
36. KORSHAK, V.V.; ANDRIANOV, K.A. The Methods of Elementorganic Chemistry **Uspekhi Khimii**, v.44, p.468, 1975.
37. ANDRIANOV, K.A. The Methods of Elementorganic Chemistry. **khimii. Kremnii**; Moskva: Nauka, 1968.
38. BROWN, J.F. The Polycondensation of Phenylsilanetriol. **Journal New Science**, v.17, p.304, 1963.
39. OLSSON, K. Oligomeric silsesquioxanes, $(\text{HSiO}_3/2)_n$ **Arkiv för Kemi, Stockholm**, v.13, p.367, 1958.
40. ANDRIANOV, K.A.; IZMAILOV, B.A. **Journal of Organometallic Chemistry**, Lausanne, v.3, p.435, 1967.
41. LAVRENT'YEV, V.I. III Respubli. konferents. molodykh uchenykh khimikov. **Tezisy dokl.**; p.87, Tallin 1979.
42. FEHER, F. J.; BUDZICHOWSKI, T. A. Polyhedral aluminosilsesquioxanes: soluble organic analogs of aluminosilicates. **Journal of Organometallic Chemistry**, Lausanne, v.373, p.153, 1989.

43. FEHER, F. J.; BUDZICHOWSKI, T. A. J. Silsesquioxanes as models for silica surfaces. **Journal of Organometallic Chemistry**, Lausanne, v.379, p.33, 1989.
44. CHANGYOU, Y.; CHUNNYE, H. Synthesis and characterization of cage-like octa(γ -chloropropyl)silsesquioxano. **Chemistrymag**, Beijing, v.2, n.5, p.26, 2001.
45. DIAS FILHO, N.L.; COSTA, R.M.; MARANGONI, F.; PEREIRA, D.S. Nanoparticles of octakis [3-(3-amino-1,2,4-triazole) propyl] octasilsesquioxane as ligands for Cu(II), Ni(II), Cd(II), Zn(II), and Fe(III) in aqueous solution. **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v.316, p.250-259, 2007.
46. DIAS FILHO, N.L.; MARANGONI, F.; COSTA, R.M. Preparation, characterization, and CuX₂ and CoX₂ (X = Cl⁻, Br⁻, ClO⁻) adsorption behavior of a polyhedral oligomer silsesquioxane functionalized with an organic base. **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v.313, p.34–40, 2007.
47. DIAS FILHO, N.L.; COSTA, R.M.; SCHULTZ, M.S. Structure of copper(II) complexes adsorbed on functionalized polyhedral oligomeric silsesquioxano. **Inorganica Chimica Acta**, Lausanne, v.361, p.2314-2320, 2008.
48. DIAS FILHO, N.L.; COSTA, R.M.; OKAJIMA, G.L. Preconcentration and determination of metal ions in commercial ethanol used as fuel for automotive engines. **Separation Science and Technology**, New York, v.43, n.3, 624 – 641, 2008.
49. DIAS FILHO, N.L.; COSTA, R.M.; MARANGONI, F. Adsorption of transition-metal ions in ethanol solution by a nanomaterial based on modified silsesquioxane. **Colloids and Surfaces: A Physicochemical and Engineering**, Amsterdam, v.317, n.1, p625-

635, 2008.

50. HARRISON, P. G. Silicate cages: precursors to new materials. **Journal of Organometallic Chemistry**, Lausanne, v.542, 141-183, 1997.
51. LAINE, R. M. Organic/Inorganic Molecular Hybrid **Materials** From Cubic Silsesquioxanes. **Chemistry of Materials**, Washington, v.8, p.1592, 1996.
52. HONG, B.; THOMS, T. P. S.; MURTE, H. J.; LEBRUN, M. J. **Inorganic Chemistry**, Easton, v.36, p.6146, 1997.
53. FEHER, F. J.; WYNDHAM, K. D. Preconcentration of metal ions on silica gel modified with 3(1-imidazolyl)propyl groups . **Chemical Communication**, London, v.323, p. 263-267, 1998.
54. JAFFRES, P. A.; MORRIS, R. E., Synthesis of highly functionalised dendrimers based on polyhedral silsesquioxane cores. **Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions**, London, v. 16, p. 2767-2770, 1998.
55. SIROLA, K.; LAATIKAINEN, M.; PAATERO, E. Binding of transition metals by soluble and silica-bound branched poly(ethyleneimine). Part I: Competitive binding equilibria . **Colloids and Surfaces**, Amsterdam, v.296, p.158, 2007.
56. DIAS FILHO, N.L.; GUSHIKEM, Y. 2-Mercaptoimidazole Covalently Bonded to a Silica Gel Surface for the Selective Separation of Mercury(II) from an Aqueous Solution. **Separation Sciences and Technology**, New York, v.32, n.15, p.2535, 1997.
57. MOREIRA, J.C. ; GUSHIKEM, Y. Preconcentration of metal ions on silica gel modified with 3(1-imidazolyl)propyl groups . **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v.176, p.263, 1985.

58. DIAS FILHO, N.L.; CARMO, D.R.; ROSA, A.H. Selective sorption of mercury(II) from aqueous solution with an organically modified clay and its electroanalytical application. **Electrochimica Acta**, New York, v.52, p.965, 2006.
59. DIAS FILHO, N. L. Adsorption at surface-modified silica gels. **In: ENCYCLOPEDIA of surface and colloid science. 2.ed.** New York: Taylor & Francis, 2006. v.1, p.229-241.
60. DIAS FILHO, N.L.; CARMO, D.R. **Titulo do capitulo. In: ENCYCLOPEDIA of surface and colloid science. 2.ed.** New York: Taylor & Francis, 2006. v.1, p. 209–228.
61. BIENIOK, A. M.; BURGI, H. Structural distortions in Si₈O₁₂ fragments and D₄R units: A comparison between silsesquioxane molecules and LTA zeolites . **Journal of Physical Chemistry**, Ithaca, v.98, p.10735-10741, 1994.
62. DITTMAR, U.; HENDAN, B. J.; FLORKE, V.; MARSMANN, H. C. Funktionalisierte octa-(propylsilsesquioxane) (3-XC₃H₆)₈(Si₈O₁₂) modellverbindungen für oberflächenmodifizierte kieselgele . **Journal of Organometallic Chemistry**, Lausanne, v.489, 185-194, 1995.
63. RICHTER, I.; BURSCHKA, C.; TACKE, R. Titulo do artigo. **Journal of Organometallic Chemistry**, Lausanne, v.646, 200-203, 2002.
64. HEFTMANN, E. **Chromatography**. New York: Van Nostrand-Reinhold, 1967.
65. MIKES, O. **Laboratory handbook of chromatographic and allied methods**. Chichester: Ellis Howood, 1979.
66. STAHL, E. **Thin-Layer chromatography-A laboratory handbook**. Heindelberg: Springer-Verlag, 1969.
67. SING, K.S.W.; EVERET, D.H.; HAUL, R.A.W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R. A.; ROUQUERÓL, J.; SIEMIENIEWSKA, T. **Pure Applied and Chemistry**, Oxford, v.57, p.62, 1985.

68. MCQUARRIE, D.A.; SIMON, J.D. **Physical Chemistry: a molecular approach.** Sausalito: University Science Books, 1997.
69. TÓTH, J. Adsorption Isotherms. **In: ENCYCLOPEDIA of surface and colloid science.** New York: Taylor & Francis, 2002. p. 212.
70. DIAS, N.L.; DO CARMO, D.R. (2nd ed.). **ENCYCLOPEDIA of surface and colloid science.** New York: **vol. 1**, Taylor & Francis, New York (2006), pp. 209–228.
71. YUNES, S. Explanation and application of the physisorption and the chemisorption techniques in the characterization of solids in general and Catalysts in particular. **Norcross: Micromeritics Instruments Corp**, 1998. p.5.
72. GREGG, S.J. Adsorption, surface área and porosity. **London: Academic Press**, 1982.
73. WEBB, P.A.; ORR, C. Analytical methods in fine particle technology. **Norcross: Micromeritics Instruments Corp**, 1997. p.24.
74. TANMUSHI, B. Adsorption from solution. **London: Academic Press**, 1983.
75. JESUS, H. C.; COSTA, E. A.; MENDONÇA, A. S. F.; ZANDONADE, E. Distribuição de metais pesados em sedimentos do sistema estuarino da Ilha de Vitória-ES. **Química Nova**, São Paulo, v. 27, n. 3, p.378, 2004.
76. JIMENEZ, R. S.; BOSCO, S. M. D.; CARVALHO, W. A. Remoção de metais pesados de efluentes aquosos pela zeólita natural escolecita–influência da temperatura e do pH na adsorção em sistemas mono elementares. **Química Nova**, São Paulo, v. 27, n. 5, p. 734, 2004.
77. HANZLÍK, J.; JEHLICKA, J.; SEBEK, O.; WEISHAUPTOVÁ, Z.; MACHOVIC, V., Multi-component adsorption of Ag(I), Cd(II) and Cu(II) by natural carbonaceous materials. **Water Research**, New York, v.38, p.2178-2184, 2004.

78. JOUNG, J. K.; RAMM, E. I; PABO, C. O. A bacterial two-hybrid selection system for studying protein-DNA and protein-protein interactions. **Proc. Natl. Acad. Sci, U S A**, v.97, n.13, p.7382-7387, 2000.
79. OCHOA, E. G.; GENESCA, J., Understanding the inhibiting properties of 3-amino-1,2,4-triazole from fractal analysis. **Surface and Coatings Technology**, Lausanne, v. 184, p. 322-330, 2004.
80. CHICHARRO, M.; ZAPARDIEL, A.; BERMEJO E.; MORENO, M., Determination of 3-amino-1,2,4-triazole (amitrole) in environmental waters by capillary electrophoresis. **Talanta**, London, v. 59, p. 37-45, 2003.
81. QUERTEMONT, E.; ESCARABAJAL, M. D.; WITTE, P. D. Role of catalase in ethanol-induced conditioned taste aversion: a study with 3-amino-1,2,4-triazole. **Drug and Alcohol Dependence**, Limerick, v. 70, n. 1, p. 77-83, 2003.
82. TRIPATHI, G.N.R.; CLEMENTS, M. Adsorption of 2-mercaptopyrimidine on silver nanoparticles in water. **Journal of Physical Chemistry**, Ithaca, v. 107. p. 11125-11132, 2003.
83. CIESIELSKI, W.; ZAKRZEWSKI, R.; KRENC, A.; ZIEHINSKA, J. Iodimetric determination of 2-mercaptopyrimidines. **Talanta**. London, v. 47, p. 745-752, 1998.
84. HADJIKAKOU, S.; ANTONIADIS, C.D.; HADJILIADIS, N.; KUBICKI, M.; BINOLIS, J.; KARKABOUNAS, S. ; CHARALABOPOULOS, K. Synthesis and characterization of new water stable antimony (III) complex with pyrimidine-2-thione an in vitro biological study. **Inorganica Chimica Acta**, Lausanne, v.358, n.10, p.2861-2866, 2005.
85. BEREKET, G.; ÖGRETIR, C. ;YAMAN, M. ; HÜR, E. Tautomeric studies on 2-mercapto pyrimidines and their significance in corrosion process. **Theochem**, Amsterdam, v. 625, p. 31-38, 2003.

86. NANDEESH, L.S.; 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.
87. ZUCCHI, F.; TRABANELLI, G.; BRUNORO, G.; MONTICELLI, C.; ROCCHINE, G. Corrosion inhibition of carbon and low-alloy steels in sulfuric acid solutions by 2-mercaptopyrimidine derivatives. **Werkstoffe und korrosion**, Weidheim, v.44, p. 264-268, 1993.
88. PANG, Y.S. ; HWANG, H.J. ; KIM, M.S. adsorption of 2-mercaptopyridine and 2-mercaptopyrimidine on a silver colloidal surface investigated by Raman spectroscopy. **Journal of Molecular Structure**, Amsterdam, v .441, p. 63-76, 1998.
89. ZHANG, X.H.; WANG, S.F.; SUN, N.J. Direct determination of brucine by square wave voltammetry on 4-amino-2-mercaptopyrimidine self-assembled monolayer gold electrode. **Bioelectrochemistry**, Amsterdam, v. 65, p. 41-46, 2004.
90. KOKETSU, M.; FUKUTAA, Y.; ISHIHARA, H. Preparation of N,N-unsubstituted selenoureas and thioureas from cyanamides. Disponível em: <www.sciencedirect.com>. Acesso em: 15 nov. 2007.
91. KANEKO, C. ;SUGIMORO, A.; TANAKA, S. A facile one-step synthesis of cis-2-cyclopentene and cis-2-cyclohexene-1,4-diols from the corresponding cyclodienes. **Synthesis**, Stuttgart, p.876-877, 1974.
92. GUPTA, D.; SOMAN, G.; AND DEV, S. Thiourea, a convenient reagent for the reductive cleavage of olefin ozonolysis products. **Tetrahedron**, London, v.38, p.3013, 1982.
93. COSTA, R. M. **Preparação, caracterização e propriedades de materiais baseados em silsesquioxanos cúbicos: precursores de novos materiais e nanocompósitos.** 2003. **Dissertação (Mestrado)** – Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2003.

94. VOGEL, A.I. **Análise inorgânica quantitativa**. 4.ed. Rio de Janeiro: Guanabara, 1981.
95. TUNDO, P.; VENTURELLO, P. Catalysis mechanism of phosphonium salts supported on silica gel in organic-aqueous two-phase systems. **American Chemical Society**, Washington, v. 103, p. 856-861, 1981.
96. DIMONOVA, L.N.; DUDRYAVTSEV, G.V.; BRUSKINA, I.M.; ISPRAVNIKOVA, V.V. Sorption preconcentration of mercury (II) on silica gel chemically modified by 2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazole. **Journal American Chemical**, Baltimore, v. 42, p. 1047-1050, 1987.
97. MOREIRA, J.C.; PAVAN, L.C.; 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**, Wien, v. 3, p. 107-115, 1990.
98. CESTARI, A.R. ; AIROLDI, C. Thiol-anchored silica and its oxidized form – some divalent cations chemisorbed in aqueous and non-aqueous solvents. **Journal Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 6, n. 3, p. 291-296, 1995.
99. VORONKOV, M. G.; VLASOVA, N. N.; POZHIDAEV, Y. N.; KIRILLOV, A. I. Academy of Sciences of the USSR, translated from **Doklady Akademii Nauk SSSR**, Washington, v.320, n. 3, p. 658-662, 1991.
100. TOMALIA, D. A.; BAKER, H.; DEWALD, J. R.; HALL, M.; KALLOS, G.; MARTIN, S.; ROECK, J.; RYDER, J.; SMITH, P. A new class of polymers - starburst-dendritic macromolecules. **Polymer Journal, Singapore**, v. 17, n. 1, p. 117 -132, 1985.
101. SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRILL, T.C. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 5.ed. Rio de Janeiro: Guanabara, 1991.

102. ROCHA, J.C.; TOSCANO, I.A.S. ; BURBA, P. Lability of heavy metal species in aquatic humic substances characterized by ion exchange with cellulose phosphate . **Talanta**, London, v.44, p.69-74, 1997.
103. PADILHA, P.M. ; GOMES, L.A.M. ; PADILHA, C.C.F.; MOREIRA, J.C. ; DIAS FILHO, N.L. Determination of Metal Ions in Natural Waters by Flame-AAS after Preconcentration on a 5-Amino-1,3,4- Thiadiazole-2-Thiol Modified Silica Gel. **Analytical Letters**, New York, v.32, n.9, p.1807, 1999.
104. MOREIRA, J. C.; GUSHIKEM, Y. Preconcentration of metal ions on silica gel modified with 3(1-imidazolyl)propyl groups. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v.176, p.263, 1985.
105. DIAS FILHO, N. L.; GUSHIKEM, Y.; POLITO, W. L.; MOREIRA, J. C.; EHIRIM, E. O. Sorption and preconcentration of metal ions in ethanol solution with a silica gel surface chemically modified with benzimidazole. **Talanta**, London, v. 42, p.1625, 1995.
106. LAZARIN, A. M.; AIROLDI, C. Layered crystalline barium phosphate organofunctionalized for cation removal. **Chemistry of Materials**, Washington, v.18, p.2226, 2006.
107. HATHAWAY, B. J. ; TOMLINSON, A. A. G. Copper(II) ammonia complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, Amsterdam, v.5, p.1-43, 1970.
108. MASSACESI, M.; PONTICELLI, G.; RAMACHARY, C.; KRISHNAN, V.G. Electron spin resonance and electronic spectral investigation on square planar copper (II) complexes of N-ethyl- and N-propylimidazole. **Transition Metal Chemistry**, Weinheim, v.5, p.353-357, 1980.

109. REEDIJK, J. Electronic spectra and electron spin resonance of tetragonal copper (II) N-alkyl imidazole compounds, **Transition Metal Chemistry**, Weinheim, v.6, p.195-197, 1981.
110. LESSI, P. Propriedades da sílica gel modificada com o grupo 2,5-di mercapto-1,3,4-Tiadiazol (Bismutoli) e sua aplicação na extração e separação de cátions metálicos em meio não aquoso. **Dissertação (Mestrado)** - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 1995.
111. DIAS FILHO, N. L., Adsorption and structure of copper (II) complexes on a silica gel surface chemically modified with 2-aminothizole. **Polyhedron**, New York, v. 18, p. 2241-2247, 1999.
112. DIAS FILHO, N. L. Adsorption of copper(II) and cobalt(II) complexes on a silica gel surface chemically modified with 3 - amino - 1,2,4 - triazole. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, Amsterdam, v.144, n.1/3, p.219-227, 1998.
113. MASSACESI, M.; PONTICELLI, G.; RAMACHARY, C.; KRISHNAN, V.G. Electron spin resonance and electronic spectral investigation on square planar copper(II) complexes of N-ethyl- and N-propylimidazole. **Transition Metal Chemistry**, Weinheim, v.5, p.353, 1980.
114. ABRAGAM AND, A.; PRYCE, M.H.L. **Proc. R. Soc. Serie A**, London, v.206, p.164, 1951.
115. PEIGNEUR, P.; LUNSFORD, J.H.; DE WILDE, W.; SCHOONHEYDT, R.A. Spectroscopic characterization and thermal stability of copper(II) ethylenediamine complexes on solid surfaces, synthetic faujasites types X and Y. **Journal Physical Chemistry**, Ithaca, v.81, p.1179, 1977.