

UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS

INSTITUTO DE QUÍMICA

MOLÉCULAS DE *N*-BENZOILTIOUREIA E *N*-BENZOIL-*N'*-AMINO-*N''*-(2-PIRIDIL)-
GUANIDINA IMOBILIZADAS QUIMICAMENTE NA SUPERFÍCIE DE SÍLICA GEL:
SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDOS DE ADSORÇÃO DE Cu(II) e Co(II) EM
SOLUÇÃO

Rafael Gomes da Silveira

Dissertação apresentada ao Instituto de Química
da Universidade Federal de Goiás como requisito
parcial para obtenção do título de Mestre em
Química.

*Orientador: Prof. Dr. Edésio Fernandes da Costa
Alcântara*

Goiânia

2010

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, Ailton Pedro da Silveira e Sonia Maria Gomes da Silveira, a eles devo todas as minhas conquistas, pois sempre estiveram ao meu lado, como exemplo de honestidade, dignidade e de conquista.

A Beatriz, mulher da minha vida que esteve ao meu lado nos momentos mais importantes, compartilhando diariamente seus sonhos comigo e, que sem ela, tenho certeza que em meu caminho haveria muito mais espinhos.

As minhas irmãs Naira e Larissa, que apesar das brigas sempre estiveram ao meu lado.

Ao Dr. Antônio e Regina, pessoas especiais que admiro muito, onde tive a sorte de encontrá-los em minha caminhada. Pois me ajudaram a compreender melhor a vida, a forma de pensar e ver as pessoas, além disso, possibilitaram minha chegada até a universidade, e hoje, pude completar mais uma etapa.

Ao professor Dr. Edésio Alcântara, por ter me ajudado nessa longa caminhada, tendo inclusive, estado ao meu lado em todos os momentos, principalmente no início dos trabalhos em bancadas do laboratório e não deixou que apenas eu, tivesse ido embora com gosto de *N*-benzoiltiouréia na boca, enquanto preparávamos a mesma, e também, por toda a sua orientação, a qual me fez aprender muito.

AGRADECIMENTOS

Ao professor Dr. Paulo Sérgio de Souza pela valiosa ajuda nas medidas e análises de Absorção atômica.

Ao professor Dr. Aparecido Ribeiro de Sousa por sua rica colaboração nas discussões teóricas sobre as sínteses, e também, a aluna de pós-graduação Rubiane Marta pela ajuda na síntese da guanidina.

Ao professor Dr. Fabiano Molinos de Andrade por sua contribuição nos esclarecimentos sobre cromatografia em coluna.

Ao grande amigo Msc. Juvan Pereira que além de ter me apresentado ao professor Dr. Edésio, esteve sempre disposto com a sua experiência de laboratório e também, nos momentos de descontração quando tomávamos aquela loirinha ou aquela mulatinha gelada.

Ao amigo Msc. Carlos Otto pela ajuda nas medidas de porosidade e por sua valiosa parceria dentro do LQSP.

Ao amigo Msc. Fernando Pereira que teve paciência em me ensinar a usar o programa Látex para escrever essa dissertação, o que facilitou bastante este trabalho.

Aos amigos de pós-graduação Wesley Fonseca e Thiago Humberto que estiveram comigo, desde o meu primeiro dia de graduação até hoje. Os mesmos, também, foram prova das dificuldades encontradas por mim e da minha luta para superar todos os obstáculos durante este período.

E a todos aquele(a)s amigo(a)s e familiares importantes que estiveram comigo nesta caminhada, deixo meus mais sinceros agradecimentos.

SUMÁRIO

	Página
LISTA DE FIGURAS	VIII
LISTA DE TABELAS	XI
RESUMO	XIV
ABSTRACT	XVI
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 Adsorventes inorgânicos	1
1.2 Sílicio e alguns de seus compostos	2
1.3 Sílica Gel - Propriedades	3
1.4 Reatividade Química dos grupos silanóis ($\equiv\text{Si-OH}$) superficiais	5
1.5 Reações na superfície da Sílica	6
1.5.1 Agentes sililantes como modificadores da superfície $\equiv\text{Si-OH}$	6
1.5.2 Organofuncionalização da superfície da sílica Gel	8
1.6 Adsorção em superfícies sólidas	10
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	13
2.1 A molécula <i>N</i> -benzoiltioureia	13
2.1.1 Benzoiltioureia e derivados complexados com íons de metais de transição .	14
2.1.2 Benzoiltioureia ancorada em materiais adsorventes	15
2.2 A molécula de Guanidina	17
2.2.1 Guanidinas complexadas com metais de transição	18

	II
2.2.2 Guanidinas ancoradas em materiais adsorventes	20
OBJETIVOS	21
3 METODOLOGIA	22
3.1 Materiais e Equipamentos	22
3.1.1 Reagentes	22
3.1.2 Solventes	22
3.1.3 Equipamentos	23
3.2 Métodos	23
3.2.1 Desidratação dos Cloretos Metálicos	23
3.2.2 Preparação das Soluções	23
3.3 Preparação dos ligantes	25
3.3.1 Ligante <i>N</i> -benzoiltiouréia (BT)	25
3.3.2 Ligante <i>N</i> -benzoil- <i>N'</i> -amino- <i>N''</i> -(2-piridil)-guanidina (BG)	26
3.4 Separação Granulométrica da Sílica Gel	28
3.5 Ativação da Sílica Gel	28
3.6 Modificação da superfície da Sílica Gel com 3-cloropropiltrimetoxissilano . .	28
3.7 Funcionalização da superfície $\equiv\text{Si-CP}$	29
3.7.1 Com o ligante <i>N</i> -Benzoiltioureia ($\equiv\text{Si-BT}$)	29
3.7.2 Com o ligante <i>N</i> -benzoil- <i>N'</i> -amino- <i>N''</i> -(2-piridil)-guanidina ($\equiv\text{Si-BG}$) . . .	30
3.8 Caracterização dos Ligantes e dos Materiais	31
3.8.1 Determinação do intervalo de fusão do ligante <i>N</i> -benzoiltioureia (BT) e <i>N</i> -benzoil- <i>N'</i> -amino- <i>N''</i> -(2-piridil)-guanidina (BG)	31
3.8.2 Determinação do Teor de Cloreto de $\equiv\text{Si-CP}$	32
3.8.3 Determinação do Teor de Nitrogênio em $\equiv\text{Si-BT}$ e $\equiv\text{Si-BG}$	32
3.8.4 Determinação da Porosidade dos Materiais	33
3.8.5 Determinação Espectral na Região do Infravermelho (IV) dos Ligantes e dos Materiais	34
3.8.6 Análise termogravimétrica dos Materiais (TG)	34

3.9	Adsorção dos íons Cu(II) e Co(II) pelas Superfícies Funcionalizadas $\equiv\text{Si-BT}$ e $\equiv\text{Si-BG}$	35
3.9.1	Processo de adsorção dos íons Cu(II) e Co(II) em solução aquosa em função do pH	35
3.9.2	Processo de adsorção de Cu(II) e Co(II) em solução aquosa e etanólica em função do tempo de contato	35
3.9.3	Processo de adsorção de Cu(II) e Co(II) em solução aquosa e etanólica em função da concentração	36
3.9.4	Determinação por espectrometria de Absorção Atômica	36
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	38
4.1	Ponto de fusão dos ligantes Benzoiltiouréia e N-benzoil-N'-amino-N''-(2-piridinil)-guanidina	38
4.2	Aspectos Quantitativos sobre as reações na superfície da sílica	38
4.3	Estimativa de grupos silanóis em $\equiv\text{Si-OH}$ e análises quantitativas de cloreto em $\equiv\text{Si-CP}$ e de nitrogênio em $\equiv\text{Si-BT}$ e em $\equiv\text{SiBG}$	40
4.4	Análise do grau de porosidade dos materiais	42
4.5	Cálculo da distância média entre os grupos ligantes (BT e BG) em $\equiv\text{Si-BT}$ e $\equiv\text{Si-BG}$	43
4.5.1	Cálculo de densidade (d) para a molécula de N-benzoiltioureia e N-benzoil-N'-amino-N''-(2-piridil)-guanidina	45
4.5.2	Cálculo da área (S) ocupada para as moléculas de benzoiltiouréia e N-benzoil-N'-amino-N''-(2-piridinil)-guanidina	46
4.5.3	Cálculo da distância média (l) entre as moléculas de benzoiltiouréia e N-benzoil-N'-amino-N''-(2-piridinil)-guanidina	46
4.6	Análises espectrais de Infravermelho dos ligantes e dos materiais	48
4.6.1	Interpretação do espectro do ligantes BT	48
4.6.2	Interpretação do espectro do ligante BG	48
4.6.3	Interpretação do espectro dos materiais	49

	IV
4.7 Análises Térmicas dos materiais	54
4.8 Adsorção em solução	56
4.8.1 Consideração sobre o sistema de adsorção	56
4.8.2 Adsorção de íons de metais de transição pelas superfícies $\equiv\text{Si-BT}$ e $\equiv\text{Si-BG}$	60
4.8.3 Influência do pH da solução aquosa na adsorção dos íons sobre as superfícies de $\equiv\text{Si-BT}$ e $\equiv\text{Si-BG}$	62
4.8.4 Influência do tempo na adsorção dos íons em solução aquosa e etanólica pelas superfícies de $\equiv\text{Si-BT}$ e $\equiv\text{Si-BG}$	65
4.8.5 Isotermas de adsorção dos íons metálicos sobre a superfície funcionalizada em soluções aquosas e etanólicas em função da concentração do soluto . .	72
4.8.6 Complexos de metais de transição formados com os ligantes <i>N</i> - benzoiltiourea e <i>N</i> -benzoil- <i>N'</i> -amino- <i>N''</i> -(2-piridil)-guanidina suportados em superfície de sílica	83
5 CONCLUSÕES	85
PERSPECTIVAS	87
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	88

LISTA DE ABREVIATURAS

- cm - centímetros
- Co(II) - Cobalto
- CPTMS - 3-cloropropiltrimetoxissilano
- C_s - Concentração no sobrenadante
- Cu(II) - Cobre
- $^{\circ}C$ - graus Celsius
- DMC - diclorometano
- DMF - Dimetilformamida
- D_p - diâmetro médio dos poros
- FT-IR - Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier
- g - grama
- l - Distância média entre as moléculas ligantes
- IV - Infravermelho
- K' - Constante interfacial
- m_a - massa da amostra
- mg - Miligrama

- min - Minutos
- M_N - massa molar do nitrogênio
- N - constante de Avogadro
- NaAc - acetato de sódio
- N_1 - fração molar do soluto na solução
- N_1^s - Concentrações em termos de frações molares do soluto na superfície do adsorvente
- N_2 - Fração molar do solvente na solução
- N_2^s - Concentrações em termos de frações molares do solvente na superfície do solvente
- N_a - Número de mols do soluto adicionado
- n_{Cl} - Número de mols de cloreto
- nm - Nanômetro
- n_N - Número de mols de nitrogênio
- n_{OH} - número de grupos OH por grama de sílica
- N_f - Quantidade em mol do soluto adsorvido por uma massa m da superfície adsorvente em grama
- N_s - Número de mols do íon metálico no sobrenadante
- pH - Potencial hidrogeniônico
- S_{BET} - Área superficial específica
- $\equiv Si-OH$ - Sílica pura

- $\equiv\text{Si-CP}$ - Sílica modificada com 3-cloropropiltrimetoxissilano
- $\equiv\text{Si-BT}$ - Sílica funcionalizada com a molécula de *N*-benzoiltiouréia
- $\equiv\text{Si-BG}$ - Sílica funcionalizada com a molécula de *N*-benzoil-*N'*-amino-*N''*-(2-piridil)-guanidina
- TG - Termogravimetria
- THAM - 2-Amino-2-hidroximetil-propano-1,3-diol
- V_{HCl} - Volume de ácido clorídrico
- V_p - Volume de poros
- V_t - Volume total da solução
- Δ - Variação
- λ - Comprimento de onda
- δ - Deformação angular de ligações
- ν - Deformação axial
- $\%Cl$ - Porcentagem de cloro
- $\%N$ - Porcentagem de nitrogênio
- $\%OH$ - Porcentagem de grupos silanóis
- $[HCl]$ - Concentração de ácido clorídrico

LISTA DE FIGURAS

	Página
1 Formação da sílica através da policondensação de $\text{Si}(\text{OH})_4$	4
2 Unidades tetraédricas de SiO_4 na sílica gel, em vermelho os átomos de oxigênio nos vértices do tetraedro e em azul o átomo de silício no centro do tetraedro. . . .	4
3 Esquema das unidades de sílica formadas.	5
4 Distribuição aleatória dos grupos silanóis sobre a superfície da sílica.	5
5 Grupos silanóis do tipo livres (a), geminal (b) e vicinal (c).	6
6 Condensação dos grupos silanóis a grupos siloxanos por tratamento térmico. . . .	7
7 Reação dos grupos silanóis da superfície da sílica com dois grupos alcóxi do agente sililante	8
8 Rotas de imobilização de um grupo funcional L em superfície da sílica gel: rota heterogênea (A) e rota homogênea (B).	10
9 Representação generica da tiouréia e da <i>N</i> -benzoiltioureia.	13
10 Tiouréia como catalisador	14
11 Estruturas de ressonância do íon guanidínio	17
12 Esquema da reação de obtenção de guanidinas a partir de tiouréias <i>N</i> -substituídas	19
13 Reação de obtenção da <i>N</i> -benzoiltioureia.	26
14 Esquema reação de obtenção da <i>N</i> -benzoil- <i>N'</i> -(2-piridil)-tioureia	26
15 Reação de obtenção guanidina carregada a partir da tiouréia.	27
16 Obtenção da guanidina com $-\text{NH}_2$ livre.	28
17 Sistema reacional utilizado na obtenção de $\equiv\text{Si-CP}$	29

18	Reação de modificação da superfície da sílica gel com CPTMS.	29
19	Sistema usado na obtenção da $\equiv\text{Si-BT}$	30
20	Reação de funcionalização de $\equiv\text{SiCP}$ com N-benzoiltiouréia ($\equiv\text{SiBT}$).	30
21	Reação de funcionalização de $\equiv\text{SiCP}$ com BG ($\equiv\text{Si-BG}$).	31
22	Reações da troca iônica para determinação do teor de cloreto em $\equiv\text{Si-CP}$	32
23	Estruturas dos tautômeros existentes em equilíbrio para o molécula de <i>N</i> -benzoil- <i>N'</i> -amino- <i>N''</i> -(2-piridil)-guanidina	42
24	Curva de distribuição de tamanhos de poros (D_p) dos materiais.	44
25	Espectro de infravermelho da <i>N</i> -benzoiltioureia (BT) obtidos na faixa de 4000 a 500 cm^{-1}	49
26	Espectro de infravermelho da <i>N</i> -benzoil- <i>N'</i> -amino- <i>N''</i> -(2-piridil)-guanidina (BG) obtidos na faixa de 4000 a 500 cm^{-1}	50
27	Espectro de infravermelho de $\equiv\text{Si-OH}$	51
28	Espectro de infravermelho de $\equiv\text{Si-CP}$	51
29	Espectro de infravermelho de $\equiv\text{Si-BT}$	52
30	Espectro de infravermelho de $\equiv\text{Si-BG}$	52
31	Espectro dos materiais $\equiv\text{Si-OH}$, $\equiv\text{Si-CP}$, $\equiv\text{Si-BT}$ e $\equiv\text{Si-BG}$	53
32	Curvas de TG dos materiais $\equiv\text{Si-OH}$, $\equiv\text{Si-CP}$, $\equiv\text{Si-BT}$ e $\equiv\text{Si-BG}$	55
33	Curva de adsorção dos íons Cu(II) e Co(II) em solução aquosa a 25°C sobre a superfície $\equiv\text{Si-BT}$ em função do pH da solução	64
34	Curva de adsorção dos íons Cu(II) e Co(II) em solução aquosa a 25°C sobre a superfície $\equiv\text{Si-BG}$ em função do pH da solução	65
35	Isotermas de adsorção dos íons Cu(II) e Co(II) em solução aquosa pela superfície $\equiv\text{Si-BT}$, em função do tempo de agitação, a 25°C	70
36	Isotermas de adsorção dos íons Cu(II) e Co(II) em solução etanólica pela superfície $\equiv\text{Si-BT}$, em função do tempo de agitação, a 25°C	71
37	Isotermas de adsorção dos íons Cu(II) e Co(II) em solução aquosa pela superfície $\equiv\text{Si-BG}$, em função do tempo de agitação, a 25°C	71

38	Isotermas de adsorção dos íons Cu(II) e Co(II) em solução etanólica pela superfície $\equiv\text{Si-BG}$, em função do tempo de agitação, a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$	72
39	Isotermas de adsorção dos íons Cu(II) e Co(II) sobre a superfície de $\equiv\text{Si-BT}$ em meio aquoso tamponado a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$	77
40	Isotermas de adsorção dos íons Cu(II) e Co(II) sobre a superfície de $\equiv\text{Si-BT}$ em solução etanólica a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$	78
41	Isotermas de adsorção dos íons Cu(II) e Co(II) sobre a superfície de $\equiv\text{Si-BG}$ em meio aquoso tamponado a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$	78
42	Isotermas de adsorção dos íons Cu(II) e Co(II) sobre a superfície de $\equiv\text{Si-BG}$ em solução etanólica a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$	79
43	Forma linearizada das isotermas de adsorção dos íons Cu(II) e Co(II) sobre a superfície $\equiv\text{Si-BT}$ em solução aquosa tamponada a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$	79
44	Forma linearizada das isotermas de adsorção dos íons Cu(II) e Co(II) sobre a superfície $\equiv\text{Si-BT}$ em solução etanólica a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$	80
45	Forma linearizada das isotermas de adsorção dos íons Cu(II) e Co(II) sobre a superfície $\equiv\text{Si-BG}$ em solução aquosa tamponada a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$	80
46	Forma linearizada das isotermas de adsorção dos íons Cu(II) e Co(II) sobre a superfície $\equiv\text{Si-BG}$ em solução etanólica a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$	82

LISTA DE TABELAS

Página

1	Condições usadas nas determinações da concentração de metais nas soluções por absorção atômica	37
2	Teores de grupos silanóis, de cloreto (%Cl) e de nitrogênio (%N) nos materiais, e os respectivos números de mols (n_{OH}), (n_{Cl}) e (n_{BT} para <i>N</i> -Benzoiltiourea e n_{BG} para <i>N</i> -benzoil- <i>N'</i> -amino- <i>N''</i> -(2-piridil)-guanidina por grama de cada material.	41
3	Características físicas dos materiais: área superficial (S_{BET}), variação de área superficial (ΔS), volume de poros (V_p) e diâmetro médio de poros (D_p).	43
4	Densidade superficial de moléculas ligantes (d), área ocupada por uma molécula ligante (BT) e distância média entre as moléculas (l) em $\equiv SiBT$ e $\equiv SiBG$	47
5	Bandas de absorção na região de infravermelho e suas respectivas atribuições dos ligantes BT e BG	50
6	Bandas de absorção na região de infravermelho e suas respectivas atribuições dos materiais	54
7	Dados da perda de massa das curvas termogravimétricas nos intervalos de temperatura (ΔT) para os materiais $\equiv Si-OH$, $\equiv Si-CP$, $\equiv Si-BT$ e $\equiv Si-BG$	56
8	Adsorção Cu(II) em solução aquosa sobre a superfície de $\equiv Si-BT$ em função do pH	62
9	Adsorção Co(II) em solução aquosa sobre a superfície de $\equiv Si-BT$ em função do pH	63
10	Adsorção Cu(II) em solução aquosa sobre a superfície de $\equiv Si-BG$ em função do pH	63
11	Adsorção Co(II) em solução aquosa sobre a superfície de $\equiv Si-BG$ em função do pH	64
12	Cinética de adsorção de íons Cu(II) em solução aquosa tamponada em pH 6,0 sobre a superfície $\equiv Si-BT$	66

13	Cinética de adsorção de íons Co(II) em solução aquosa tamponada em pH 6,0 sobre a superfície $\equiv\text{Si-BT}$	67
14	Cinética de adsorção de íons Cu(II) em solução etanólica sobre a superfície $\equiv\text{Si-BT}$	67
15	Cinética de adsorção de íons Co(II) em solução etanólica sobre a superfície $\equiv\text{Si-BT}$	68
16	Cinética de adsorção de íons Cu(II) em solução tamponada em pH 6,0 sobre a superfície $\equiv\text{Si-BG}$	68
17	Cinética de adsorção de íons Co(II) em solução aquosa tamponada em pH 6,0 sobre a superfície $\equiv\text{Si-BG}$	69
18	Cinética de adsorção de íons Cu(II) em solução etanólica sobre a superfície $\equiv\text{Si-BG}$	69
19	Cinética de adsorção de íons Co(II) em solução etanólica sobre a superfície $\equiv\text{Si-BG}$	70
20	Adsorção de íons Cu(II) em solução aquosa tamponada em pH ótimo 6,0 sobre a superfície $\equiv\text{Si-BT}$ em função da concentração do sobrenadante a 25 °C.	73
21	Adsorção de íons Co(II) em solução aquosa tamponada em pH ótimo 6,0 sobre a superfície $\equiv\text{Si-BT}$ em função da concentração do sobrenadante a 25 °C.	74
22	Adsorção de íons Cu(II) em solução etanólica sobre a superfície $\equiv\text{Si-BT}$ em função da concentração do sobrenadante a 25 °C.	74
23	Adsorção de íons Co(II) em solução etanólica sobre a superfície $\equiv\text{Si-BT}$ em função da concentração do sobrenadante a 25 °C.	75
24	Adsorção de íons Cu(II) em solução aquosa tamponada em pH ótimo 6,0 sobre a superfície $\equiv\text{Si-BG}$ em função da concentração do sobrenadante a 25 °C.	75
25	Adsorção de íons Co(II) em solução aquosa tamponada em pH ótimo 6,0 sobre a superfície $\equiv\text{Si-BG}$ em função da concentração do sobrenadante a 25 °C.	76
26	Adsorção de íons Cu(II) em solução etanólica sobre a superfície $\equiv\text{Si-BG}$ em função da concentração do sobrenadante a 25 °C.	76
27	Adsorção de íons Co(II) em solução etanólica sobre a superfície $\equiv\text{Si-BG}$ em função da concentração do sobrenadante a 25 °C.	77

28	Valores teóricos de N^s (mol.g^{-1}); K' ($1.\text{mol}^{-1}$), coeficientes de correlação (r) das retas e valores de N_f/g (mol.g^{-1}) observados no patamar das isotermas de adsorção dos íons Cu(II) e Co(II) sobre as superfícies $\equiv\text{Si-BT}$ e $\equiv\text{Si-BG}$, em solução aquosa (pH ótimo) e etanólica a 25°C	81
----	--	----

RESUMO

Neste trabalho, sílica gel com área superficial específica (S_{BET}) de $407 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ foi modificada com a molécula de 3-cloropropiltrimetoxissilano (CPTMS), seguida da reação de funcionalização com os ligantes *N*-benzoiltiouréia (BT) e *N*-benzoil-*N'*-amino-*N''*-(2-piridil)-guanidina (BG) via rota heterogênea, obtendo os materiais $\equiv\text{Si-BT}$ e $\equiv\text{Si-BG}$, respectivamente. Os ligantes e os materiais funcionalizados foram caracterizados por ponto de fusão, espectroscopia de infravermelho, análises elementares de cloreto e de nitrogênio, medidas de porosidade e termogravimetria. A análise de nitrogênio indicou a presença de $2,14.10^{-4}$ e $8,30.10^{-6}$ mols de BT e BG por grama de materiais $\equiv\text{Si-BT}$ e $\equiv\text{Si-BG}$, respectivamente. As medidas de área superficial, volume de poros e de diâmetro médio dos poros dos materiais, mostraram uma diminuição de sua área superficial em relação ao material de partida. Os espectros de infravermelho apresentaram bandas características dos ligantes *N*-benzoiltiouréia, *N*-benzoil-*N'*-amino-*N''*-(2-piridil)-guanidina, bem como dos grupos cloropropil e dos grupos BT e BG covalentemente ligados na sílica. As superfícies funcionalizadas adsorveram íons Cu(II) e Co(II) , em soluções aquosas e etanólicas num sistema de batelada, a 25°C . Os dados cinéticos mostraram que o tempo necessário para que o sistema atinja o equilíbrio foi de aproximadamente 60 minutos em ambos os casos. As isotermas de adsorção dos íons metálicos em equilíbrio com $\equiv\text{Si-BT}$ e $\equiv\text{Si-BG}$ mostraram que os sistemas estão de acordo com o modelo proposto por Langmuir, onde a capacidade máxima de adsorção $N_f.\text{g}^{-1}$ ($\text{mol}.\text{g}^{-1}$) (experimental e teórico) mostra que o Cu(II) tem afinidade ligeiramente maior que o Co(II) , tanto em solução aquosa quanto em etanólica, para ambas as superfícies funcionalizadas.

Palavras chave: sílica, funcionalização, *N*-benzoiltiouréia, *N*-benzoil-*N'*-

amino-*N*'-(2-piridil)-guanidina, adsorção de íons.

ABSTRACT

In this work, silica gel with specific surface area (S_{BET}) of $407 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ was modified by reaction with the molecule of 3-chloropropyltrimethoxysilane (CPTMS), next of functionalization with the ligands *N*-benzoylthiourea (BT) and *N*-benzoyl-*N'*-amine-*N''*-(2-pyridyl)-guanidine (BG) by heterogeneous route, obtaining the materials $\equiv\text{Si-BT}$ e $\equiv\text{Si-BG}$, respectively. The ligands and the materials functionalized were characterized by than melting points, infrared spectroscopy, elementary nitrogen and chloride analyses, measurements of porosity and thermogravimetry. The nitrogen analysis indicated the presence of $2,14.10^{-4}$ and $8,30.10^{-6}$ mols of BT and BG for gram of materials $\equiv\text{Si-BT}$ e $\equiv\text{Si-BG}$, respectively. The measurements of superficial, volume of pores and average diameter of pores of the materials had show a reduction in relation to the departure material. The infrared spectra had presented characteristic bands from *N*-benzoylthiourea, *N*-benzoyl-*N'*-amine-*N''*-(2-pyridyl)-guanidine, as well from groups chloropropyl and ligands BT and BG covalently linked in silica. The functionalized surface adsorbed ions Cu(II) and Co(II), in aqueous and ethanolic solutions in system of batch, at 25°C . The kinetic data had showed that the necessary time so that the system reaches the balance was of approximately 60 minutes for both cases.

The isotherms of adsorption in equilibrium with $\equiv\text{Si-BT}$ and $\equiv\text{Si-BG}$ had show that the systems are in accordance with model proposed for Langmuir, and the data obtained of the maximum capacity of adsorption N_f/g ($\text{mol}.\text{g}^{-1}$) (experimental and theoretical) shows that adsorption of Cu(II) is slightly higher than adsorption Co(II), of both in aqueous and in ethanolic solution, on both functionalized surfaces.

Key Word: silica, functionalization, *N*-benzoylthiourea, *N*-benzoyl-*N'*-amine-*N''*-(2-pyridyl)-guanidine, ion adsorption.

1 INTRODUÇÃO

A preparação e busca de novos materiais adsorventes a partir de polímeros tem sido desenvolvida a partir da obtenção de compostos multifuncionais que apresentaram grandes avanços recentemente. Devido à possibilidade de se modificar a superfície desses materiais aparentemente inertes, permitem aproveitar suas características estruturais específicas resultantes, caracterizado pelo elevado potencial de aplicações nos campos científicos e tecnológicos (Arakaki & Airoidi, 1999).

A modificação da superfície de um polímero através da combinação de componentes orgânicos e inorgânicos constitui uma alternativa para a produção de novos materiais funcionais, cujas propriedades complementares não são encontradas em materiais convencionais. Assim, o direcionamento desses materiais quimicamente modificados, micro e mesoporosos, orgânico-inorgânicos, são resultantes do desenvolvimento de novas rotas de síntese, que visam procedimentos que empregam condições reacionais para minimizar a geração de resíduos monoméricos e, com isso, aumentar o grau de obtenção desses novos materiais. A utilização das propriedades resultantes desses materiais, ditos modificados e/ou funcionalizados, pode ser atribuída, principalmente, ao desenvolvimento de diversas técnicas de caracterização, as quais tem sido decisivas para o entendimento da estrutura, composição e organização do polímero (FONSECA & AIROLDI, 2003).

1.1 Adsorventes inorgânicos

Esses novos materiais adsorventes modificados e/ou funcionalizados podem ser utilizados principalmente, em separações cromatográficas, catalisadores suportados, pré-concentração de íons de metais de transição, adsorção de metais, troca iônica,

indústria de vidros, eletrônica, óptica e têxtil, sensores no preparo de cerâmicas supercondutoras e química ambiental, entre várias outras aplicações (BELYAKOVA & VARVARIN, 1999; SILVA et al., 2004).

Os polímeros com características de adsorventes inorgânicos mais utilizados para preparação de materiais modificados são os óxidos metálicos (SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , SnO_2 , Sb_2O_3), zeólitos, argilas naturais e vidros porosos (Arakaki & Airoidi, 1999). Estes materiais são os mais utilizados como suporte para ancoramento de moléculas orgânicas, principalmente de aminas, amidas, enzimas, aminoácidos, proteínas, além de substâncias inorgânicas como complexos metálicos, óxidos metálicos, haletos metálicos e compostos organometálicos ou catalisador metálico (COLLINS et al., 2002).

Dentre os adsorventes inorgânicos porosos de características poliméricas citados, o mais empregado como suporte é a sílica gel (SiO_2) (SILVA et al., 2004). Devido à composição química da sua superfície, que pode apresentar elevada área superficial, distribuição de tamanho e volume dos poros uniformes, além de propriedades como força mecânica e compressibilidade, fatores importantes na sua caracterização e classificação, e que tem grande influência em suas aplicações (UNGER, 1976; BENVENUTTI et al., 2004).

1.2 Sílicio e alguns de seus compostos

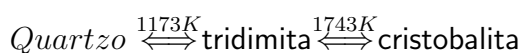
Dentre os elementos químicos encontrados naturalmente na crosta terrestre, o silício se destaca como um dos mais abundantes, sendo responsável por cerca de 28 % de sua composição (em massa), ficando atrás apenas do oxigênio com um teor de 47 %. Aproximadamente 60 % do silício se encontra na forma de silicatos, incluindo-se o quartzo e argila entre outros minerais (GREENWOOD & EARNSHAW, 1984).

Os materiais sólidos podem ser classificados de acordo com a regularidade com que átomos ou íons se arranjam entre si, formando estruturas cristalinas ou amorfa. Um material é considerado cristalino quando seus átomos estão situados numa disposição, onde existe uma ordenação de grande distâncias atômicas, tal que na solidificação os átomos se posicionarão entre si num arranjo tridimensional repetitivo, onde cada átomo

está ligado aos seus átomos vizinhos mais próximos, e para os materiais em que não existe uma ordenação atômica de longo alcance, são considerados não-cristalinos ou amorfos (Callister, 1991).

O composto dióxido de silício (SiO_2) é denominado sílica e pode ser encontrado nas fases cristalinas ou amorfa, sendo o quartzo e a terra de diatomácea, exemplos de sua forma cristalina, enquanto que sua forma amorfa é conhecida como sílica gel (PRADO et al., 2005).

A principal fase cristalina da sílica é o quartzo, que apresenta uma estrutura periódica, onde os átomos de oxigênio ocupam os vértices de um tetraedro, enquanto o átomo de silício ocupa o centro. Desse modo, outras fases podem ser formadas de acordo com as condições do meio, que dependem da temperatura, pressão e do grau de hidratação. Assim, em condições normais de pressão atmosférica, a sílica cristalina anidra, encontra-se em equilíbrio com três diferentes fases, em função da temperatura:



1.3 Sílica Gel - Propriedades

A sílica gel pode ser preparada pela adição de uma solução básica a silicatos para produzir Si(OH)_4 (Figura 1), o qual forma rapidamente a sílica gel hidratada, da qual uma parte da água de hidratação pode ser removida por aquecimento controlado (SHRIVER & ATKINS, 2008; KALAPATHY et al., 2002). É considerada um polímero inorgânico que possui uma estrutura formada por unidades tetraédricas de SiO_4 (Figura 2), distribuídas aleatoriamente, unidas por ligações do tipo siloxanos ($\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$) no seu interior e de grupos silanóis ($\equiv\text{Si-OH}$) na sua superfície (Figura 3) (CHRISTY & EGEBERG, 2005).

A superfície da sílica gel, sob condições normais é recoberta por grupos silanóis ($\equiv\text{Si-OH}$). O número desses grupos OH por unidade de área ($\alpha_{\text{OH-OH}} \text{ nm}^{-2}$) foi estimado por técnicas de caracterização, onde obteve-se um valor aproximado de 4 a 5 grupos OH.nm^{-2} . Estes valores foram confirmados recentemente por dados termo-

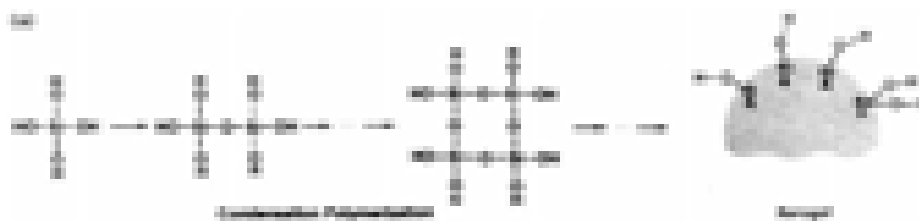


Figura 1: Formação da sílica através da policondensação de $\text{Si}(\text{OH})_4$.

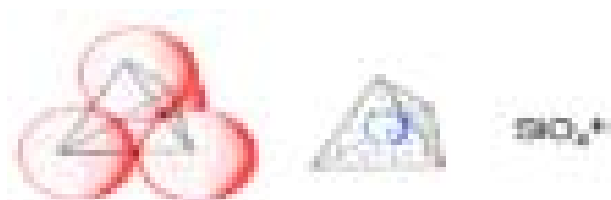


Figura 2: Unidades tetraédricas de SiO_4 na sílica gel, em vermelho os átomos de oxigênio nos vértices do tetraedro e em azul o átomo de silício no centro do tetraedro.

gravimétricos. Os 4 a 5 grupos silanóis ($\equiv\text{Si-OH}$) podem estar distribuídos de forma aleatória por 1 nm^2 de superfície (Figura 4) (FARIAS & AIROLDI, 2000b,a).

Os grupos silanóis superficiais ($\equiv\text{Si-OH}$) (Figura 5), podem ser do tipo: a) isolados, conhecida como a forma livre, onde existe apenas um grupo OH ligado a um átomo de silício; b) vicinais, onde os dois grupos silanóis estão ligados a um mesmo átomo de silício da rede inorgânica, possibilitando interação entre ambos através de ligações de hidrogênio e, c) geminais, que é a forma mais reativa desses grupos na superfície, acomodados em átomos de silício vizinhos, possibilitando assim, a ligação de hidrogênio entre esses grupos (ZHURAVLEV, 2000; JAL et al., 2004; PIZZUTI et al., 1997).

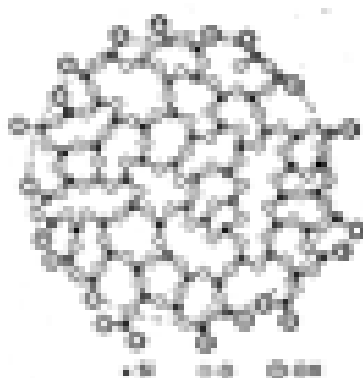


Figura 3: Esquema das unidades de sílica formadas.

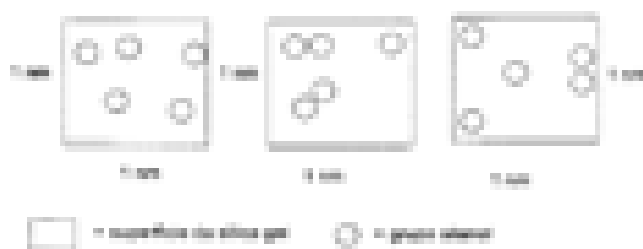


Figura 4: Distribuição aleatória dos grupos silanóis sobre a superfície da sílica.

1.4 Reatividade Química dos grupos silanóis ($\equiv\text{Si-OH}$) superficiais

Esses grupos silanóis superficiais ($\equiv\text{Si-OH}$) possuem um comportamento de ácido fraco de Bronsted, com pK_a em torno de 9, o que possibilita sua interação com moléculas orgânicas e inorgânicas de caráter básicas, obtendo-se desse modo, um material modificado com novas propriedades superficiais (Iler, 1979).

Devido ao fato de haver moléculas de água adsorvidas fisicamente e/ou ligadas por ligações de hidrogênio aos $\equiv\text{Si-OH}$, se faz necessário realizar a sua ativação térmica, com a finalidade de deixá-los ativos, mantendo-se assim suas propriedades reacionais.

A superfície da sílica gel, através dos grupos silanóis, sofre mudança quando submetida a um tratamento térmico progressivo. Essas mudanças podem ser



Figura 5: Grupos silanóis do tipo livres (a), geminal (b) e vicinal (c).

observadas na faixa de temperatura de 25 a 790 °C. Quando aquecida até aproximadamente 150 °C ($\approx 420\text{K}$), a superfície hidratada perde moléculas de água fisicamente adsorvidas e/ou por ligações de hidrogênio, dando origem a uma superfície com predominância de grupos silanóis ativos. Com o aquecimento entre 200 e 400 °C (473 a 673K), inicia-se a condensação de grupos silanóis vicinais e geminais, com liberação de mais moléculas de água, e formação de pontes de siloxanos. Em 400 °C ocorre a condensação dos grupos silanóis livres, aumentando a quantidade de siloxanos. Acima de 790 °C ($\approx 1070\text{ K}$) apenas grupos siloxanos estarão presentes e a sílica, desse modo, se torna inativa (Figura 6) (UNGER, 1976; VRANCKEN et al., 1995; FARIAS & AIROLDI, 2000b,a; BERGNA & ROBERTS, 2005).

1.5 Reações na superfície da Sílica

1.5.1 Agentes sililantes como modificadores da superfície $\equiv\text{Si-OH}$

As reações de modificação dos grupos silanóis ($\equiv\text{Si-OH}$) da superfície de sílica ocorrem principalmente através de reações clássicas de substituição nucleofílica (S_n). Como os grupos silanóis são os responsáveis pela reatividade química desta superfície, as reações desta com os agentes sililantes ocorrem com a eliminação de prótons quando envolve principalmente moléculas do tipo: clorossilanos, alcóxissilanos, compostos organometálicos, haletos metálicos e óxidos metálicos.

Uma das formas de se explorar a reatividade química dos grupos silanóis

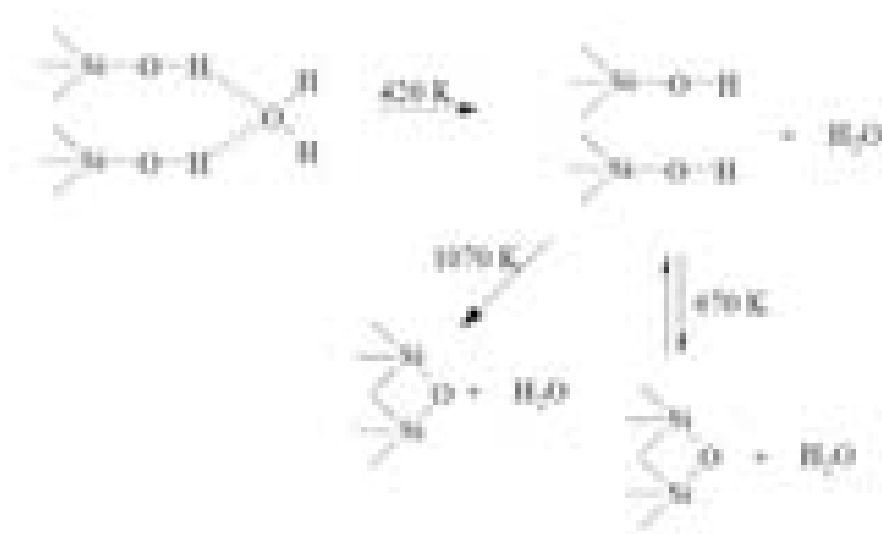


Figura 6: Condensação dos grupos silanóis a grupos siloxanos por tratamento térmico.

($\equiv\text{Si-OH}$) é reagindo-se os mesmos com moléculas sililantes do tipo alcoxissilano, que genericamente são representadas por $(\text{RO})_3\text{-Si-E-X}$, onde grupos OR podem ser grupos metoxilas e/ou etoxilas; o grupo E como espaçador, geralmente uma cadeia propílica $(\text{CH}_2)_3$ e, o grupo X como sendo um grupo de saída que pode ser um halogênio (Cl, Br, I) ou mesmo, um grupo funcional do tipo amino (NH_2), mercapto (SH), ácido (COOH), epóxi(H_3CCO), dentre outros. Desse modo, o grupo alcoxissilano passa a ser quimicamente ligado aos grupos silanóis da superfície, cujo processo é denominado de organomodificação ou simplesmente, modificação (Airoidi, 2008).

Devido a alta sensibilidade à hidrólise do grupo OR das moléculas $(\text{RO})_3\text{-Si-E-X}$, essa classe de reagentes deve ser manuseada em atmosfera inerte, pois a reação com a superfície ocorre por esse grupo. A Figura 7 mostra o ataque nucleofílico provocado pelos grupos alcóxidos aos grupos silanóis da sílica. Os três grupos OR podem reagir com três grupos silanóis da superfície mas, por razões de natureza estérica, geralmente encontra-se ligado a um ou, no máximo a dois átomos de oxigênio do substrato inorgânico (UNGER, 1976; LU et al., 2002; JAL et al., 2004; SALES et al., 2004; BERGNA & ROBERTS, 2005).

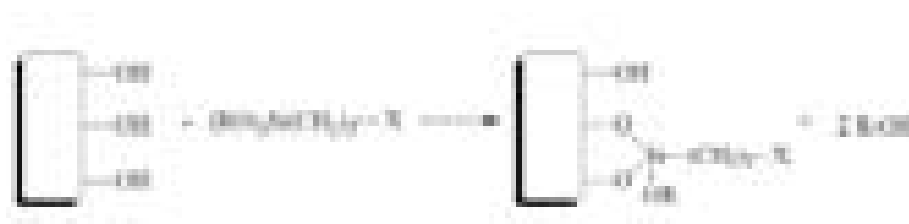


Figura 7: Reação dos grupos silanóis da superfície da sílica com dois grupos alcóxi do agente sililante

De acordo com a modificação prévia na superfície, a parte X (Figura 7) contida no agente sililante após o processo final da reação, conduz a um novo material, que pode apresentar propriedades específicas, possibilitando a inserção de moléculas de interesse via ligação covalente, com formação de novos materiais para as mais diversas atividades científicas e tecnológicas (JAL et al., 2004).

1.5.2 Organofuncionalização da superfície da sílica Gel

O desenvolvimento no campo de síntese de novos agentes sililantes contendo uma enorme variedade de funções orgânicas inseridas em suas cadeias, impulsionou o processo de organofuncionalização da superfície da sílica gel, via ligação covalente. O material obtido a partir da modificação da superfície do polímero inorgânico se reflete na capacidade de interagir com diversas espécies como íons metálicos, complexos metálicos, proteínas, ftalocianinas, metaloporfirinas e enzimas (FONSECA & AIROLDI, 2003).

A principal preocupação no processo de fixação de uma espécie na superfície de um suporte é estabelecer um procedimento de ancoramento, que sirva de base para ligar uma grande variedade de substâncias. Após estabelecida a melhor forma de proceder a reação de modificação, pode-se utilizar várias técnicas de análise e teorias que predigam, de modo qualitativo e quantitativo, as mudanças que a superfície modificada sofreu.

Basicamente, a superfície da sílica gel pode ser modificada com grupos funcionais por dois processos: a inorganofuncionalização, na qual o agente modificador é

um óxido metálico ou um haleto metálico, e a organofuncionalização, onde o agente modificador geralmente é um composto organossilano (alcoxissilano ou clorossilanos). Estes agentes podem reagir pelas duas extremidades, sendo que uma reage com a superfície da sílica e a outra liga-se ao grupo funcional (FONSECA & AIROLDI, 2003).

O processo de organofuncionalização da superfície da sílica consiste no uso de um agente modificador, que contém um determinado grupo orgânico, neste caso, um alcoxissilano, que é ligado à superfície da sílica por interação entre o radical alcoxi e as hidroxilas (silanóis) superficiais. O grupo orgânico contido na extremidade da cadeia poderá sofrer novas reações, aumentando o número de espécies imobilizadas (FONSECA & AIROLDI, 2003). O processo de funcionalização de superfícies inorgânicas tem sido bastante estudada e utilizada, com a intenção de adicionar novas propriedades específicas, que dependem do grupo funcional que foi imobilizado na superfície (Alcântara et al., 2007).

Para realizar uma reação de funcionalização da superfície da sílica gel, duas rotas básicas podem ser usadas, a rota homogênea (rota A) e a rota heterogênea (rota B). Essas rotas resultam no mesmo produto, conforme mostra a Figura 8 (SALES et al., 2002). Na rota A (caminho homogêneo), o agente modificador que é um alcoxissilano, reage com o grupo funcional de interesse, seguida da reação com a superfície da sílica. Na rota B (caminho heterogêneo), acontece o processo inverso, onde o agente modificador reage com a sílica, obtendo-se assim a superfície modificada, que depois será funcionalizada via ligação covalente com o substituinte nucleofílico (grupo funcional de interesse) obtendo o material funcionalizado. Tem-se observado que a rota A produz um melhor rendimento de funcionalização e também pode apresentar uma caracterização mais precisa, no entanto, a rota B é a mais utilizada devido às suas facilidades operacionais. Em ambas as rotas, utilizam-se solventes orgânicos (xileno, DMF, etanol, etc.) em suas etapas (SALES et al., 2002).

Várias moléculas podem ser ancoradas na superfície da sílica, entre as que mais são utilizadas destacam-se aquelas que possuem sítios de ligação do tipo: oxigênio, nitrogênio, enxofre, fósforo como centro de coordenação. Dependendo da rota

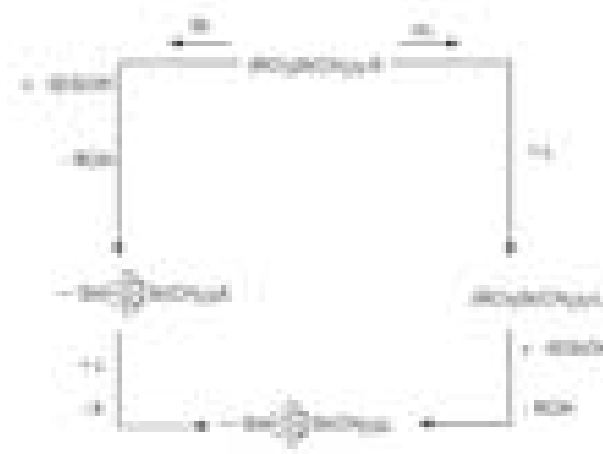


Figura 8: Rotas de imobilização de um grupo funcional L em superfície da sílica gel: rota heterogênea (A) e rota homogênea (B).

de síntese, moléculas funcionalizadas contendo tais centros, podem comportar-se como ligantes mono, bi e polidentados (Arakaki & Airoidi, 1999; VAZ & PITOMBO, 1999; SALES et al., 2004; PÉREZ-QUINTANILHA et al., 2006; WANG et al., 2005).

Neste trabalho, foi feita a funcionalização da sílica gel através da rota B (caminho heterogêneo), onde os grupos metoxilas do agente modificador 3-cloropropiltrimetoxissilano reagiram com os grupos silanóis da sílica, seguido de uma reação de substituição nucleofílica com os ligantes *N*-benzoiltioureia (BT) e *N*-benzoil-*N'*-amino-*N''*-(2-piridil)-guanidina (BG).

1.6 Adsorção em superfícies sólidas

Adsorção é o termo utilizado para descrever o fenômeno no qual moléculas que estão presentes em um fluido (líquido ou gasoso) concentram-se espontaneamente sobre uma superfície sólida, ou seja, na interface das duas fases imiscíveis.

Neste processo, a força entre as ligações envolvidas entre o adsorbato (átomos ou moléculas que estão sendo adsorvidas) e o adsorvente (superfície) caracterizam o tipo de processo envolvido. Estes processos são classificados de acordo com as fases

que constituem a interface: líquido-gás, sólido-gás e sólido-líquido. Conforme os tipos de interações observadas nessas interfaces, tem-se os processos chamados de adsorção física (fisissorção), de caráter físico, adsorção química (quimissorção), de caráter químico, e troca iônica (SIMONI et al., 2005).

A adsorção física é caracterizada por apresentar fracas interações do tipo íon-dipolo, dipolo-dipolo e genericamente do tipo van der Waals entre o adsorvente e o adsorbato, sem que haja mudanças em sua natureza química, ou seja, não ocorre a formação e nem o rompimento de ligações químicas. Já na adsorção de caráter químico, ocorrem interações iônicas e covalentes, isto é, efetivas ligações químicas entre as espécies.

Um processo muito abordado envolvendo a adsorção de caráter químico está relacionado fundamentalmente através da exploração da capacidade de adsorção de cátions metálicos em presença de solventes, por matrizes de sílica funcionalizada contendo centros básicos, sendo os mais comuns o nitrogênio, o oxigênio e o enxofre. De acordo com os centros básicos, o material pode apresentar certa seletividade quanto ao metal a ser adsorvido, levando em conta os conceitos de dureza e maciez de ácidos e bases (PRADO et al., 2004).

Em termos quantitativos, pode-se avaliar a capacidade de adsorção sobre determinados materiais porosos através da obtenção de isotermas, que são modeladas matematicamente, respeitando as condições de um determinado modelo teórico. A análise da isoterma de adsorção revela a quantidade de soluto que foi adsorvida pela matriz em função de sua concentração. A determinação desta capacidade de adsorção é dada pela diferença entre as concentrações inicial e final do soluto. Assim, este parâmetro reflete quantitativamente a capacidade de adsorção da superfície modificada (FARIAS & AIROLDI, 2000b).

Os modelos de isoterma mais encontrados na literatura são descritos por equações relativamente simples e geralmente relacionam a quantidade de soluto em função da concentração no equilíbrio do processo. Alguns dos modelos de adsorção aplicados são: Langmuir, Brunauer-Emmet-Teller (BET), entre outros (LANGMUIR, 1918;

OZKAYA, 2006).

O modelo de Langmuir para a adsorção na interface sólido-solução, onde predomina a adsorção em monocamada, tem sido estudado com a utilização de vários tipos de adsorventes. Esse tipo de adsorção ocorre sempre que uma quantidade adsorvida alcança um valor máximo em determinada concentração do soluto e permanece constante (FARIAS & AIROLDI, 2000b,a).

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 A molécula N-benzoiltioureia

A molécula *N*-benzoiltioureia faz parte de uma classe de moléculas conhecidas como tioureias ou tiocarbamidas. São intermediários importantes em síntese orgânica, sendo utilizadas na obtenção de diversas substâncias como guanidinas, isotiocianato de arila, arilcianamidas e benzotiazol, entres outras. As tiouréias e seus *N*- e *N,N'*-alquil e aril derivados são moléculas que apresentam uma grande tendência de formar complexos com íons metálicos, onde a coordenação acontece normalmente através do átomo de enxofre. Já os ligantes *N*-tiouréia contendo um grupo benzoil ligado ao átomo de nitrogênio (Figura 9), representados pela fórmula geral $R_1R_2N-CS-NH-CO-Ph$, apresenta a capacidade de formar com íons metálicos (M) um anel quelato $M(S,O)$, onde os compostos obtidos são de composição ML_2 (COSTA & PESCO, 1992).

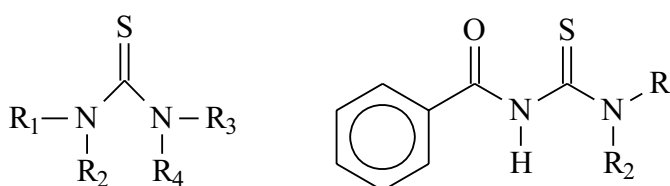


Figura 9: Representação generica da tiouréia e da *N*-benzoiltioureia.

As tiouréias são moléculas que apresentam uma ampla variedade de aplicações em química medicinal, principalmente em atividades antibacteriana, fungicida, herbicida e rodenticida. Uma das aplicações mais interessantes das tiouréias em síntese

orgânica tem sido a sua utilização como catalisadores orgânicos (Figura10) (Saeed et al., 2010).

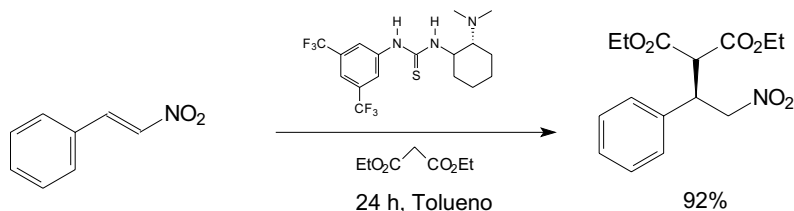


Figura 10: Tiouréia como catalisador

As tiouréias e seus derivados podem ser sintetizados por diversas rotas:

a) reação de anilina com tiocianato de sódio ou amônio na presença de um ácido forte; b) isotiocianato de benzoíla com aminas em meio básico; c) tetraisotiocianato de sílcio com aminas primárias ou secundárias; d) tiouréias não substituídas com aminas a 170-180 °C; e) isotiocianatos com amônia ou aminas; f) amina primária com sulfeto de carbono na presença de acetato de mercúrio e solução aquosa de amônia e, g) cianidas com ácido clorídrico e LiAlH_4 ou ácido sulfúrico na presença de amônia (COSTA & PESCO, 1992).

2.1.1 Benzoiltioureia e derivados complexados com íons de metais de transição

Domínguez et al. (2002), prepararam complexos de ouro(III) e paládio(II) e outros metais de transição utilizando benzoiltioureias como agente complexante. Nestes estudos, o ligante *N*-Benzoil-*N'*,*N*-dietiltioureia foi usado para extrair paládio(II) e ouro(II) de solventes em presença de solução 0,1 M de NaCl. O coeficiente de distribuição foi determinado como uma função da concentração do metal, concentração da fase aquosa e da fase orgânica. Os dados obtidos experimentalmente da distribuição foram analisados pelo software LETAGROP-DISTR obtendo o modelo termodinâmico correspondente à extração dos metais. Os complexos de paládio foram obtidos por agitação de quantidades de metal e ligante em solução etanólica na proporção estequiométrica de 1:2, onde obteve-se um rendimento entre 74 e 80,9 %. Estes complexos formados

foram caracterizados por NMR e FTIR, que confirmaram a proporção estequiométrica 1:2 (metal:ligante). A formação de cristais dos complexos de paládio-*N*-Benzoil-*N'*-dietiltiourea, em solução metanólica, levou à caracterização por difração de raios-X.

Merdivan et al. (2000) desenvolveram e estudaram um novo procedimento de extração sólido-líquido de metais de transição (Cu(II), Co(II), Ni(II), Cd(II) e Pb(II)) com o uso de *N,N*-dibutil-*N'*-benzoiltiourea como agente complexante. O efeito do tempo de equilíbrio, pH em fase aquosa e concentração do agente complexante usado na eficiência da extração destes metais foram analisados e discutidos. A interferência de vários íons foi examinada. Este método foi aplicado na determinação destes metais.

Ozpozan et al. (2000) sintetizaram alguns complexos de metais de transição usando *N,N*-dihexil-*N'*-benzoiltiourea (DHBT), obtendo complexos do tipo $M(DHBT)_n$ [$M = Ni, Pd, Pt$ ($n=2$), Ru ($n=3$)]. Os mesmos foram estudados por DTA e TG. A caracterização dos produtos finais de decomposição foi feita por difração de raios-X, espectroscopia de infravermelho e UV-Vis, os quais evidenciaram suas estruturas e os sítos de ligações com os metais.

Aamrani et al. (1999) estudaram a extração de cobre(II) de soluções aquosas e orgânicas, usando-se os derivados de *N*-(tiocarbamoil)benzamidina e de *N*-benzoiltiourea. A extração do metal mostrou ser altamente influenciada pela estrutura do derivado da benzoiltiourea, enquanto que os derivados de tiocarbamoilbenzamidina foram menos eficientes nessa mesma extração. A extração em solventes orgânicos mostrou ser mais eficiente do que em fase aquosa, em relação à quantidade de metal extraído.

2.1.2 Benzoiltiourea ancorada em materiais adsorventes

COSTA & PESCO (1992) prepararam sílica gel modificada com grupos *N*-acil, *N'*-benzoiltiourea, caracterizaram por análises químicas de nitrogênio e enxofre e por espectroscopia de infravermelho. Os dados obtidos confirmaram a modificação. A capacidade de adsorção dos íons Ni(II), Cu(II), Zn(II) e Cd(II) de soluções etanólicas foi estudada e os coeficientes de seletividade dos complexos suportados formados mostram

a seqüência de seletividade $\text{Cu} > \text{Zn} \approx \text{Cd} \approx \text{Ni}$.

Zhao et al. (2010) prepararam um novo material adsorvente seletivo para íons urânio (VI) baseado em carvão ativado ancorado com a molécula de benzoiltiourea, onde a molécula suportada foi obtida através da hidroxilação, amidação e reação com isotiocianato de benzoíla. O material obtido foi estudado por análise elementar total e espectroscopia vibracional na região do infravermelho, os quais comprovaram o sucesso da reação da benzoiltiourea na superfície do carvão ativado. Foram analisados também os parâmetros que influenciam a adsorção como: tempo, pH, concentração dos íons e temperatura. Os resultados foram obtidos utilizando isotermas de adsorção do tipo Langmuir e Freundlich. O estudo indicou ainda, que a benzoiltiouréia ancorada em carvão ativado adsorve íons urânio na presença de íons competidores como Na^+ , Co^{2+} , Sr^{2+} , Cs^+ e La^{3+} .

Rether & Schuster (2003) modificaram a superfície de dendrímeros de poliamidoamina (PAMAM) usando um processo em duas etapas com grupos benzoiltiourea, obtendo um novo material quelante com a capacidade de extrair íons de metais tóxicos de soluções. Foram estudados os complexos com íons Co(II) , Cu(II) , Hg(II) , Ni(II) , Pb(II) e Zn(II) utilizando o polímero-suportado pelo método de ultrafiltração. A interação dos diferentes íons de metais foi determinada medindo-se a quantidade de íons de metais retidos, variando o pH da solução. Os resultados mostraram que todos os metais tiveram a maior quantidade retida em pH 9 e que os complexos formados com Cu(II) e Hg(II) foram os complexos mais estáveis com o polímero modificado com benzoiltiourea e podem ser separados seletivamente de soluções que contêm os outros íons estudados. O material apresentou a propriedade de poder ser regenerado depois de formar os complexos e ser reutilizado várias vezes na adsorção de íons metálicos.

Olkhoviyk et al. (2004) preparam uma sílica mesoporosa modificada com 1-benzoil-3-propiltiourea com estrutura cúbica, MCM-48. O material foi caracterizado por análises elementares, medidas de porosidade e termogravimetria. Estudou-se o potencial desse material quanto à sua regeneração e, também, como adsorvente para íons Hg^{2+} em soluções aquosas, através das isotermas de adsorção.

2.2 A molécula de Guanidina

A constante demanda por novos sistemas ligantes que suportam centros metálicos cataliticamente ativos promove o desenvolvimento da química de coordenação, que busca novos compostos cada vez mais elaborados para serem usados nesse contexto. Durante a procura por sistemas mais sofisticados, classes de moléculas relativamente simples, com potencial para satisfazer as características desejadas, são frequentemente esquecidas e recebem desproporcional atenção. Até certo ponto, as guanidinas apresentam-se como moléculas que satisfazem tais necessidades.

Em 1861, Strecker conseguiu isolar a substância CH_5N_3 (Guanidina), como produto da degradação de guanina. Podemos encontrar guanidinas livres ou sais de guanidina na natureza em pequenas quantidades (Yokoi et al., 1991).

As guanidinas são espécies orgânicas que possuem em sua estrutura um carbono sp^2 ligado a três átomos de nitrogênio. Sua estrutura permite a formação de diferentes derivados N , N' , N'' -substituídos, sendo este um dos fatores mais atrativos na utilização desses compostos como ligantes. Guanidinas são bases fortes, cuja basicidade está relacionada à estabilidade de seus ácidos conjugados (íon guanidínio), onde a carga positiva pode ser dispersa em três átomos de nitrogênio através de ressonância (Figura 11). Essa característica dá a essa classe de moléculas uma flexibilidade estéreoelétrica capaz de gerar diferentes modelos de coordenação quando ligadas ao cobre, tanto como guanidinas quanto como seus ânions $[(\text{RN})_2\text{CNR}_2]^-$ [guanidinato(-1)] e $[(\text{RN})_3\text{C}]^{2-}$ [guanidinato(2-)] (Bailey & Pace, 2001).

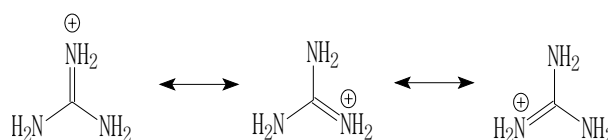


Figura 11: Estruturas de ressonância do íon guanidínio

Recentemente, a exploração das propriedades ligantes das guanidinas e

seus ânions tem se intensificado, e uma variedade de modos de coordenação têm sido caracterizados em complexos com diferentes metais, sendo observado que as propriedades associadas com substituintes das guanidinas têm efeito pronunciado na química dos complexos resultantes (Bailey & Pace, 2001; Coles, 2006).

O desenvolvimento de novas metodologias de síntese de guanidinas tem atraído a atenção de vários grupos de pesquisa e, em 2001, foi publicada uma revisão sobre coordenação química de guanidinas e guanidinato (Bailey & Pace, 2001). Esse interesse se deve ao fato da grande possibilidade de aplicação das guanidinas com atividade biológica como anti-histamínicos, anti-hipertensivos, antiinflamatórios, antibacterianas, dentre outras.

As tioureias são bons reagentes para obtenção de guanidinas, pois podem ser facilmente obtidas e em bons rendimentos. Um dos métodos de síntese de guanidina consiste no uso de tiófilos inorgânicos (metais pesados capazes de se complexar ao enxofre) como, por exemplo, o cloreto de mercúrio, óxido de mercúrio ou óxido de chumbo, e é o método mais versátil para guanilação de tiouréias. O tiófilo inorgânico promove a eliminação de M_2S da tiouréia, formando uma carbodiimida que é interceptada por uma amina nucleofílica, obtendo como produto final uma guanidina.

As *N*-benzoilguanidinas podem ser sintetizadas a partir de tiouréias *N*-substituídas contendo o grupo benzoíla (Figura 12), que atua adequadamente as tiouréias nas reações de guanilação com $HgCl_2$. Ultimamente, esse processo apresentou um grande avanço na síntese de guanidinas densamente substituídas, contendo grupos eletronicamente neutros, doadores e retiradores de elétrons. A limitação é o uso de $HgCl_2$, um sal de metal pesado tóxico (Cunha et al., 2001).

2.2.1 Guanidinas complexadas com metais de transição

Hoffmann et al. (2009) sintetizaram e caracterizaram quatro ligantes do tipo guanidina-piridina. Foram demonstradas suas propriedades coordenantes, através da reação com cloreto de cobalto(II). Os complexos preparados tiveram suas estruturas determinadas por análises de difração de raios-X, espectroscopia UV/Vis e espectrometria

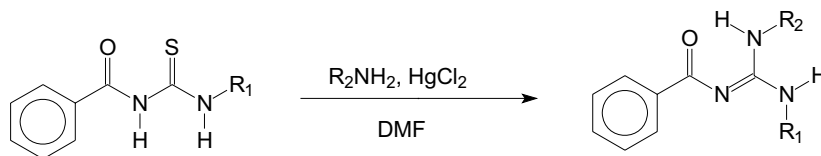


Figura 12: Esquema da reação de obtenção de guanidinas a partir de tiuréias *N*-substituídas

de massas. Os resultados mostraram que os complexos neutros exibiram uma coordenação tetraédrica ao átomo de cobalto, enquanto que nos complexos quelatos, o átomo de cobalto apresenta uma coordenação de pirâmide trigonal. A caracterização estrutural e a análise do efeito do íon cobalto(II) no ligante também foram estudados por fluorescência.

Glasovac et al. (2010) sintetizaram complexos de níquel com quatro guanidinas contendo grupos alquila laterais e caracterizados por espectrometria de massas. Em contraste com outras bases nitrogenadas, o espectro de soluções contendo essas guanidinas é dominado pelos sinais de bases nitrogenadas protonadas, BH^+ . Sob condições de ionização suaves, íons níquel(II) podem ser melhor descritos como complexos dos íons guanidínio BH^+ . Para derivados de guanidina com pelo menos dois grupos *N,N*-dimetilaminopropil nas cadeias laterais, a formação de complexos de amino-níquel é favorecida. A diferença acentuada entre os complexos formados em solução aquosa de nitrato de níquel(II), na presença de guanidinas, quando comparadas a outras bases fracas contendo nitrogênio pode ser atribuída à alta basicidade da guanidinas, o que torna a sua protonação muito mais favorecida do que seu funcionamento como possíveis ligantes para o centro metálico.

Kohn et al. (2005) sintetizaram e caracterizaram três complexos bidentados de zinco(II) e um de molibdênio(0) com o ligante neutro tridentado *N',N''*-diisopropil-(*S*)-2-(*N,N*-dialquilaminometil)-pirrolidina-1-carboximidamida. As estruturas dos cristais foram caracterizadas por difração de raios-X, mostrando o zinco(II) em um ambiente tetraédrico em que o C2 do lado do átomo de nitrogênio da cadeia e do grupo imina, coordena ao íon metálico. O complexo formado com molibdênio também teve sua estrutura

determinada por difração de raios-X. Uma das guanidinas foi tratada com $(\text{nbd})\text{Mo}(\text{CO})_4$ ($\text{nbd} = 2,5\text{-norbornadieno}$) agindo como um ligante tridentado com $\text{Mo}(0)$ no centro em um ambiente de coordenação octaédrica. A Espectroscopia de RMN foi feita para determinar as estruturas em solução, sendo posteriormente confirmada por análise de difração de raios-X em monocristal.

2.2.2 Guanidinas ancoradas em materiais adsorventes

Misaclides et al. (2001) prepararam uma zeolita natural modificada com polihexametilguanidina e estudaram a adsorção de Cr(VI) usando a técnica de batelada, variando-se a concentração do sobrenadante, pH da solução e adsorção com presença de íons competidores, para estudar a seletividade do material adsorvente. Os resultados mostraram que a adsorção de Cr(VI) depende fortemente do pH, bem como, da presença de íons competidores. Os experimentos obtidos com pH 3 foram escolhidos para construção de seis modelos de adsorção e as isotermas de adsorção de Langmiur foram eficientes para descrever os processos de adsorção.

Screheli et al. (1999) prepararam e caracterizaram uma guanidina encapsulada em zeolita Y e ancorada em MCM-41. O material obtido teve sua atividade catalítica testada frente a reação aldol do benzaldeído com acetona. Nessa reação com a guanidina em fase homogênea, obteve-se um rendimento de 90-94 %, e com a guanidina ancorada (MCM-41), o rendimento foi de 31-89 %, dependendo do tipo de solvente utilizado. Para a guanidina encapsulada, a velocidade de reação é fortemente reduzida com a formação do produto em rendimento de 48 % em seis dias. A redução da atividade catalítica é explicada pelas restrições difusionais e, também, pelo fato de reagentes e produtos estarem dentro dos micropores do sistema.

Karmer et al. (2006) prepararam uma sílica modificada contendo o grupo guanidina imobilizado para extração de íons. Este material mostrou grande potencial para a extração seletiva de metais do grupo da platina. Na região de pH 2, a extração de paládio mostrou-se seletiva em relação a íons Cu(II) e Ni(II) .

OBJETIVOS

Neste trabalho, o objetivo é sintetizar as moléculas ligantes de *N*-benzoiltiouréia e *N*-benzoil-*N'*-amino-*N''*-(2-piridil)-guanidina, e modificar a sílica gel com o agente sililante 3-cloropropiltrimetoxissilano, seguida da reação de modificação com os ligantes obtidos.

Caracterizar estes materiais sintetizados por meio de análises elementares e físico-químicas, além de avaliar suas propriedades para formação de complexos suportados através da adsorção de íons de metais de transição, a partir de soluções aquosas e etanólicas.

3 METODOLOGIA

Neste capítulo, serão apresentados os principais reagentes, solventes e equipamentos utilizados, bem como a metodologia empregada na preparação das soluções e na obtenção dos materiais, suas caracterizações e estudos de adsorção iônica.

3.1 Materiais e Equipamentos

3.1.1 Reagentes

Acetato de amônio (Merck); Ácido clorídrico (Quimex); Ácido nítrico (Quimex); Ácido sulfúrico (Isofar); 2-aminopiridina (Aldrich); Bicarbonato de sódio (Vetec); Celite; Cloreto de sódio P.A (Synth); Cloreto de cobre(II) (Vetec); Cloreto de cobalto(II) (Vetec); Cloreto de mercúrio P.A (Riedel DE HAEN); Cloreto de benzoíla (Isofar); Gás N₂; Glicerina P.A (Biotec); Hidróxido de sódio (Vetec); Cloreto de sódio (Quimex); Sílica para cromatografia; Silica gel 60 (Merck), para cromatografia, com granulometria entre 90-200 μm ; Sulfato de Magnésio (Vetec); Tiocianato de potássio P.A (LAFAN); Thiouréia (Nuclear) e Trietilamina P.S (Vetec)

Todos os reagentes são de grau analítico, sendo utilizados sem quaisquer purificações prévias, com a exceção do cloreto de benzoíla que foi destilado a vácuo antes de seu uso.

3.1.2 Solventes

Acetona (Dinâmica); Acetato de Etila (Belga); Acetonitrila P.A (Vetec); Álcool etílico absoluto (Anidro-99,8 %; Dinâmica); Água Mili-Q e bidestilada; Clorofórmio P.A (Proquímios); Diclorometano P.A (Dinâmica); Éter etílico P.A (Dinâmica); Éter

de Petróleo (Quimex); Hexano (Quimex); Metanol (Quimex); N-N-Dimetilformamida (Dinâmica); Trietilamina (Vetec) e Xileno (Nuclear).

Todos os solventes usados são de grau analítico, sendo utilizados sem quaisquer purificações prévias, com a exceção da água bidestilada.

3.1.3 Equipamentos

Agitador mecânico IKA RW 20h; Analisador Termogravimétrico Shimadzu DTG-60 H; Balança analítica Shimadzu, modelo Libor AEG-220G; Banho Ultratermostatizado Marconi MA 184; Bomba de vácuo Tecnal TE 058; Chapa de aquecimento e agitação Quimis; Espectrofotômetro de Infravermelho com Transformada de Fourier - marca Bomem Michelson MB - série Hartman & Braum; Espectrofotômetro de absorção atômica (EAA) - modelo CG AA 7000 BC - Instrumentos Científicos CG LTDA; Microdestilador de nitrogênio Tecnal TE 0361; Peneiras e pHmetro Digimed DM 20.

3.2 Métodos

3.2.1 Desidratação dos Cloretos Metálicos

Os cloretos de metais de transição foram utilizados na forma hidratada ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e na forma anidra (CuCl_2 e CoCl_2) para preparar as soluções aquosas e etanólicas, respectivamente. Quando foram utilizados na forma anidra, todos os sais foram secos previamente sob vácuo, com eliminação de moléculas de água. Os sais na forma hidratada foram aquecidos a 120°C sob vácuo durante 12 h, estocados em frascos de vidro e guardados em dessecador contendo sílica gel secante.

3.2.2 Preparação das Soluções

As soluções foram preparadas conforme procedimentos descritos por ASSUMPÇÃO & MORITA (2000) e VOGEL (2002), como visto a seguir:

Solução de ácido clorídrico (HCl) - preparou-se 1 dm^3 de solução na concentração de $1,0 \cdot 10^{-3}\text{ mol.dm}^{-3}$ quando tomou-se $0,85\text{ cm}^{-3}$ de ácido concentrado.

Solução de ácido acético (H_3CCOOH) - preparou-se 1 dm^3 de solução na concentração de $1,0 \cdot 10^{-3}\text{ mol.dm}^{-3}$ quando tomou-se $\approx 0,1\text{ cm}^{-3}$ de ácido concentrado.

Solução de acetato de sódio (H_3CCOONa) - preparou-se 1 dm^3 de solução na concentração de $1,0 \cdot 10^{-3}\text{ mol.dm}^{-3}$ quando tomou-se 8,20 g do sal.

Solução de ácido nítrico (HNO_3) - preparou-se 1 dm^3 de solução na concentração de $1,0 \cdot 10^{-3}\text{ mol.dm}^{-3}$, quando tomou-se $6,5\text{ cm}^{-3}$ de ácido nítrico concentrado.

Solução de biftalato de potássio ($\text{C}_8\text{H}_5\text{KO}_4$) - preparou-se 1 dm^3 de solução na concentração de $1,0 \cdot 10^{-3}\text{ mol.dm}^{-3}$, quando tomou-se 20,42 g do sal.

Solução de cloreto de potássio (KCl) - preparou-se 1 dm^3 de solução na concentração de $1,0 \cdot 10^{-3}\text{ mol.dm}^{-3}$ quando tomou-se 7,45 g do sal.

Solução de hidróxido de amônio (NH_4OH) - preparou-se 1 dm^3 de solução na concentração de $1,0 \cdot 10^{-3}\text{ mol.dm}^{-3}$ quando tomou-se 3,5 g da base.

Solução de THAM - preparou-se 1 dm^3 de solução na concentração de $1,0 \cdot 10^{-3}\text{ mol.dm}^{-3}$ quando tomou-se 7,45 g do sal.

Solução de nitrato de prata (AgNO_3) - preparou-se 1 dm^3 de solução na concentração de $1,0 \cdot 10^{-2}\text{ mol.dm}^{-3}$, após o AgNO_3 ter sido seco em estufa a $150\text{ }^\circ\text{C}$ por 3 h.

Preparação das soluções estoque - foram preparadas soluções dos cloretos metálicos (CuCl_2 , CoCl_2) na concentração de $5,0 \cdot 10^{-3}\text{ mol.dm}^{-3}$ em solução aquosa tamponada e em solução etanólica.

Preparação das soluções padrão - foram preparadas para análise de absorção atômica a partir de soluções padrão de 100 mg.L^{-1} para os íons Cu(II) , Co(II) em meio aquoso. Assim, tomaram-se aliquotas de cada solução contendo o íon de interesse, as quais foram diluídas até 50 cm^3 , obtendo os padrões de 1; 2; 3; 4; 5 mg.dm^3 para Cu(II) e 2; 4; 6; 8; 10 mg.dm^3 para Co(II) .

Solução tampão pH 2 foi preparada com 250 cm^3 de solução de KCl $1,0 \cdot 10^{-3}\text{ mol.dm}^{-3}$ e ajustada com solução de HCl $1,0 \cdot 10^{-3}\text{ mol.dm}^{-3}$.

Solução tampão pH 3 foi preparada com 250 cm^3 de solução de biftalato de potássio $1,0 \cdot 10^{-3}\text{ mol.dm}^{-3}$ e ajustada com solução de HNO_3 $1,0 \cdot 10^{-3}\text{ mol.dm}^{-3}$.

Solução tampão pH 4 e pH 5 foram preparadas com 250 cm³ de solução de HAc 1,0.10⁻³ mol.dm⁻³ e ajustada com solução de NaAc 1,0.10⁻³ mol.dm⁻³.

Solução tampão pH 6 foi preparada com 250 cm³ de solução de biftalato de potássio 1,0.10⁻³ mol.dm⁻³ e ajustada com solução de NH₄OH 1,0.10⁻³ mol.dm⁻³.

Solução tampão pH 7 foi preparada com 250 cm³ de solução de NH₄OH 1,0.10⁻³ mol.dm⁻³ e ajustada com solução de HNO₃ 1,0.10⁻³ mol.dm⁻³.

Solução tampão pH 8 foi preparada com 250 cm³ de solução de THAM 1,0.10⁻³ mol.dm⁻³ e ajustada com solução de HCl 1,0.10⁻³ mol.dm⁻³.

3.3 Preparação dos ligantes

3.3.1 Ligante N-benzoiltiouréia (BT)

Na preparação do ligante *N*-benzoiltiouréia utilizou-se o método descrito por ANDREAE & SCHMITZ (1987), com algumas modificações. Assim, foram suspensas 6,5 g (0,085 mol) de tiourea em 120 cm³ de acetona num balão reacional 250 cm³, com um agitador magnético, sob uma temperatura controlada de -5 °C, em banho de gelo e cloreto de sódio (Figura17), quando adicionou-se lentamente através de um funil de adição 8 g (0,058 mol) de cloreto de benzoíla ao sistema reacional (Figura 13). A reação manteve-se nessa mesma temperatura por 150 min. A mistura reacional foi rotaevaporada para eliminação do solvente, obtendo-se um sólido branco de cloridrato de benzoiltiouréia. Posteriormente, foi suspenso em DCM, seguida da adição de uma solução aquosa de NaHCO₃ 10 %, com liberação de CO_{2(g)} formando duas fases. A fase orgânica, de coloração amarela, foi separada da fase aquosa através de um funil de separação. Na fase orgânica, foi adicionado sulfato de magnésio (MgSO₄), o qual foi eliminado por filtração e, ao sobrenadante contendo o produto, adicionou-se *n*-hexano, o suficiente até a solução ficar levemente turva. A mesma foi levada ao freezer por uma noite, onde ocorreu a cristalização da *N*-benzoiltioureia, que foi recristalizada em etanol, por sete vezes, com formação de cristais em forma de agulhas, de coloração amarela (ANDREAE & SCHMITZ, 1987; ZUBRICK, 2004).

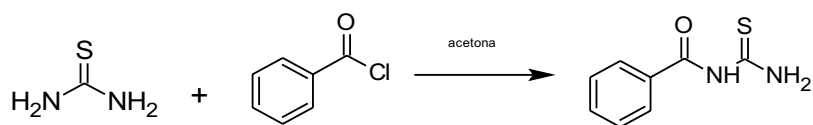


Figura 13: Reação de obtenção da *N*-benzoylthiourea.

3.3.2 Ligante *N*-benzoyl-*N'*-amino-*N''*-(2-piridil)-guanidina (BG)

Na preparação do ligante *N*-benzoyl-*N'*-amino-*N''*-(2-piridil)-guanidina utilizou-se o método descrito por Cunha et al. (2001), com algumas modificações. Assim, foram adicionados 3,5 cm³ (2,9 g; 0,02 mol) de cloreto de benzoíla, num balão de 250 cm³, com agitador magnético em um banho de glicerina a 45 °C, quando adicionou-se lentamente 3,2 g (0,03 mol) de KSCN solubilizados em 40 cm³ de acetona ao sistema reacional. A reação manteve-se nessa mesma temperatura por 60 min. Em seguida, o sistema foi resfriado em um banho de gelo, onde adicionou-se 3,0 g (0,03 mol) de 2-aminopiridina solubilizada em acetona, reagindo por mais 150 min., obtendo-se como produto, uma solução de coloração amarela de *N*-benzoyl-*N'*-(2-piridil)-tiourea, como mostra a Figura 14.

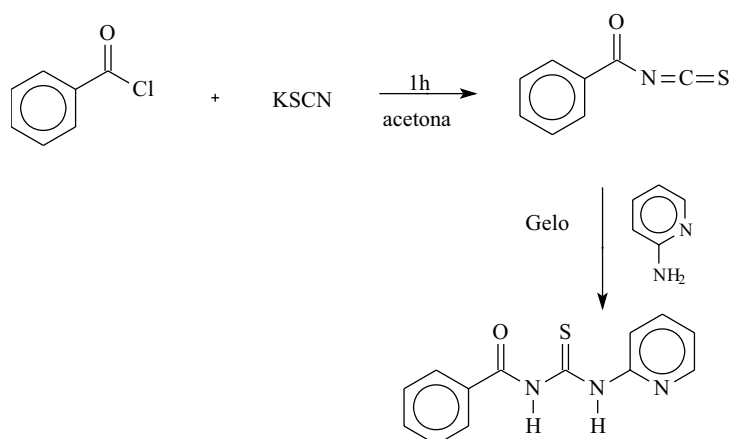


Figura 14: Esquema reação de obtenção da *N*-benzoyl-*N'*-(2-piridil)-tiourea

A mistura reacional foi rotaevaporada para eliminação do solvente, obtendo-se um sólido de coloração amarela que foi solubilizada em clorofórmio. A esta fase, adicionou-se uma solução saturada de NaCl, formando duas fases, onde a fase

orgânica contendo a *N*-benzoil-*N'*-(2-piridil)-tioureia foi separada em funil de separação (procedimento que foi repetido por três vezes). Foi adicionado sulfato de magnésio (MgSO_4) ao meio, o qual foi eliminado por filtração, tendo o solvente sido eliminado por rotaevaporação, onde o sólido formado foi lavado com éter de petróleo.

Para obtenção da guanidina, 0,3 g ($1,2 \cdot 10^{-3}$ mol) da *N*-benzoil-*N'*-(2-piridil)-tioureia foram solubilizadas em 15 cm^3 de acetonitrila num balão reacional, sob banho de glicerina a 70 °C. A este meio, foram adicionados 0,7 g ($9 \cdot 10^{-3}$ mol) de acetato de amônio, 0,8 cm^3 (1,10 g; $9 \cdot 10^{-3}$ mol) de trietilamina e 1 g ($2,1 \cdot 10^{-3}$ mol) de cloreto de mercúrio, formando-se uma solução de coloração preta, com indicativo de que o tiófilo inorgânico de Hg^{2+} se complexou com o átomo de enxofre, da respectiva tioureia (Figura 15).

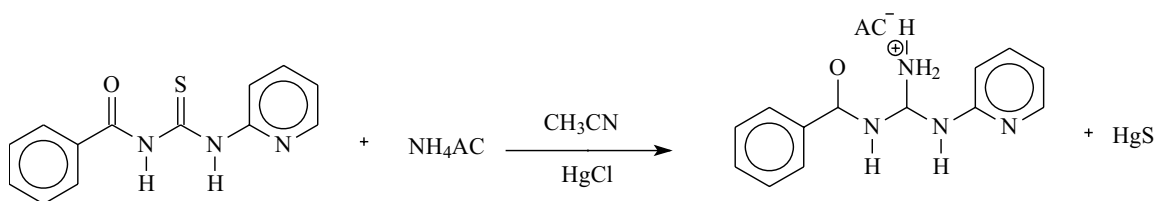


Figura 15: Reação de obtenção guanidina carregada a partir da tiouréia.

Essa mistura reacional de coloração preta, foi filtrada em celite, obtendo-se uma solução de coloração amarela, da guanidina carregada com carga positiva, devido a formação do íon $-\text{NH}_3^+$ ligado ao carbono guanidínico, onde o contra-íon formado é o íon acetato (Ac^-). A essa, foi adicionado uma solução aquosa de NaHCO_3 10 %, com liberação de $\text{CO}_{2(g)}$, devido a reação do bicarbonato com o protón presente na guanidina, deixando o grupo $-\text{NH}_2$ livre (Figura 16). O sólido obtido foi purificado por cromatografia em coluna, onde como fase estacionária foi usada sílica cromatografica e o eluente uma solução de *n*-hexano com acetato de etila, onde variou-se a polaridade do eluente.

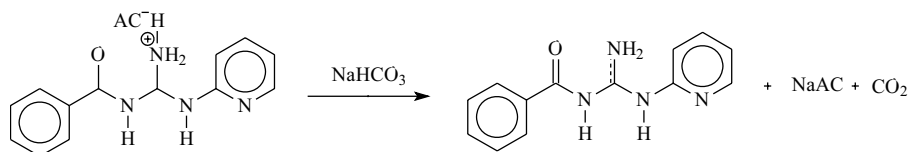


Figura 16: Obtenção da guanidina com -NH₂ livre.

3.4 Separação Granulométrica da Sílica Gel

A sílica gel foi separada granulometricamente através de peneiras, cujo tamanho de partículas foi selecionada entre 90-200 μm , tendo assim partículas de caráter mais uniforme.

3.5 Ativação da Sílica Gel

Neste processo, 80 g da sílica gel foram ativados em banho de óleo a 150 °C, sob vácuo durante 24 h. Após o resfriamento da mesma, passou-se nitrogênio gasoso (N_{2(g)}) e guardou-se em frasco vedado em dessecador contendo sílica gel secante (Iler, 1979; UNGER, 1976).

3.6 Modificação da superfície da Sílica Gel com 3-cloropropiltrimetoxissilano

Nesta preparação utilizou-se o método descrito por Miranda (2005), com algumas modificações. Assim, cerca de 40 g de sílica gel ativada foram suspensas em 80 cm³ de xileno num balão de fundo redondo de três bocas de 250 cm³, acoplado a um condensador de refluxo, um agitador mecânico e um funil de adição como mostra a Figura 17. Esta suspensão foi aquecida em banho de glicerina a 110 °C, sob agitação mecânica, seguida da adição de 25 cm³ (27,5 g; 0,13 mol) do agente modificador CPTMS dissolvidos em 10 cm³ de xileno. A reação foi mantida em refluxo, a 140 °C por 48 h (Figura 18).

Após atingir o tempo de reação, a mistura reacional foi resfriada e separada por filtração em funil de placa porosa a pressão reduzida e lavado com xileno, etanol e água deionizada, novamente com etanol, acetona e éter para que fossem retiradas as moléculas do ligante que não foram efetivamente incorporadas à superfície da sílica (DEY & AIROLDI, 2008; GUBBUK et al., 2008; ZHANG et al., 2001). O material obtido cloropropilsílica gel ($\equiv\text{Si-CP}$) foi seco em linha de vácuo a $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 12 h. Após resfriada, passou-se nitrogênio seco e guardou-se em frasco vedado num dessecador contendo sílica gel secante.

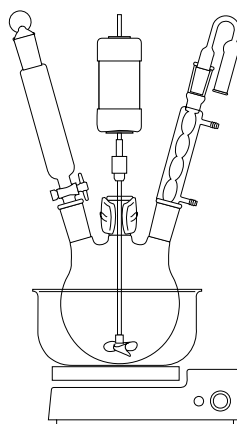


Figura 17: Sistema reacional utilizado na obtenção de $\equiv\text{Si-CP}$.



Figura 18: Reação de modificação da superfície da sílica gel com CPTMS.

3.7 Funcionalização da superfície $\equiv\text{Si-CP}$

3.7.1 Com o ligante N-Benzoiltioureia ($\equiv\text{Si-BT}$)

Nesta preparação, foi utilizado o método descrito por Arakaki & Airol di (1999), com algumas modificações. Assim, cerca de 15 g de $\equiv\text{Si-CP}$ foram suspensas

em 80 cm³ de DMF, a qual foi aquecida a 100 °C, sob agitação mecânica em atmosfera de nitrogênio N_{2(g)} (Figura 19). Em seguida, adicionou-se através de um funil de adição 6,5 g (0,017 mol) de *N*-benzoiltiureia (BT) solubilizada em uma mistura de 10 cm³ de DMF e 5 cm³ de trietilamina. Esta suspensão foi mantida sob refluxo em atmosfera de nitrogênio durante 72 h. O material (≡Si-BT) foi separado por filtração, lavado inicialmente com DMF, etanol, acetona e éter etílico. Finalmente, seco a vácuo a 120 °C por 48 h. O material funcionalizado obtido foi seco e guardado em frasco vedado contendo sílica gel azul. A reação de obtenção é mostrada na Figura 20.

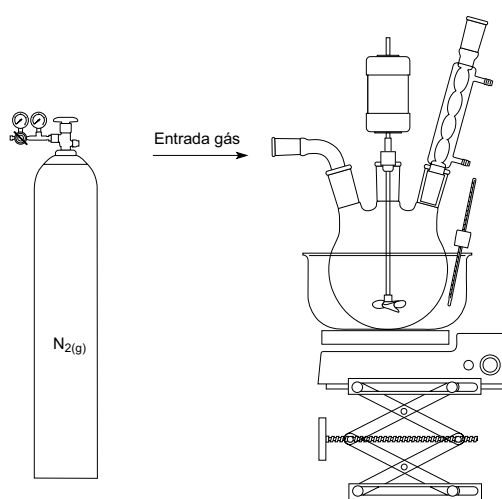


Figura 19: Sistema usado na obtenção da ≡Si-BT.

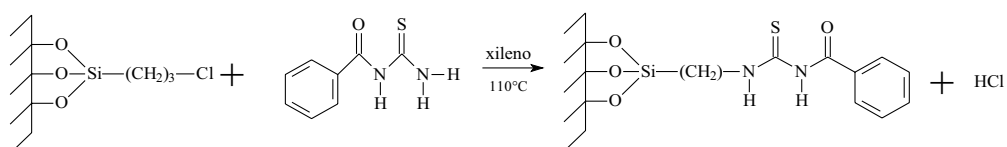


Figura 20: Reação de funcionalização de ≡SiCP com *N*-benzoiltiuréia (≡SiBT).

3.7.2 Com o ligante *N*-benzoil-*N'*-amino-*N''*-(2-piridil)-guanidina (≡Si-BG)

Nesta preparação, foi utilizado o método descrito por Arakaki & Airoidi (1999), com algumas modificações. Assim, cerca de 15 g de ≡Si-CP foram suspensas

em 80 cm³ de DMF, a qual foi aquecida a 100 °C, sob agitação mecânica em atmosfera de nitrogênio N_{2(g)} (Figura 19). Em seguida, adicionou-se através de um funil de adição 0,6 g (0,013 mol) de *N*-benzoil-*N'*-amino-*N''*-(2-piridil)-guanidina (BG), solubilizada em uma mistura de 10 cm³ de DMF e 5 cm³ de trietilamina. Esta suspensão foi mantida sob refluxo em atmosfera de nitrogênio durante 72 h. O material funcionalizado ($\equiv$ Si-BG) foi separado por filtração, lavado inicialmente com DMF, etanol, acetona e éter etílico. E finalmente, seco a vácuo a 120 °C por 48 h, o material obtido foi seco e guardado em frasco vedado contendo sílica gel azul. A reação de obtenção é mostrada na Figura 21.

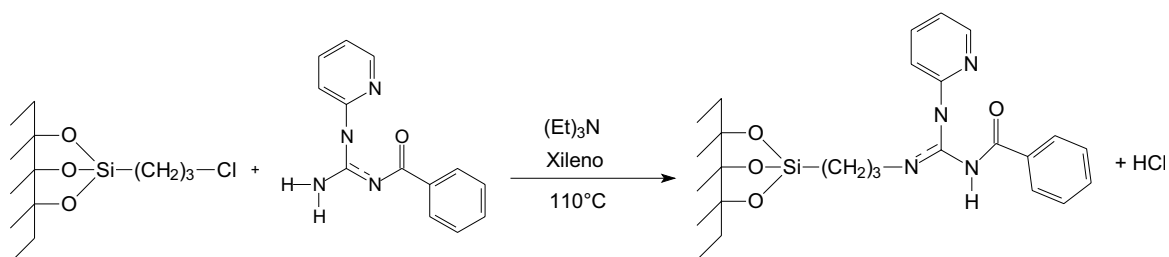


Figura 21: Reação de funcionalização de $\equiv$ SiCP com BG ($\equiv$ Si-BG).

3.8 Caracterização dos Ligantes e dos Materiais

3.8.1 Determinação do intervalo de fusão do ligante *N*-benzoiltioureia (BT) e *N*-benzoil-*N'*-amino-*N''*-(2-piridil)-guanidina (BG)

Os intervalos de fusão para os ligantes *N*-benzoiltioureia (BT) e *N*-benzoil-*N'*-amino-*N''*-(2-piridil)-guanidina (BG), foram determinados com o sólido suportado em lamínulas de vidro e submetida ao aquecimento num aparelho de ponto de fusão Microquímica-MQAPF-301, numa taxa de aquecimento de 5 °C.min⁻¹. Essas medidas foram feitas em triplicata.

3.8.2 Determinação do Teor de Cloreto de $\equiv\text{Si-CP}$

O teor de cloro ligado covalentemente na superfície do material $\equiv\text{Si-CP}$ foi determinado pelo método descrito por Alcântara & Airoidi (1995). Cerca de 500 mg de $\equiv\text{Si-CP}$, que foram suspensas em piridina sob agitação a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, por 24 h. Em seguida, o material foi filtrado, lavado inicialmente com piridina, seguida de água deionizada, etanol, acetona, éter e, seco sob vácuo a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 5 h. Assim, amostras de 100 mg de $\equiv\text{Si-CP}$ foram suspensas em 20 mL de solução $0,1\text{ mol.L}^{-1}$ de HNO_3 , sob agitação por 1 h, seguida de titulação potenciométrica com solução padrão de $\text{AgNO}_3\text{ }0,01\text{ mol.L}^{-1}$. O volume de AgNO_3 adicionado foi convertido em número de mols dos grupos cloreto ligados por grama de $\equiv\text{Si-CP}$ presente na amostra. As determinações foram feitas em triplicata. O esquema de reações pode ser observado na figura abaixo:

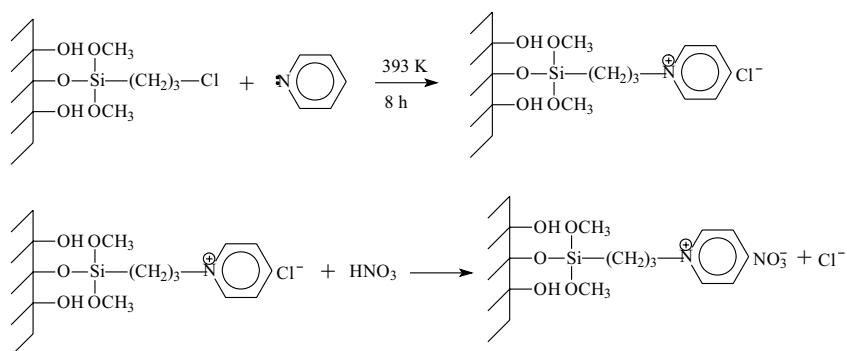


Figura 22: Reações da troca iônica para determinação do teor de cloreto em $\equiv\text{Si-CP}$.

3.8.3 Determinação do Teor de Nitrogênio em $\equiv\text{Si-BT}$ e $\equiv\text{Si-BG}$

O teor de nitrogênio das superfícies funcionalizadas $\equiv\text{Si-BT}$ e $\equiv\text{Si-BG}$, foi determinado pelo método de Kjeldhal, num sistema de microdestilação. Para tal determinação, pesou-se cerca de 100 mg do material, que foi tratado com 10 cm^3 de uma solução digestora constituída de 0,3 g de sulfato de potássio; 0,5 g de sulfato de cobre; 0,05 g de óxido de mercúrio; 5 cm^3 de ácido sulfúrico concentrado e 10 cm^3 de água deionizada em tubos de vidro selados. A mistura obtida foi aquecida gradualmente

até 360 °C, permanecendo em processo de digestão por 24 h. A solução resultante, contendo sulfato de amônio, foi resfriada e posteriormente, transferida quantitativamente para um microdestilador, onde esta solução foi hidrolisada com 25 cm³ de uma solução de hidróxido de sódio 50 % (m/v), liberando o nitrogênio em forma de amônia, sendo destilada por arraste a vapor. A amostra destilada foi recolhida em frascos de erlenmeyer contendo 25 cm³ de uma solução de ácido bórico 0,5 % (m/v) e indicador misto (vermelho de metila e verde de bromocresol), formando borato de amônio. A amônia presente na solução, foi titulada com solução padronizada de ácido clorídrico 0,010 mol.dm³. O teor de nitrogênio presente no material foi determinado de acordo com a Equação 1. Com os dados obtidos, pôde-se estimar o número de mols de nitrogênio (N) presente por grama de ≡Si-BT e ≡Si-BG. As análises foram efetuadas em triplicata.

$$\%N = \frac{[HCl] \cdot V_{HCl} \cdot M_n}{m_a} \cdot 100 \quad (1)$$

Em que: %N é a porcentagem de nitrogênio; [HCl] é a concentração do ácido padronizado; V_{HCl} é o volume gasto na titulação; M_N é a massa molar do nitrogênio (14,007 g.mol⁻¹); m_a é a massa da amostra em gramas.

3.8.4 Determinação da Porosidade dos Materiais

Para se obter os dados sobre a porosidade dos materiais, fez-se um tratamento térmico sob vácuo a 120 °C, com a finalidade de eliminar possíveis gases adsorvidos e água adsorvida fisicamente e/ou por ligação de hidrogênio pela superfície dos materiais. Assim, a determinação da área superficial específica (S_{BET}), volume de poros (V_p), diâmetro médio (D) e distribuição dos poros das superfícies dos materiais foram obtidas em um analisador automático de adsorção física Micromeritics-modelo ASAP2010. Neste método, um volume de N_{2(g)} é adsorvido, formando uma monocamada sobre a superfície da amostra a temperatura de -196 °C (CHOMA et al., 2003).

3.8.5 Determinação Espectral na Região do Infravermelho (IV) dos Ligantes e dos Materiais

As análises por espectroscopia de absorção na região do infravermelho, têm como finalidade identificar as principais bandas vibracionais dos grupos ligantes, bem como dos materiais organofuncionalizados na superfície da sílica. Os espectros de infravermelho foram registrados na região de 4000 a 500 cm^{-1} (FOSCHIERA et al., 2001), através de um Espectrofotômetro de Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), marca Bomem Michelson MB- série Hartman & Braum.

Para os ligantes *N*-benzoiltioureia (BT) e *N*-benzoil-*N'*-amino-*N''*-(2-piridil)-guanidina (BG), cerca de 1,0 mg de cada amostra foi prensada com 99 mg de brometo de potássio (previamente seco em estufa a 100 °C, por 8 h), em forma de pastilha sob uma pressão de 4 toneladas métricas por aproximadamente 5 minutos. Para os materiais $\equiv\text{Si-OH}$, $\equiv\text{Si-CP}$, $\equiv\text{Si-BT}$ e $\equiv\text{Si-BG}$, os espectros foram obtidos por refletância difusa (DRIFT), com cerca de 10 mg de cada amostra (Gub; WEI et al., 2007).

3.8.6 Análise termogravimétrica dos Materiais (TG)

As curvas termogravimétricas para os materiais $\equiv\text{Si-OH}$, $\equiv\text{Si-CP}$, $\equiv\text{Si-BT}$ e $\equiv\text{Si-BG}$ foram obtidas num analisador termogravimétrico marca Shimadzu, modelo DTG-60H. A técnica utilizada consiste no registro contínuo de perda de massa da amostra em função da temperatura. Para tal análise, cerca de 5 mg de cada amostra dos materiais $\equiv\text{Si-OH}$, $\equiv\text{Si-CP}$, $\equiv\text{Si-BT}$ e $\equiv\text{Si-BG}$, respectivamente, foram colocadas num cadinho de platina e submetidas a um aquecimento contínuo de 25 a 900 °C, numa taxa de aquecimento de 5 °C.min⁻¹, sob atmosfera inerte de nitrogênio, numa vazão média de 50 cm³.min⁻¹ (KURSUNLU et al., 2009).

3.9 Adsorção dos íons Cu(II) e Co(II) pelas Superfícies Funcionalizadas $\equiv\text{Si-BT}$ e $\equiv\text{Si-BG}$

Os materiais $\equiv\text{Si-BT}$ e $\equiv\text{Si-BG}$ foram inicialmente ativados termicamente em linha de vácuo a $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 24 h. As isothermas de adsorção de Cu^{2+} e Co^{2+} em solução aquosa e etanólica foram obtidas através do processo de batelada em banho termostaticado a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, em função do pH, tempo de equilíbrio e da concentração dos íons. Assim, cerca de 0,1 g de cada material foi colocado em frascos erlenmeyers de 125 cm^3 , onde adicionou-se alíquota de 50 cm^3 da cada solução, partindo-se das soluções estoque de $5.10^{-3}\text{ mol.dm}^{-3}$, num determinado tempo. Após o processo de adsorção, a fase sólida contendo os íons Cu^{2+} e Co^{2+} adsorvidos, foi separada por decantação da fase líquida, e a quantidade de íons presentes nos sobrenadantes foi analisada quantitativamente por espectrofotometria de absorção atômica (AA).

3.9.1 Processo de adsorção dos íons Cu(II) e Co(II) em solução aquosa em função do pH

Para se determinar as condições ótimas de adsorção em função do pH, para os íons Cu^{2+} , Co^{2+} em solução aquosa, soluções foram preparadas a partir da mistura de 25 cm^3 da solução estoque na concentração de $5.10^{-3}\text{ mol.dm}^{-3}$ de cada íon com 25 cm^3 de cada solução tampão, cujos valores de pH foram regulados para 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 7,0 e 8,0. As soluções foram colocadas em um banho termostaticado a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ até atingir o equilíbrio térmico e, em seguida, foram adicionadas aos erlenmeyer contendo cada um dos materiais funcionados.

3.9.2 Processo de adsorção de Cu(II) e Co(II) em solução aquosa e etanólica em função do tempo de contato

Para o estudo de adsorção de íons Cu^{2+} e Co^{2+} em função da variação do tempo de contato de 2; 5; 15; 30; 45; 60 e 150 min., foram preparadas soluções aquosas a partir da mistura de 25 cm^3 da solução estoque de $5.10^{-3}\text{ mol.dm}^{-3}$ de cada íon com

25 cm³ da solução tampão em pH ótimo, onde obteve-se o máximo de adsorção de cada íon metálico em solução aquosa. De maneira análoga, foi feito o estudo de adsorção em solução etanólica. Ambas as soluções foram inicialmente termostatizadas a 25 °C antes de serem utilizadas para os processos.

3.9.3 Processo de adsorção de Cu(II) e Co(II) em solução aquosa e etanólica em função da concentração

Para o estudo de adsorção de íons Cu²⁺ e Co²⁺ em solução aquosa em função da concentração, foram preparadas soluções a partir de alíquotas de 5,0; 10; 15; 20; 30; 40 e 50 cm³ da solução estoque de 5.10⁻³ mol.dm⁻³, tendo seu volume sido completado para 50 cm³ com alíquota complementar do tampão ótimo. Já para a adsorção em solução etanólica, as alíquotas complementares para 50 cm³ de solução, foram do mesmo solvente. Ambas as soluções foram inicialmente termostatizadas a 25 °C antes de serem utilizadas para os processos.

3.9.4 Determinação por espectrometria de Absorção Atômica

A determinação da concentração de cada íon metálico nos sobrenadantes, tanto em solução aquosa quanto em solução etanólica, após o processo de adsorção sobre as superfícies funcionalizadas, foram feitas, utilizando-se um espectrofotômetro de absorção atômica com atomização em chama ar-acetileno (EAA) - modelo CG AA 7000 BC. Utilizou-se para as determinações as lâmpadas adequadas, sendo que os comprimentos de onda e as faixas lineares, tamanho de fenda, corrente e sensibilidade para cada metal são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1: Condições usadas nas determinações da concentração de metais nas soluções por absorção atômica

elemento	λ (nm)	padrões (mg.dm ³)	fenda (nm)	corrente (mA)	sensibilidade (cm ³)
Cu	324,7	1; 2; 3; 4; 5	0,5	3,0	0,025
Co	240,7	2; 4; 6; 8; 10	0,2	6,0	0,05

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Ponto de fusão dos ligantes Benzoiltiouréia e *N*-benzoil-*N'*-amino-*N''*-(2-piridinil)-guanidina

O intervalo de fusão obtido para o composto de *N*-benzoiltioureia (BT) foi de 175-176 °C. O mesmo está de acordo com a literatura (ANDREAE & SCHMITZ, 1987). Para o composto *N*-benzoil-*N'*-amino-*N''*-(2-piridil)-guanidina (BG) obteve-se um intervalo de fusão de 105-106 °C.

4.2 Aspectos Quantitativos sobre as reações na superfície da sílica

A reação de funcionalização da superfície da sílica com o ligante *N*-benzoiltioureia e *N*-benzoil-*N'*-amino-*N''*-(2-piridil)-guanidina foi feita em duas etapas. Na primeira, a sílica gel previamente ativada foi modificada através do ataque ao átomo de silício do agente sililante 3-cloropropiltrimetóxisilano (CPTMS). A reação envolvida nesta etapa é mostrada na Figura 7.

Para se estimar a quantidade necessária do agente sililante na reação de modificação e de *N*-benzoiltiouréia e *N*-benzoil-*N'*-amino-*N''*-(2-piridil)-guanidina nas reações de funcionalização da superfície da sílica, determinou-se inicialmente a quantidade de mols de grupos silanóis ($\equiv\text{Si-OH}$) presentes por grama de sílica. Assim, a partir de dados contidos na literatura (FARIAS & AIROLDI, 2000b,a; ZHURAVLEV, 2000), sabe-se que a concentração média de grupos silanóis na sílica é de 4 a 5 por nm^2 . Utilizando-se o valor médio de 4,5 grupos OH.nm^{-2} e conhecendo-se o valor da área superficial específica

da sílica (S_{BET}) = $407 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, e sabendo-se ainda que 1 m^2 corresponde a $1 \cdot 10^{18} \text{ nm}^2$, foi possível estimar o número de mols de grupos OH (n_{OH}) disponíveis na superfície da sílica. Através da Equação 2, estimou-se o número de mols de grupos silanóis presentes na superfície para a sílica.

$$n_{OH} = S_{BET} \cdot \beta_{OH} \quad (2)$$

Em que: n_{OH} é o número de grupos OH por grama de sílica; S_{BET} é a área superficial específica em $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$; e β_{OH} é o número de grupos OH por nm^2 . Substituindo-se os valores acima na equação 2, obtêm-se:

$$n_{OH} = (407 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1} \cdot 1,0 \cdot 10^{18} \text{ nm}^2 \text{ m}^2) (4,5 \text{ grupos OH nm}^2)$$

$$n_{OH} = 1,83 \cdot 10^{21} \text{ grupos OH} \cdot \text{g}^{-1}$$

A partir dessa quantidade de grupos OH, determinou-se a quantidade de grupos silanóis por grama da sílica, considerando-se que 1 mol de grupo OH corresponde a constante de Avogadro ($N = 6,023 \cdot 10^{23}$). Dividindo-se $n_{OH} = 1,83 \cdot 10^{21} \text{ grupos OH} \cdot \text{g}^{-1}$ pelo número de Avogadro, têm-se a quantidade em mol de grupos OH (n_{OH}) por grama de sílica.

$$n_{OH} = 1,83 \cdot 10^{21} \text{ grupos OH} \cdot \text{g}^{-1} / 6,023 \cdot 10^{23} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$n_{OH} = 3,04 \times 10^{-3} \text{ mol de grupos OH} \cdot \text{g}^{-1}$$

Considerando-se esse valor de n_{OH} ($3,04 \times 10^{-3}$ mols de grupos OH) obtido para 1 g de sílica, pode-se dizer que existem aproximadamente 0,12 mols de grupos OH em 40 g de sílica utilizada para reagir com o agente sililante (CPTMS). Admitindo-se que 1 mol de CPTMS consome 3 mols de grupos OH da sílica (sabendo-se que o CPTMS possui três grupos metóxilas), mas devido ao impedimento estérico provocado pelos grupos metoxilas, relativamente volumosos espera-se, que apenas um ou no máximo dois grupos metoxilas do agente sililante possa reagir com os grupos OH da superfície

(Airoldi2000a, Airoldi2000b). Desta forma, são necessários 6.10^{-2} mols de CPTMS para a modificação de 40 g de $\equiv\text{Si-OH}$. Assim, para a reação de modificação, foram utilizados 0,13 mols (25 cm^{-3} ou 23 gramas) de CPTMS, ou seja, uma quantidade aproximadamente 2 vezes maior do que a quantidade necessária. O excesso utilizado de CPTMS tem como finalidade garantir que o maior número de grupos silanóis sejam modificados, para obtenção de um grau maior de modificação da sílica.

Na segunda etapa, onde ocorre a reação de funcionalização com as moléculas ligantes de *N*-benzoiltiouréia e *N*-benzoil-*N'*-amino-*N''*-(2-piridinil)-guanidina, o átomo de cloro ligado covalentemente ao carbono da cadeia propílica na superfície de $\equiv\text{Si-CP}$, é um bom grupo de saída e pode ser facilmente substituído por bases orgânicas mais fortes (MORRISON & BOYD, 1996). Assim, utilizou-se 15 g do material modificado $\equiv\text{Si-CP}$, para reagir com 6,5 g (0,08 mol) da molécula de *N*-benzoiltiouréia (BT) e 10 g de $\equiv\text{Si-CP}$ para reagir com 0,6 g ($2,5.10^{-3}$ mol) *N*-benzoiltiouréia e *N*-benzoil-*N'*-amino-*N''*-(2-piridinil)-guanidina (BG) via rota heterogênea, para obtenção dos materiais $\equiv\text{Si-BT}$ e $\equiv\text{Si-BG}$, respectivamente.

4.3 Estimativa de grupos silanóis em $\equiv\text{Si-OH}$ e análises quantitativas de cloreto em $\equiv\text{Si-CP}$ e de nitrogênio em $\equiv\text{Si-BT}$ e em $\equiv\text{SiBG}$

Com base no cálculo estimado de $n_{\text{OH}} = 3,04 \times 10^{-3}$ mol de grupos OH por grama de sílica e considerando-se a massa molar do grupo OH (17 g.mol^{-1}), pôde-se calcular a população de grupos OH em $\equiv\text{Si-OH}$ como sendo de 5,17 %. A análise de cloreto ionizado na superfície modificada forneceu um percentual de 1,30 %. Sabendo-se que nessa superfície existe um átomo de cloro por grupo ancorado na superfície e considerando sua massa molar como sendo $35,45\text{ g.mol}^{-1}$, conclui-se que estão presentes $3,66.10^{-4}$ mol de grupos cloropropiltrimetoxissilano (n_{Cl}) por grama de $\equiv\text{Si-CP}$.

A análise de nitrogênio da *N*-benzoiltioureia em $\equiv\text{Si-BT}$ e *N*-benzoiltiouréia e *N*-benzoil-*N'*-amino-*N''*-(2-piridinil)-guanidina em $\equiv\text{Si-BG}$, apresen-

Tabela 2: Teores de grupos silanóis, de cloreto (%Cl) e de nitrogênio (%N) nos materiais, e os respectivos números de mols (n_{OH}), (n_{Cl}) e (n_{BT} para *N*-Benzoiltiourea e n_{BG} para *N*-benzoil-*N'*-amino-*N''*-(2-piridil)-guanidina por grama de cada material.

Superfície	% OH	% Cl	% N	n_{OH} (mol/g)	n_{Cl} (mol/g)	n_{BT} e n_{BG} (mol/g)
$\equiv Si-OH$	5,15	—	—	$3,03 \cdot 10^{-3}$	—	—
$\equiv Si-CP$	—	1,31	—	—	$3,66 \cdot 10^{-4}$	—
$\equiv Si-BT$	—	—	0,60	—	—	$2,14 \cdot 10^{-4}$
$\equiv Si-BG$	—	—	0,20	—	—	$8,30 \cdot 10^{-6}$

taram um teor de 0,60 e 0,20 % de grupos nitrogenados, respectivamente. Sabendo que em cada molécula de *N*-benzoiltiourea existem 2 átomos de nitrogênio e que em cada molécula de *N*-benzoiltiouréia e *N*-benzoil-*N'*-amino-*N''*-(2-piridil)-guanidina existem 4 átomos de nitrogênio e como a sua massa molar é de $14,01 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, pode-se concluir que estão presentes $2,14 \cdot 10^{-4}$ mols de *N*-benzoiltiouréia e $8,30 \cdot 10^{-6}$ mols de *N*-benzoil-*N'*-amino-*N''*-(2-piridil)-guanidina por grama de $\equiv Si-BT$ e $\equiv Si-BG$, respectivamente.

Os resultados percentuais e de números de mols encontrados para os grupos silanóis (n_{OH}), cloreto (n_{Cl}) e nitrogênio (n_{BT} e n_{BG}) são mostrados na Tabela 2.

De acordo com os dados da quantidade de grupos silanóis, cloreto (Cl) e de nitrogênio ($\equiv Si-BT$ e $\equiv Si-BG$) presentes na Tabela 2, foi possível estimar o rendimento da reação de modificação da superfície de $\equiv Si-OH$ pelos grupos CPTMS que foi de aproximadamente 12 %, significando que mesmo após a modificação da superfície da sílica, ainda há uma grande população de grupos OH remanescentes. Já quando se compara os dados do material modificado $\equiv Si-CP$ com os materiais funcionalizados $\equiv Si-BT$ e $\equiv Si-BG$, nota-se que o rendimento de funcionalização da *N*-benzoiltiourea e da *N*-benzoil-*N'*-amino-*N''*-(2-piridil)-guanidina na superfície de $\equiv Si-CP$ foi de aprox-

imadamente 60 e 3 %, respectivamente. O resultado discrepante em percentagem de funcionalização $\equiv\text{Si-BT}$ com $\equiv\text{Si-BG}$, pode ser atribuído a estrutura da molécula de *N*-benzoiltiouréia que apresenta o grupo NH_2 que pode reagir diretamente através de uma substituição nucleofílica com o grupo cloreto do material $\equiv\text{Si-CP}$, enquanto que a molécula de *N*-benzoil-*N'*-amino-*N''*-(2-piridil)-guanidina apesar de possuir o grupo NH_2 , pode apresentar formas tautoméricas como mostra a Figura 23, dificultando desse modo o ataque nucleofílico ao átomo do cloro pelo grupo NH_2 da guanidina.

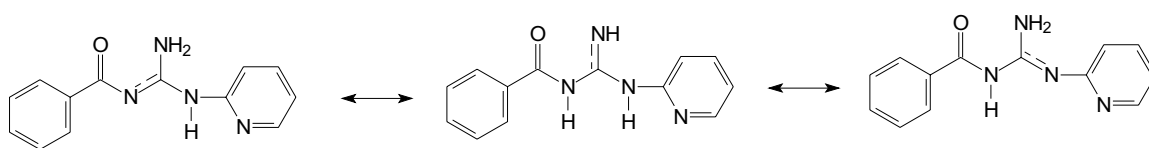


Figura 23: Estruturas dos tautômeros existentes em equilíbrio para o molécula de *N*-benzoil-*N'*-amino-*N''*-(2-piridil)-guanidina

4.4 Análise do grau de porosidade dos materiais

As características físicas dos materiais, tais como: área superficial (S_{BET}), volume dos poros (V_p), diâmetro médio dos poros (D_p) e distribuição de tamanho dos poros da $\equiv\text{Si-OH}$, $\equiv\text{Si-CP}$, $\equiv\text{Si-BT}$ e $\equiv\text{Si-BG}$, são mostradas na Tabela 3.

Os resultados da Tabela 3 evidenciam a reação de cobertura da superfície da sílica com o agente modificador CPTMS e sua funcionalização com as moléculas de *N*-benzoiltiouréia e *N*-benzoil-*N'*-amino-*N''*-(2-piridil)-guanidina, formando os materiais $\equiv\text{Si-BT}$ e $\equiv\text{Si-BG}$, respectivamente. Os valores obtidos da área superficial (S_{BET}) do material de partida em relação ao modificado e aos funcionalizados diminuíram (como mostram os valores de ΔS_{BET}), como também diminuíram o volume dos poros (V_p). A diminuição dos respectivos parâmetros (S_{BET} e V_p) se deve ao grau de organofuncionalização da superfície pela matéria orgânica ligada, o que impede o acesso de moléculas de

Tabela 3: Características físicas dos materiais: área superficial (S_{BET}), variação de área superficial (ΔS), volume de poros (V_p) e diâmetro médio de poros (D_p).

Materiais	S_{BET} ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	ΔS_{BET} ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	V_p ($\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$)	D_p (nm)
$\equiv\text{SiOH}$	$407,0 \pm 0,6$	–	0,38	3,2
$\equiv\text{SiCP}$	$374,0 \pm 2,8$	33,0	0,24	2,5
$\equiv\text{SiBT}$	$353,0 \pm 2,7$	21,0	0,20	2,2
$\equiv\text{SiBG}$	$341,8 \pm 1,9$	32,2	0,19	4,5

nitrogênio gasoso durante o processo de saturação dos poros dos materiais.

A determinação do tamanho dos poros de uma determinada superfície porosa, pode ser feita mediante a adsorção de um gás em baixa temperatura (ZHU-RAVLEV, 2000; WEBB & ORR, 1997). Esta medida de tamanho de poros possibilita a obtenção do diâmetro médio dos poros. Na figura 24, são mostradas as curvas de distribuição do tamanho dos poros em função da volume de nitrogênio gasoso adsorvido nos materiais $\equiv\text{Si-OH}$, $\equiv\text{Si-CP}$, $\equiv\text{Si-BT}$ e $\equiv\text{Si-BG}$.

Os materiais porosos podem ser classificados de acordo com seus diâmetros médios de poros em: a) Microporoso, com $D_p < 2$ nm; b) Mesoporoso, com $2 < D_p < 50$ nm; c) Macroporoso, com $D_p > 50$ nm (GREGG & SING, 1982). Comparando-se os diâmetros médios de poros para os materiais $\equiv\text{Si-OH}$, $\equiv\text{Si-CP}$, $\equiv\text{Si-BT}$ e $\equiv\text{Si-BG}$ (Figura 24), verifica-se que o diâmetro médio dos poros encontrados varia de 2,2 a 4,5 nm, que se enquadram dentro da classificação de materiais tipicamente mesoporosos.

4.5 Cálculo da distância média entre os grupos ligantes (BT e BG) em $\equiv\text{Si-BT}$ e $\equiv\text{Si-BG}$

Segundo UNGER (1976); MOREIRA et al. (1990), o grau de funcionalização da sílica gel pode ser expresso em termos da densidade superficial de moléculas pendentes na superfície (d), definida como uma quantidade em mol de moléculas do grupo funcional ligadas à superfície por unidade de área, que pode ser estimada através

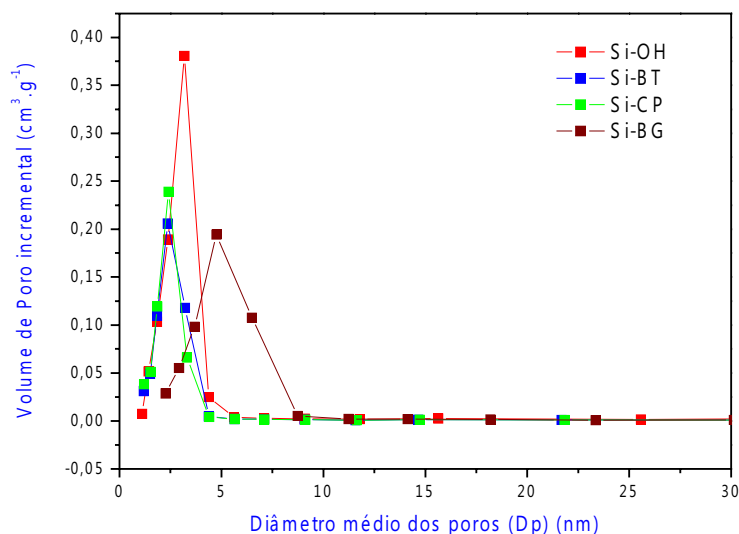


Figura 24: Curva de distribuição de tamanhos de poros (D_p) dos materiais.

da Equação 3. Levando-se em consideração os dados contidos nas Tabelas 2 e 3, pode-se estimar o valor da distância média (l) de *N*-benzoiltiouréia e *N*-benzoil-*N'*-amino-*N''*-(2-piridil)-guanidina nos materiais funcionalizados ($\equiv$ Si-BT e $\equiv$ Si-BG).

$$d = \frac{n_{GF} \cdot N}{S_{BET}} \quad (3)$$

Em que: d = densidade superficial de moléculas ligantes (moléculas m^{-2}); n_{GF} = quantidade em mol de Grupo Funcional (BT ou BG) ligado por grama de sílica gel ($mol \cdot g^{-1}$); N = constante de Avogadro ($6,023 \cdot 10^{23}$ moléculas mol^{-1}) e S_{BET} = área superficial específica do material funcionalizado ($m^2 \cdot g^{-1}$).

De acordo com PAVAN et al. (2001), sabendo-se que a densidade superficial de moléculas ligantes (d) é inversamente proporcional a área ocupada por uma molécula do grupo funcionalizado (BT ou BG), pode-se estimar a distância média (l) entre elas na superfície da sílica através da Equação 4 :

$$S = \frac{1}{d} \quad (4)$$

Em que: S = área ocupada por uma molécula ligante (nm^2) e d = densidade superficial de moléculas ligantes (moléculas m^{-2}).

Para calcular essa distância, delimita-se arbitrariamente sobre a superfície um quadrado de lado I e com área (S) dada por I^2 . Portanto, a distância média (I) entre as moléculas ligantes é igual ao lado deste quadrado (considerando que as mesmas sejam ligadas perpendicularmente à superfície), expresso pela Equação 5.

$$I = \sqrt{S} \quad (5)$$

Em que I = distância média entre as moléculas ligantes (nm) e S = área ocupada por uma molécula ligante (nm^2).

Conhecendo-se os valores de área superficial específica das superfícies $\equiv\text{SiBT}$ e $\equiv\text{SiBG}$ (Tabela 3) e a quantidade de grupos organofuncionalizados por grama da superfície (Tabela 2), determina-se, portanto, a densidade superficial de moléculas ligantes (d), conforme Equação 3, a área ocupada por uma molécula ligante (S), conforme a Equação 4 e a distância média entre as moléculas ligantes (I), conforme a Equação 5.

Sabendo-se que as superfícies $\equiv\text{Si-BT}$ e $\equiv\text{Si-BG}$ possuem $2,14 \cdot 10^{-4}$ e $8,30 \cdot 10^{-6}$ mol dos grupos ligantes BT e BG, respectivamente, por grama de sílica e que a área superficial específica do material funcionalizado é igual a $353,00 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ para o material $\equiv\text{Si-BT}$ e $341,8 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ para $\equiv\text{Si-BG}$, ao substituirmos estes valores na Equação 3, pode-se calcular a densidade (d) de moléculas de *N*-benzoiltioureia e *N*-benzoil-*N'*-amino-*N''*-(2-piridil)-guanidina funcionalizadas nas superfícies dos materiais funcionalizados.

4.5.1 Cálculo de densidade (d) para a molécula de *N*-benzoiltioureia e *N*-benzoil-*N'*-amino-*N''*-(2-piridil)-guanidina

a) Para a molécula de *N*-benzoiltiouréia em $\equiv\text{Si-BT}$

$$d = 2,14 \cdot 10^{-4} \text{ mol.g}^{-1} \cdot 6,023 \cdot 10^{23} \text{ moléculas.mol}^{-1} / 353 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$$

$$d = 3,65 \cdot 10^{17} \text{ moléculas m}^2$$

a) Para a molécula de *N*-benzoil-*N'*-amino-*N''*-(2-piridil)-guanidina em $\equiv\text{Si-BG}$.

$$d = 8,30 \cdot 10^{-6} \text{ mol.g}^{-1} \cdot 6,023 \cdot 10^{23} \text{ moléculas.mol}^{-1} / 341,8 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$$

$$d = 1,46 \cdot 10^{16} \text{ moléculas m}^2$$

Considerando-se que 1 m^2 corresponde a $1 \cdot 10^{18} \text{ nm}^2$, então o valor de d ($3,65 \cdot 10^{17}$ e $1,46 \cdot 10^{16}$ moléculas m^2) corresponde a 0,365 e 0,0146 moléculas nm^{-2} , respectivamente. utilizando-se a Equação 4, pode-se calcular a área (S) ocupada por cada molécula de *N*-benzoiltiouréia e *N*-benzoil-*N'*-amino-*N''*-(2-piridinil)-guanidina imobilizadas na superfície da sílica.

4.5.2 Cálculo da área (S) ocupada para as moléculas de benzoiltiouréia e *N*-benzoil-*N'*-amino-*N''*-(2-piridinil)-guanidina

a) Para a área (S) ocupada pela BT em $\equiv\text{Si-BT}$.

$$S = \frac{1}{0,365}$$

$$S = 2,74 \text{ nm}^2$$

b) Para a área (S) ocupada pela BG em $\equiv\text{Si-BG}$.

$$S = \frac{1}{0,0146}$$

$$S = 68,50 \text{ nm}^2$$

Substituindo-se o valor de (S) na Equação 5, pode-se calcular a distância média (I) entre as moléculas ligantes de BT e BG em ambas as superfícies.

4.5.3 Cálculo da distância média (I) entre as moléculas de benzoiltiouréia e *N*-benzoil-*N'*-amino-*N''*-(2-piridinil)-guanidina

a) Para as moléculas de BT em $\equiv\text{Si-BT}$.

$$l = \sqrt{2,74}$$

$$l = 1,65 \text{ nm}$$

b) Para as moléculas de BG em $\equiv\text{Si-BG}$.

$$l = \sqrt{68,50}$$

$$l = 8,28 \text{ nm}$$

A Tabela 4 resume os valores calculados de (d), (S) e (l) para as superfícies funcionalizadas $\equiv\text{Si-BT}$ e $\equiv\text{Si-BG}$.

Tabela 4: Densidade superficial de moléculas ligantes (d), área ocupada por uma molécula ligante (BT) e distância média entre as moléculas (l) em $\equiv\text{SiBT}$ e $\equiv\text{SiBG}$

Material	d (moléculas nm ²)	S (nm ²)	l (nm)
$\equiv\text{Si-BT}$	0,365	2,74	1,65
$\equiv\text{Si-BG}$	0,0146	68,5	8,28

De acordo com a Tabela 4, pode-se concluir que a densidade média (d) de moléculas BT pendentes, será de 0,365 moléculas por nm², que corresponde a uma área (S) de aproximadamente 2,74 nm² e que a densidade média (d) de moléculas BG pendentes será de 0,0146 moléculas por nm², que corresponde a uma área (S) de aproximadamente 68,50 nm². Em consequência, para a molécula ligante de BT, a distância corresponde ao lado do quadrado 1,65 nm, e é igual a distância média (l) entre duas moléculas de BG, considerando-se que a mesma esteja ligada perpendicularmente à superfície de $\equiv\text{Si-BT}$. Já a distância correspondente ao lado do quadrado igual a 8,28 nm, será igual a distância média (l) entre duas moléculas de *N*-benzoil-*N'*-amino-*N''*-(2-piridil)-guanidina, considerando-se que a mesma esteja ligada perpendicularmente à superfície de $\equiv\text{Si-BG}$.

4.6 Análises espectrais de Infravermelho dos ligantes e dos materiais

Os espectros de infravermelho dos ligantes *N*-benzoiltiouréia (BT), *N*-benzoil-*N'*-amino-*N''*-(2-piridil)-guanidina (BG) e dos materiais $\equiv\text{Si-OH}$, $\equiv\text{Si-CP}$ e $\equiv\text{Si-BT}$ e $\equiv\text{Si-BG}$ foram obtidos na região de 4000 a 500 cm^{-1} .

4.6.1 Interpretação do espectro do ligantes BT

Analisando-se o espectro de infravermelho da molécula de *N*-benzoiltiouréia (BT)(Figura 25), observa-se o aparecimento de várias bandas entre 3500 e 2900 cm^{-1} . Neste intervalo ocorre o aparecimento de duas bandas fracas situadas em 3300 e 3030 cm^{-1} , que foram atribuídas aos estiramentos assimétricos de N-H e de estiramento de C-H de aromático. O aparecimento de uma banda fina e intensa situada em 1716 cm^{-1} é atribuída ao estiramento C=O. Já a ligação C=S é menos polar do que a ligação C=O, em consequência, a banda se localiza em frequência mais baixa do que a carbonila, sendo portanto mais suscetível a efeitos de acoplamento. Assim, o aparecimento da banda situada em 1256 cm^{-1} é atribuída ao estiramento C=S e o aparecimento de bandas na região de 1560 a 700 cm^{-1} pode ser atribuída também a interações de acoplamento entre os estiramentos C=S e C-N. Outras bandas situadas em 1600, 1560, 1488 e 1450 cm^{-1} foram observadas, todas elas características da ligação C=C do esqueleto do anel benzênico (SILVERSTEIN et al., 1991).

4.6.2 Interpretação do espectro do ligante BG

Analisando-se o espectro de infravermelho da molécula de *N*-benzoil-*N'*-amino-*N''*-(2-piridil)-guanidina (BG) (Figura 26), observa-se o aparecimento de várias bandas entre 3500 e 2900 cm^{-1} . Neste intervalo, ocorre o aparecimento de quatro bandas fracas situadas em 3343; 3167; 3052 e 3024 cm^{-1} , onde as duas primeiras, são atribuídas aos estiramentos assimétricas e simétricos do grupo N-H e as outras, aos estiramento de C-H de anel aromático. As bandas situadas em 1625 e 1600 cm^{-1} são atribuídas aos

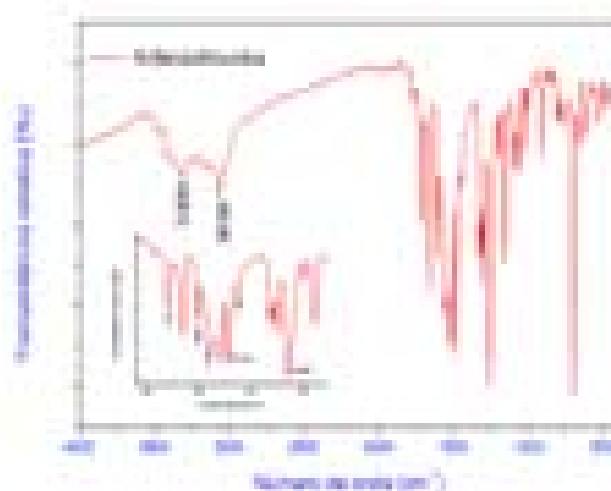


Figura 25: Espectro de infravermelho da *N*-benzoiltioureia (BT) obtidos na faixa de 4000 a 500 cm^{-1} .

estiramentos de C=O e C=N, respectivamente. Considerando esta guanidina substituída pelo grupamento piridínico, então a banda que aparece em 1560 cm^{-1} é atribuída ao estiramento do anel piridínico (Coles, 2006; SILVERSTEIN et al., 1991). (Binoy et al. 2005).

A atribuição das principais bandas obtidas dos espectros de BT e BG (figura 25 e 26) é apresentada na Tabela 5.

4.6.3 Interpretação do espectro dos materiais

No espectro da $\equiv\text{Si-OH}$ (Figura 27), observa-se uma banda larga e intensa na região de 3700 a 2700 cm^{-1} , devido à frequência de estiramento (ν) simétrico de O-H de água adsorvida fisicamente e de estiramento do grupo O-H superficial da sílica gel. Na região de 2000 a 1800 cm^{-1} as bandas que aparecem são características de vibração de combinação do esqueleto da sílica (Si-OH). A banda em 1635 cm^{-1} se deve à deformação angular (δ) de H-O-H da água adsorvida fisicamente (PAVIA et al., 1999; SILVERSTEIN et al., 1991).

Comparando-se os espectros de $\equiv\text{Si-CP}$ (Figura 28) com o de $\equiv\text{Si-OH}$

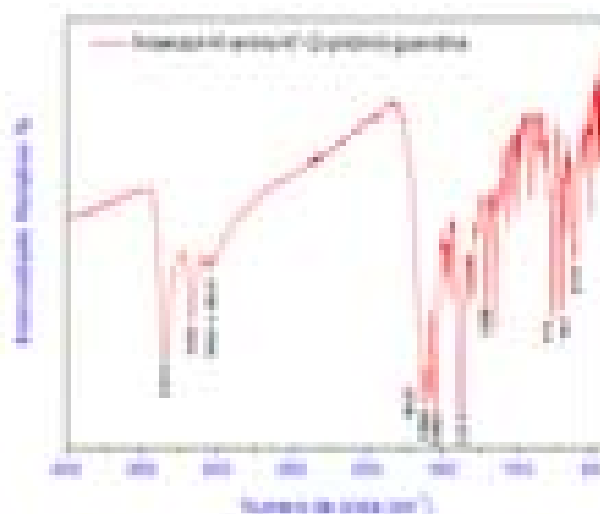
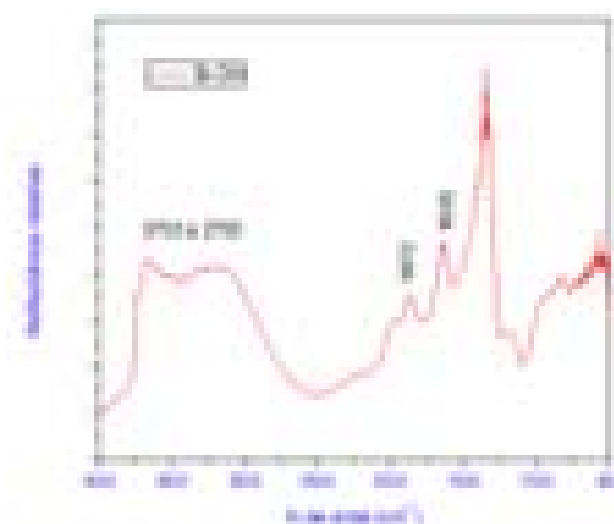
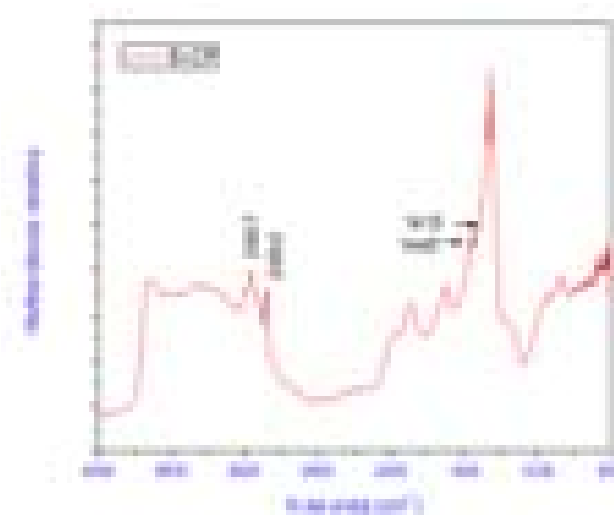


Figura 26: Espectro de infravermelho da *N*-benzoyl-*N'*-amino-*N''*-(2-piridil)-guanidina (BG) obtidos na faixa de 4000 a 500 cm^{-1}

Tabela 5: Bandas de absorção na região de infravermelho e suas respectivas atribuições dos ligantes BT e BG

Materiais	Frequência (cm^{-1})	Atribuição
BT	3300	ν_{as} de N-H
	3030	ν_s de C-H de aromático
	1716	$\nu(\text{C}=\text{O})$
	1256	$\nu(\text{C}=\text{S})$
BG	3343 e 3167	ν_s e ν_{as} de N-H
	3052 e 3024	ν C-H de anel aromático
	1560	ν de anel piridínico

(Figura 27), nota-se o aparecimento de quatro bandas fracas situadas em 2927, 2852, 1440 e 1410 cm^{-1} , que são atribuídas aos estiramentos assimétrico (ν_{as}) e simétrico (ν_s), e de deformações angulares assimétricas (δ_{as}) e simétricas (δ_s) de C-H da cadeia propílica, respectivamente (FOSCHIERA et al., 2001).

Figura 27: Espectro de infravermelho de $\equiv\text{Si-OH}$ Figura 28: Espectro de infravermelho de $\equiv\text{Si-CP}$

Comparando-se o espectro do derivado de $\equiv\text{Si-BT}$ (Figura 29) com o de $\equiv\text{Si-CP}$ (Figura 28), nota-se o aparecimento de duas bandas situadas em 1716 e 1523 cm^{-1} , que são atribuídas ao estiramento $\nu(\text{C=O})$ e de interações de acoplamento entre os estiramentos C=S e C-N da molécula de *N*-benzoiltiourea, respectivamente, evidenciando a funcionalização de BT em $\equiv\text{Si-CP}$ (SILVERSTEIN et al., 1991).

Já quando se compara o espectro do derivado da guanidina $\equiv\text{Si-BG}$ (Figura

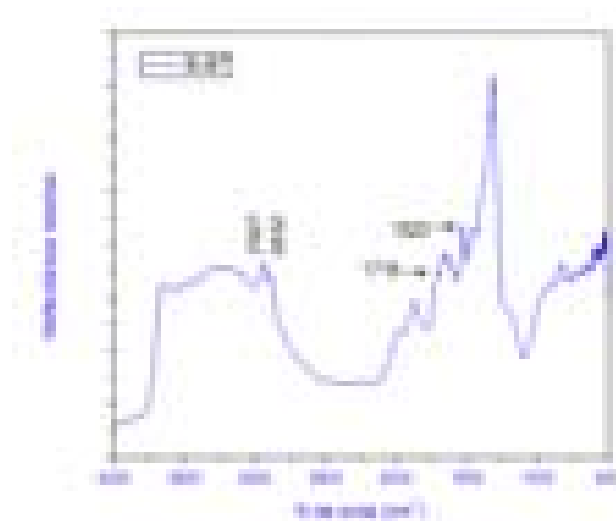


Figura 29: Espectro de infravermelho de $\equiv\text{Si-BT}$

30) com o de $\equiv\text{Si-CP}$ (Figura 28), observa-se o aparecimento de duas bandas situadas em 1710 e 1650 cm^{-1} , que são atribuídas a $\nu(\text{C=O})$ e $\nu(\text{C=N})$, respectivamente, evidenciando a funcionalização de BG em $\equiv\text{Si-CP}$ (SILVERSTEIN et al., 1991).

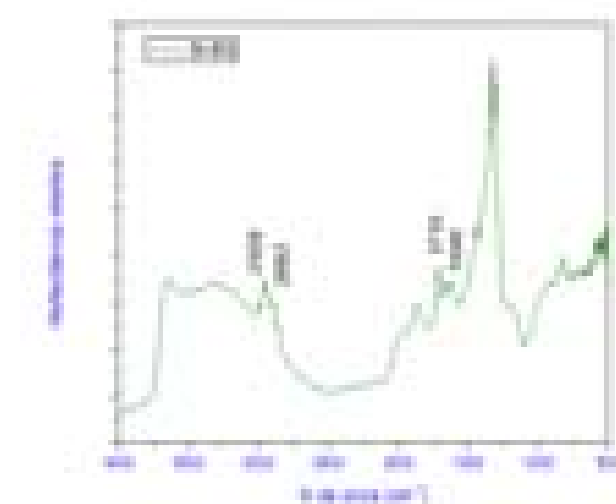


Figura 30: Espectro de infravermelho de $\equiv\text{Si-BG}$

As principais bandas obtidas dos espectros de infravermelho de $\equiv\text{Si-OH}$; $\equiv\text{Si-CP}$; $\equiv\text{Si-BT}$; $\equiv\text{Si-BG}$ e suas respectivas atribuições são apresentadas na Tabela

6. A Figura 31, mostra os espectros dos materiais com a finalidade de se comparar a evolução das principais bandas dos grupamentos cloropilas, BT e BG na modificação e funcionalização da sílica.

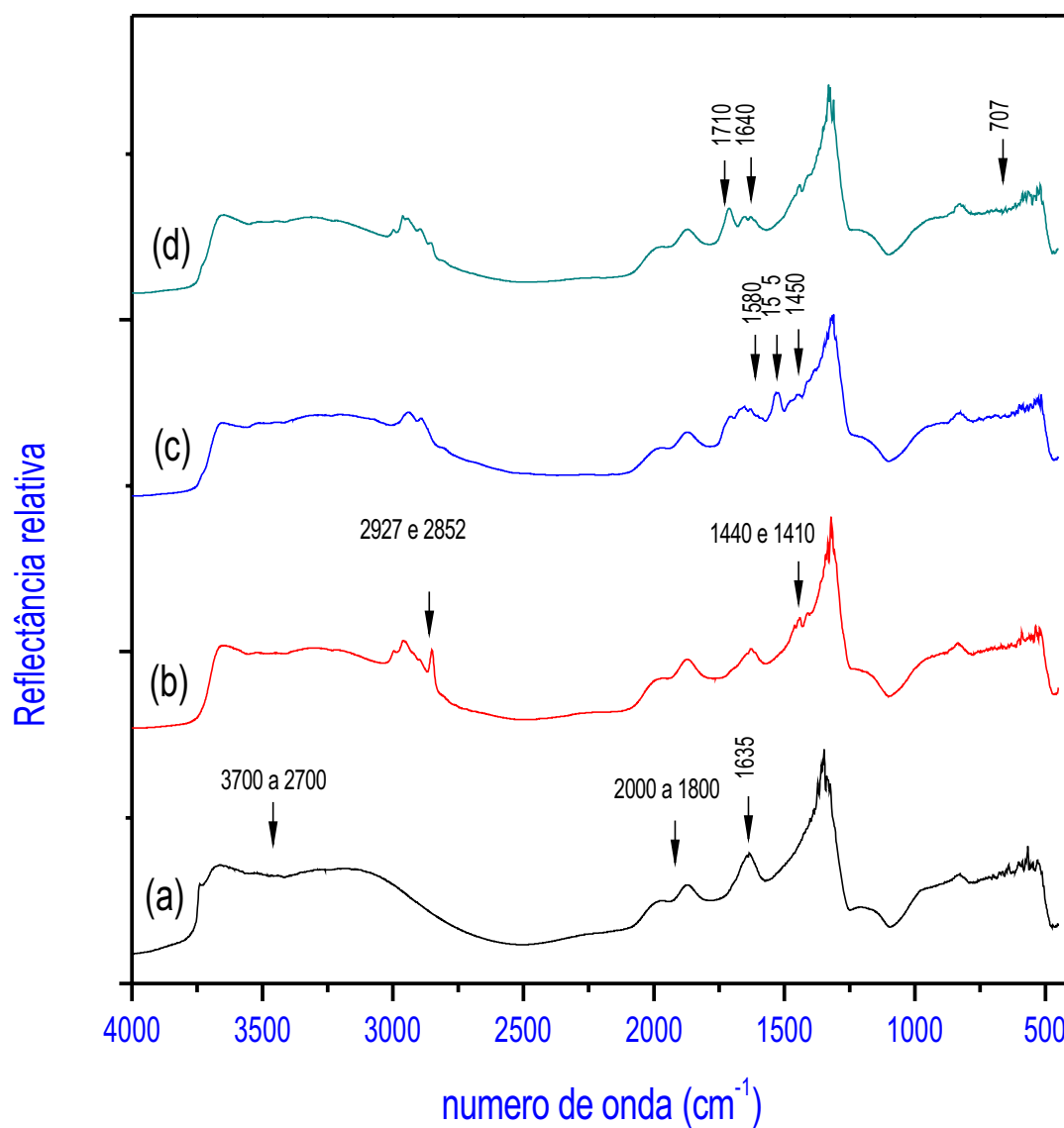


Figura 31: Espectro dos materiais $\equiv\text{Si-OH}$, $\equiv\text{Si-CP}$, $\equiv\text{Si-BT}$ e $\equiv\text{Si-BG}$

Tabela 6: Bandas de absorção na região de infravermelho dos materiais e suas respectivas atribuições

Materiais	Frequência (cm⁻¹)	Atribuição
≡Si-OH	3700 a 2700	$\nu(\text{OH})$ de H ₂ O ads. e $\nu(\text{OH})$ de Si-OH
	2000 a 1800	esqueleto da sílica
	1635	δ (H-O-H)
≡Si-CP	2927	ν_{as} (C-H) de CH ₂
	2852	ν_s (C-H) de CH ₂
	1440	δ_{as} (C-H) de CH ₂
	1410	δ_s (C-H) de CH ₂
≡Si-BT	1714	ν (C=O)
	1523	Interações de acoplamento entre os estiramentos C=S e C-N da molécula de BT
≡Si-BG	1710	ν (C=O)
	1650	ν (C=N)

4.7 Análises Térmicas dos materiais

As curvas termogravimétricas foram feitas com a finalidade de se avaliar a perda de massa dos grupos orgânicos e inorgânicos ligados à superfícies dos materiais, através de aquecimento contínuo e assim, obter informações sobre a estabilidade térmica desses grupos. As curvas de TG dos materiais ≡Si-OH, ≡Si-CP, ≡Si-BT e ≡Si-BG são mostrados na Figura 32, a qual expressa a perda de massa (%) em função da temperatura (°C).

A curva TG da sílica (≡Si-OH) mostra no intervalo de 40 a 150 °C uma perda de massa de 1,08 %, que é atribuída à perda de água adsorvida fisicamente ou por

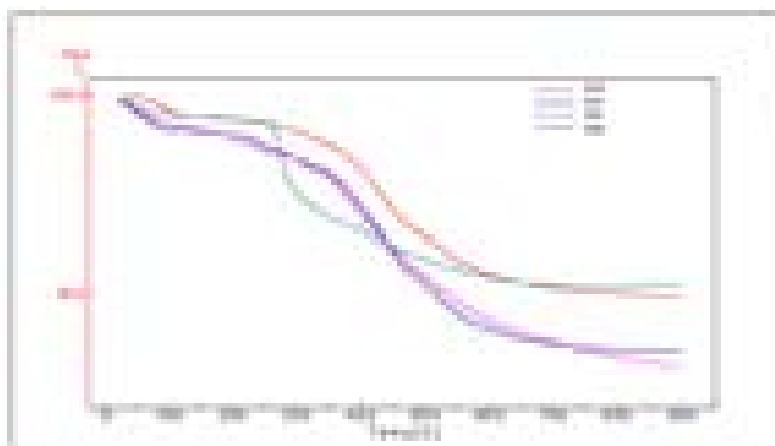


Figura 32: Curvas de TG dos materiais $\equiv\text{Si-OH}$, $\equiv\text{Si-CP}$, $\equiv\text{Si-BT}$ e $\equiv\text{Si-BG}$

ligações de hidrogênio na superfície, e uma segunda perda de 3,95 % no intervalo de 140 a 400 °C associada ao início da condensação de grupos silanóis vicinais com liberação de moléculas de água, formando grupos siloxanos ($\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$) no seu interior (Iler, 1979; ZHURAVLEV, 2000; SALES et al., 2004).

Na curva TG da sílica modificada ($\equiv\text{Si-CP}$) aparecem faixas distintas de temperatura, nas quais são observadas perdas de massa. A primeira perda de massa de 1,68 % ocorre no intervalo de 40 a 150 °C é atribuída à perda de água adsorvida fisicamente ou por ligação de hidrogênio na superfície, e o início de perda de matéria orgânica. Uma segunda perda de massa, de 3,59 %, que ocorre no intervalo de 240 a 350 °C, é referente à decomposição térmica dos grupos cloropropilas do CPTMS ligados covalentemente na superfície de $\equiv\text{Si-CP}$ e também a condensação de grupos silanóis remanescentes (SIMONI et al., 2005).

Nas curvas TG das sílicas funcionalizadas $\equiv\text{Si-BT}$ e $\equiv\text{Si-BG}$ há duas faixas de temperaturas nas quais são observadas perdas de massa. Uma primeira perda de massa de 1,2 e 0,69 %, respectivamente, aparece no intervalo de 40 a 150 °C, que é atribuída à perda de água adsorvida fisicamente e/ou por ligação de hidrogênio e ao início da perda de matéria orgânica. Uma segunda perda de massa de 4,7 e 3,6 % ocorre no intervalo de 240 a 350 °C, referente a matéria orgânica associada aos grupamentos BT e BG,

respectivamente.

As perdas de massas (% e mg) e os intervalos de temperatura da sílica ($\equiv\text{Si-OH}$) da sílica modificada ($\equiv\text{Si-CP}$) e das sílicas funcionalizadas ($\equiv\text{Si-BT}$ e $\equiv\text{Si-BG}$) são mostrados na Tabela 7.

Tabela 7: Dados da perda de massa das curvas termogravimétricas nos intervalos de temperatura (ΔT) para os materiais $\equiv\text{Si-OH}$., $\equiv\text{Si-CP}$, $\equiv\text{Si-BT}$ e $\equiv\text{Si-BG}$

Superfície	Perda de massa ($^{\circ}\text{C}$)	Perda de massa (%)	Perda de massa (mg)
$\equiv\text{Si-OH}$	40 - 150	1,1	0,15
	140 - 400	4,0	0,56
$\equiv\text{Si-CP}$	40 - 150	1,7	0,19
	240-350	3,6	0,42
$\equiv\text{Si-BT}$	40-150	0,7	0,10
	240-350	4,6	0,70
$\equiv\text{Si-BG}$	40 - 150	1,2	0,13
	240 - 350	3,8	0,39

A partir da análise do perfil das curvas de TG (Figura 32) e dos dados contidos na Tabela 7, pode-se dizer que a porcentagem calculada para os grupamentos *N*-benzoiltiourea (BT) e *N*-benzoi-*N'*-amino-*N''*-(2-piridil)-guanidina (BG) associado aos grupos cloropropil em $\equiv\text{Si-BT}$ (1,0 %) e $\equiv\text{Si-BG}$ (0,2 %), no segundo intervalo de temperatura, estão consistentes com os dados obtidos pelas análises de nitrogênio 0,6 e 0,2 % (Tabela 2), respectivamente.

4.8 Adsorção em solução

4.8.1 Consideração sobre o sistema de adsorção

Nos sistemas estudados, a adsorção em soluções (aquosa e etanólica) ocorre na interface sólido-solução. É um processo mais complexo do que a adsorção na

interface sólido-gás, já que no primeiro caso há a presença de um terceiro componente, que é o solvente, cujas moléculas provocam interações adicionais entre os componentes do sistema, provocando assim, competitividade entre soluto e a superfície e entre o soluto e o solvente (ADAMSON, 1990; DABROWSKI, 2001).

A adsorção em solução deveria ser semelhante à adsorção de gases na região interfacial e em toda a extensão da superfície. Entretanto, quando analisa-se os dados experimentais, o modelo de monocamada é o que apresenta os resultados mais concordantes com a realidade, onde se toma por base os modelos usados para adsorção de gases, introduzindo-se os parâmetros específicos do sistema em solução, aproximando-o de um sistema ideal e que seja concordante com as observações experimentais.

Um modelo bastante utilizado para analisar a adsorção é o de Langmuir, que considera a superfície composta de sítios de adsorção, de área δ , na qual toda espécie adsorvida interage somente com um sítio, formando assim, uma monocamada sobre a superfície. Nesse tratamento, considera-se que a fração molar dos componentes da solução é constante em toda extensão da solução, exceto na região adjacente à superfície (CESTARI et al., 2000).

A solução de um componente em contato com a superfície de um sólido adsorvente compõe um sistema que pode ser definido pelas grandezas dadas na relação:

$$N^s = \frac{Vt\Delta C_s}{m} \quad (6)$$

Em que: N^s é a quantidade em mol do soluto adsorvido por massa m da superfície adsorvente em grama; ΔC_s é a variação na concentração do soluto antes e após o equilíbrio de adsorção ou concentração do sobrenadante e Vt é o volume total da solução.

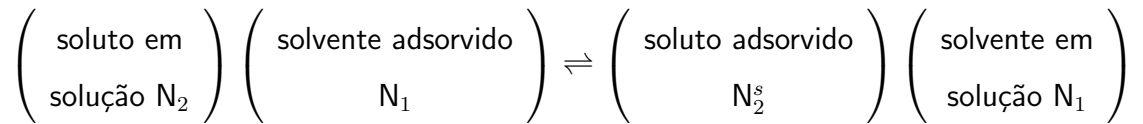
Considerando o sistema em equilíbrio, N^s é a função da concentração C_s e da temperatura T , isto é, $N^s = f(C_s, T)$. Os experimentos são realizados em temperatura constante, isso implica que na prática, o valor de N^s é a função somente da concentração da solução, $N^s = f(C_s)$.

Existem muitas formas para expressar a isoterma de adsorção, como resul-

tado de observações empíricas e/ou modelos ajustados a dados experimentais. O modelo de adsorção de Langmuir é particularmente importante, visto que muitos sistemas de isothermas se ajustam a este modelo.

A adsorção em solução é expressa em termos de isothermas de adsorção, obtidas a partir do gráfico N^s versus ΔC_s (concentração do sobrenadante) quando o sistema estabelece o equilíbrio.

Considerando o sistema em equilíbrio, desenvolvido à temperatura de 25°C e com volume constante, o processo de adsorção a partir de uma solução e uma superfície adsorvente sólida é representado pela competição entre soluto e o solvente em contato com a superfície adsorvente, como mostrado abaixo:



A constante de equilíbrio, K desse sistema é dada por:

$$K = \frac{N_2^s N_1}{N_1^s N_2} \quad (7)$$

Onde: N_2^s e N_1^s são as concentrações em termos de frações molares de soluto e do solvente na superfície do adsorvente; N_1 e N_2 são as frações molares do soluto e do solvente na solução, as quais podem ser substituídas em termos de atividades do solvente a_1 e do soluto a_2 , tornando-se:

$$K = \frac{N_2^s a_1}{N_1^s a_2} \quad (8)$$

Como esse tratamento é restrito somente às soluções diluídas, o termo a_1 é constante. Então, pode-se escrever:

$$K' = \frac{K}{a_1} \quad (9)$$

Considerando-se ainda que $N_2^s + N_1^s = 1$, de maneira que a equação 9 pode ser reescrita na forma:

$$N_2^s = \frac{K'a_2}{1 + K'a_2} \quad (10)$$

Substituindo-se N_2^s por N_f/N_s , onde N_f é o número de mol do soluto adsorvido pela massa da superfície adsorvente em grama, em cada ponto de concentração, e N_s é o número de sítios de adsorção por unidade de massa do adsorvente, que corresponde ao número máximo de mols do soluto adsorvido por grama do adsorvente (ou capacidade máxima de adsorção).

Assim a equação passa a ser escrita como:

$$N_f = \frac{N_s \cdot K'a_2}{1 + K'a_2} \quad (11)$$

Em solução diluída, o efeito da atividade se anula e a_2 é substituída por C_s (concentração do soluto no sobrenadante). Assim, em baixas concentrações do soluto, deve-se esperar uma proporcionalidade entre N_f e C_s . No entanto, à medida que a concentração C aumenta, N_f tenderá para o valor limite de adsorção N^s e, a partir daí, N^s torna-se então um valor constante. O valor de K' é uma medida de intensidade de adsorção que também é chamada de constante de interfacial e está relacionada diretamente com o valor de equilíbrio (ADAMSON, 1990).

Considerando-se uma aproximação com a condição ideal e fazendo alguns cálculos algébricos na Equação 11, a mesma pode-se ser reescrita em termos de C_s . Dessa forma ela descreve a expressão para a isoterma de adsorção aplicada à solução, a qual é conhecida como Equação 12 (NGEONTAE et al., 2007).

$$\frac{C_s}{N_f} = \frac{C_s}{N^s} + \frac{1}{N^s K'} \quad (12)$$

Quando se constrói o gráfico de C_s/N_f em função de C_s , obtém-se uma reta com coeficiente angular $= 1/N^s$ e coeficiente linear $\beta = 1/K'N^s$, os quais permitem calcular os valores de N^s e K'

4.8.2 Adsorção de íons de metais de transição pelas superfícies $\equiv\text{Si-BT}$ e $\equiv\text{Si-BG}$

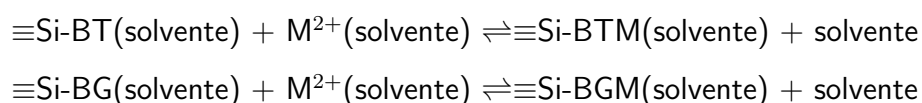
Os íons de metais de transição Cu(II) e Co(II) podem ser retirados da solução pelas superfícies funcionalizadas com as moléculas de *N*-benzoiltiourea e *N*-benzoil-*N'*-amino-*N''*-(2-piridil)-guanidina ($\equiv\text{Si-BT}$ e $\equiv\text{Si-BG}$), pois as mesmas possuem a capacidade de complexar estes metais formando complexos suportados, onde a coordenação ocorre provavelmente através dos pares de elétrons do grupo carbonila (C=O) e do enxofre do grupo carbotionila (C=S) em $\equiv\text{Si-BT}$ e, provavelmente, através dos pares de elétrons do oxigênio do grupo carbonila (C=O) e dos nitrogênios do grupo iminíco da guanidina suportada em $\equiv\text{Si-BG}$. Assim, foi realizado o estudo de adsorção desses íons em soluções aquosas e etanólicas por essas superfícies, em função do pH (apenas para adsorção em solução aquosa), tempo de equilíbrio e concentração da solução, em um sistema de banho hidrotermostatizado e agitação controlada. Considerando ainda que a quantidade de grupos *N*-benzoiltiourea e *N*-benzoil-*N'*-amino-*N''*-(2-piridil)-guanidina funcionalizados é de $2,14 \cdot 10^{-4}$ e $8,30 \cdot 10^{-6} \text{ mol.g}^{-1}$, respectivamente (Tabela 2), pode-se sugerir que esta é a quantidade máxima de sítios ativos de adsorção (capacidade máxima de adsorção) para os íons por grama dos materiais $\equiv\text{Si-BT}$ e $\equiv\text{Si-BG}$ (Airoldi, 2008).

Considerando-se um sistema no equilíbrio, o processo de adsorção em solução, ou seja, na interface sólido-líquido pode ser quantitativamente interpretado pelo número de mols adsorvidos (N_f) nas superfícies $\equiv\text{Si-BT}$ e $\equiv\text{Si-BG}$, que pode ser calculada através da Equação 13 (Cestari2000, ngeontae2007). Levando-se ainda em consideração que o número máximo de mol de íon metálico adsorvido por unidade de massa de adsorvente (N_f^{max}) é obtido quando a concentração C do metal tende a infinito ($N_f^{\text{max}} = |N_f^{\text{max}}| \lim_{C \rightarrow \infty}$), o valor de N_f deve atingir um valor constante no limite de saturação dos sítios de adsorção das superfícies adsorventes ($\equiv\text{Si-BT}$ e $\equiv\text{Si-BG}$) pelos íons adsorvidos.

$$N_f = \frac{N_a - N_s}{m} \quad (13)$$

Em que: N_f é a quantidade em mol do soluto adsorvido pela superfície, N_a é o número de mols de soluto adicionado antes da adsorção, N_s é o número de mols de íons metálicos no sobrenadante após o processo de adsorção e m é a massa da superfície funcionalizada em gramas.

Neste caso, a superfície adsorvente foi colocada em contato para reagir com a solução de cada íon metálico (M^{2+}) na presença de solventes (água e etanol) em função do pH, do tempo e da concentração até atingir o equilíbrio, para as duas superfícies funcionalizadas como mostrado abaixo:



Esse processo de adsorção, no equilíbrio, pode ser afetado por vários fatores, principalmente pelo tipo de solvente utilizado e da solvatação do íon metálico (CESTARI & AIROLDI, 1997).

4.8.3 Influência do pH da solução aquosa na adsorção dos íons sobre as superfícies de $\equiv\text{Si-BT}$ e $\equiv\text{Si-BG}$

O valor do pH do meio é um dos fatores mais importantes para controlar a adsorção de íons metálicos por superfícies de sílica modificada devido a interação entre os grupos quelantes e os íons H^+ em solução. A acidez da solução pode provocar dois efeitos no processo de adsorção. Primeiramente, se a solução for fortemente ácida, pode protonar os sítios básicos responsáveis pela coordenação dos íons metálicos na molécula quelante, ocorrendo competição das espécies protonadas (H^+) presentes na solução com os íons metálicos M^{2+} , o que diminui a quantidade de íons metálicos adsorvidos. Por outro lado, em uma solução fortemente básica, pode ocorrer a precipitação de íons metálicos no meio. Portanto, o pH da solução deve ser o primeiro parâmetro a ser otimizado no processo de adsorção (HATAY et al., 2008; NGEONTAE et al., 2007). Assim, foram estudadas as adsorções dos íons Cu(II) e Co(II) em soluções aquosas tamponadas, pelas superfícies $\equiv\text{Si-BT}$ e $\equiv\text{Si-BG}$ variando-se o pH de 2 a 8 unidades. Os resultados obtidos encontram-se nas Tabelas 8 a 11.

Tabela 8: Adsorção Cu(II) em solução aquosa sobre a superfície de $\equiv\text{Si-BT}$ em função do pH

pH	$m \cdot 10^2$ (g)	$N_a \cdot 10^4$ (mol)	$N_s \cdot 10^4$ (mol)	$N_f \cdot 10^4$ (mol)	$N_f/g \cdot 10^4$ (mol.g ⁻¹)	$C_s \cdot 10^3$ (mol.dm ⁻³)
2	10,76	1,4875	1,4721	0,00437	0,04060	2,9662
3	10,53	1,4875	1,4429	0,0154	0,14616	2,9442
4	10,48	1,4875	1,4429	0,0446	0,42572	2,8858
5	10,75	1,4875	1,3595	0,1280	1,19016	2,7190
6	10,13	1,4875	1,3195	0,1680	1,65880	2,6390
7	10,45	1,4875	1,3523	0,1351	1,29340	2,7046
8	10,15	1,4875	1,4156	0,0718	0,70760	2,8312

Nas Figuras 33 e 34, são mostrados os perfis das curvas de adsorção para Cu(II) e Co(II) , obtidos graficamente como a relação entre os números de mol dos íons

Tabela 9: Adsorção Co(II) em solução aquosa sobre a superfície de $\equiv\text{Si-BT}$ em função do pH

pH	$m \cdot 10^2$ (g)	$N_a \cdot 10^4$ (mol)	$N_s \cdot 10^4$ (mol)	$N_f \cdot 10^4$ (mol)	$N_f/g \cdot 10^4$ (mol.g ⁻¹)	$C_s \cdot 10^3$ (mol.dm ⁻³)
2	0,1034	1,2275	1,2235	0,004	0,0388	2,447
3	0,1011	1,2275	1,2152	0,0123	0,1212	2,4305
4	0,1024	1,2275	1,1866	0,0409	0,3998	2,3731
5	0,101	1,2275	1,1230	0,1045	1,0342	2,2461
6	10,16	1,2275	1,0689	0,1586	1,5614	2,1377
7	0,1032	1,2275	1,1022	0,1253	1,2142	2,2044
8	0,1022	1,2275	1,1613	0,0662	0,6475	2,3227

Tabela 10: Adsorção Cu(II) em solução aquosa sobre a superfície de $\equiv\text{Si-BG}$ em função do pH

pH	$m \cdot 10^2$ (g)	$N_a \cdot 10^4$ (mol)	$N_s \cdot 10^4$ (mol)	$N_f \cdot 10^4$ (mol)	$N_f/g \cdot 10^4$ (mol.g ⁻¹)	$C_s \cdot 10^3$ (mol.dm ⁻³)
2	9,820	1,2125	1,21233	0,00017	0,00170	2,42467
3	10,32	1,2125	1,20874	0,00376	0,03640	2,41749
4	10,12	1,2125	1,20754	0,00496	0,04898	2,41509
5	10,26	1,2125	1,20556	0,00694	0,06760	2,41113
6	9,840	1,2125	1,20453	0,00797	0,08100	2,40906
7	0,10	1,2125	1,20549	0,00701	0,07010	2,41098
8	10,04	1,2125	1,20582	0,00668	0,06650	2,41165

metálicos adsorvidos por grama de $\equiv\text{Si-BT}$ e $\equiv\text{Si-BG}$, respectivamente, em função do pH da solução.

A adsorção de íons metálicos sobre as superfícies, foi examinada em diferentes valores de pH, como mostrado através dos dados de N_f/g (mol.g⁻¹) (Tabelas 8 a 11 e Figuras 33 e 34). Para valores de pH maiores de 8, a adsorção não foi estudada, já que para valores acima de 8, os íons são sensíveis à hidrólise básica e a degeneração da

Tabela 11: Adsorção Co(II) em solução aquosa sobre a superfície de $\equiv\text{Si-BG}$ em função do pH

pH	m 10^2 (g)	N_a 10^4 (mol)	N_s 10^4 (mol)	N_f 10^4 (mol)	N_f/g 10^4 (mol.g $^{-1}$)	C_s 10^3 (mol.dm $^{-3}$)
2	10,18	1,2275	1,22742	0,00008	0,00081	2,45484
3	11,88	1,2275	1,22374	0,00376	0,03162	2,44749
4	10,34	1,2275	1,22265	0,00485	0,04688	2,44531
5	10,24	1,2275	1,22095	0,00655	0,06396	2,44190
6	0,974	1,2275	1,15455	0,07295	0,07490	2,30909
7	10,36	1,2275	1,22087	0,00663	0,06400	2,44174
8	11,38	1,2275	1,22098	0,00652	0,05730	2,44196

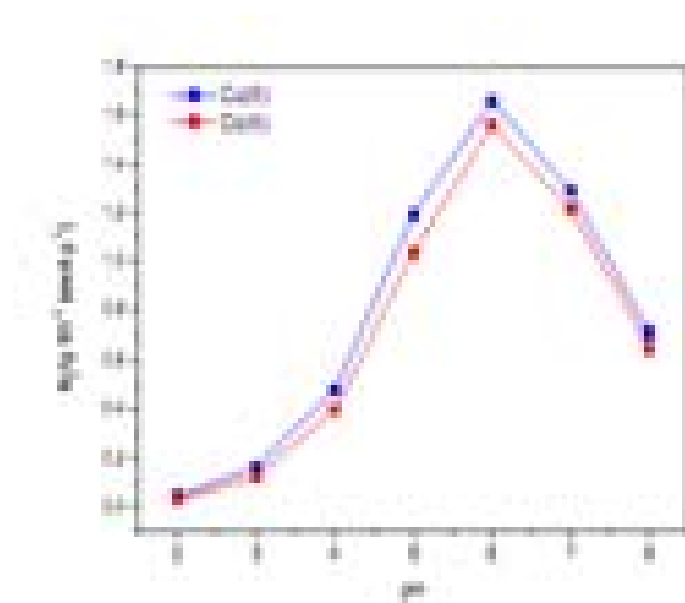


Figura 33: Curva de adsorção dos íons Cu(II) e Co(II) em solução aquosa a 25 °C sobre a superfície $\equiv\text{Si-BT}$ em função do pH da solução

sílica gel em meio fortemente básico (AIROLDI & PRADO, 2001).

Em geral pode-se observar que a adsorção de ambos os íons ocorre em todas as faixas de pH. Sendo que entre pH 2 e 5, devido a alta concentração de íons

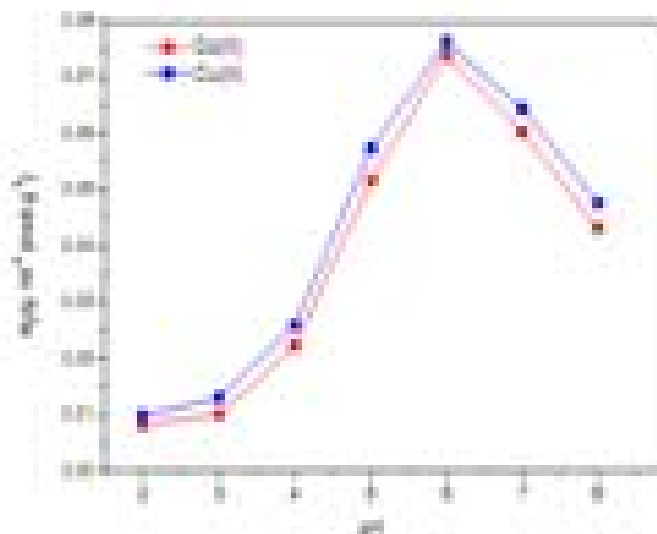


Figura 34: Curva de adsorção dos íons Cu(II) e Co(II) em solução aquosa a 25 °C sobre a superfície $\equiv\text{Si-BG}$ em função do pH da solução

H^+ e à competição deste com os íons metálicos presentes em solução, houve uma baixa capacidade na remoção dos mesmos. Porém, à medida que o pH aumenta, a superfície funcionalizada torna-se menos protonada devido à diminuição da concentração dos íons H^+ e, como consequência, aumenta a adsorção dos íon metálicos sendo que o pH ótimo encontrado foi 6 para Cu(II) e Co(II) nas duas superfícies funcionalizadas ($\equiv\text{Si-BT}$ e $\equiv\text{Si-BG}$).

4.8.4 Influência do tempo na adsorção dos íons em solução aquosa e etanólica pelas superfícies de $\equiv\text{Si-BT}$ e $\equiv\text{Si-BG}$

O estudo cinético é importante em qualquer processo de adsorção, pois serve para identificar o tipo de adsorção, o caminho da reação, a capacidade de adsorção e o tempo necessário para o sistema entrar em equilíbrio (Jr. et al., 2006).

Foram realizados experimentos cinéticos para se determinar o tempo necessário para que as superfícies de $\equiv\text{Si-BT}$ e $\equiv\text{Si-BG}$, em contato com as soluções

dos íons em estudo, em meio aquoso e etanólico, estabeleçam o equilíbrio de adsorção. Os dados cinéticos de adsorção em solução aquosa e etanólica na superfície de $\equiv\text{Si-BT}$ e $\equiv\text{Si-BG}$ foram obtidos quando se plota o gráfico de $N_f/g \text{ mol.g}^{-1}$ de cada íon metálico estudado em função do tempo de contato em minutos. Os resultados obtidos são mostrados nas Tabelas 12 a 19. Estes dados possibilitam a obtenção das isotermas de adsorção de cada íon em solução aquosa e etanólica, que são mostradas nas Figuras 35 a 38.

Tabela 12: Cinética de adsorção de íons Cu(II) em solução aquosa tamponada em pH 6,0 sobre a superfície $\equiv\text{Si-BT}$.

tempo (min.)	$m \cdot 10^2$ (g)	$N_a \cdot 10^4$ (mol)	$N_s \cdot 10^4$ (mol)	$N_f \cdot 10^4$ (mol)	$N_f/g \cdot 10^4$ (mol.g ⁻¹)	$C_s \cdot 10^3$ (mol.dm ⁻³)
2	10,21	1,4875	1,4804	0,0071	0,0696	2,9608
5	10,43	1,4875	1,4512	0,0363	0,3480	2,9024
15	10,06	1,4875	1,4058	0,0817	0,8120	2,8116
30	10,60	1,4875	1,3645	0,123	1,1600	2,7291
45	10,74	1,4875	1,3442	0,1433	1,3340	2,6885
60	10,12	1,4875	1,3284	0,1591	1,5723	2,6568
150	10,28	1,4875	1,3169	0,1706	1,6594	2,6338

A partir dos resultados de $N_f/g \text{ (mol.g}^{-1}\text{)}$ contidos nas Tabelas 12 a 19 e das isotermas mostradas na Figuras 35 a 38, podemos afirmar que o tempo de agitação necessário para que os sistemas $\equiv\text{SiBT-íon metálico}$ e $\equiv\text{SiBG-íon metálico}$ [Cu(II) e Co(II)] em meio aquoso e etanólico, entrem em equilíbrio, é de cerca de 60 minutos. Evidenciando-se através destas interações, cinéticas relativamente rápidas para os processos de adsorção. Algumas sílicas funcionalizadas com outros ligantes apresentaram cinéticas de adsorção que variam de 5 a 10 min (NGEONTAE et al., 2007) e de 120 min. (HATAY et al., 2008).

Tabela 13: Cinética de adsorção de íons Co(II) em solução aquosa tamponada em pH 6,0 sobre a superfície $\equiv\text{Si-BT}$.

tempo (min.)	$m \cdot 10^2$ (g)	$N_a \cdot 10^4$ (mol)	$N_s \cdot 10^4$ (mol)	$N_f \cdot 10^4$ (mol)	$N_f/g \cdot 10^4$ (mol.g ⁻¹)	$C_s \cdot 10^3$ (mol.dm ⁻³)
2	10,36	1,2275	1,2213	0,0062	0,0599	2,4426
5	10,27	1,2275	1,1948	0,0327	0,3182	2,3896
15	10,48	1,2275	1,1450	0,0825	0,7869	2,2901
30	10,00	1,2275	1,1154	0,1121	1,1209	2,2308
45	10,62	1,2275	1,0887	0,1388	1,3068	2,1774
60	10,28	1,2275	1,0720	0,1555	1,5123	2,1441
150	10,21	1,2275	1,0672	0,1603	1,5698	2,1344

Tabela 14: Cinética de adsorção de íons Cu(II) em solução etanólica sobre a superfície $\equiv\text{Si-BT}$.

tempo (min.)	$m \cdot 10^2$ (g)	$N_a \cdot 10^4$ (mol)	$N_s \cdot 10^4$ (mol)	$N_f \cdot 10^4$ (mol)	$N_f/g \cdot 10^4$ (mol.g ⁻¹)	$C_s \cdot 10^3$ (mol.dm ⁻³)
2	10,09	1,3577	1,3494	0,0083	0,0858	2,6988
5	10,18	1,3577	1,3302	0,0275	0,2699	2,6604
15	10,37	1,3577	1,3059	0,0518	0,5000	2,6118
30	10,24	1,3577	1,2509	0,1068	1,0433	2,5018
45	10,03	1,3577	1,2273	0,1304	1,3010	2,4546
60	10,07	1,3577	1,1795	0,1782	1,7704	2,359
150	10,17	1,3577	1,1691	0,1886	1,8549	2,3382

Tabela 15: Cinética de adsorção de íons Co(II) em solução etanólica sobre a superfície $\equiv\text{Si-BT}$.

tempo (min.)	$m \cdot 10^2$ (g)	$N_a \cdot 10^4$ (mol)	$N_s \cdot 10^4$ (mol)	$N_f \cdot 10^4$ (mol)	$N_f/g \cdot 10^4$ (mol.g ⁻¹)	$C_s \cdot 10^3$ (mol.dm ⁻³)
2	10,12	1,2275	1,2195	0,0080	0,07954	2,4389
5	10,21	1,2275	1,2020	0,0255	0,2501	2,4039
15	10,03	1,2275	1,1824	0,0451	0,4501	2,3647
30	10,13	1,2275	1,1296	0,0979	0,9669	2,2591
45	10,31	1,2275	1,1071	0,1204	1,1682	2,2141
60	10,28	1,2275	1,0576	0,1699	1,6524	2,1153
150	10,07	1,2275	1,0544	0,1731	1,7191	2,1088

Tabela 16: Cinética de adsorção de íons Cu(II) em solução tamponada em pH 6,0 sobre a superfície $\equiv\text{Si-BG}$.

tempo (min.)	$m \cdot 10^2$ (g)	$N_a \cdot 10^4$ (mol)	$N_s \cdot 10^4$ (mol)	$N_f \cdot 10^4$ (mol)	$N_f/g \cdot 10^4$ (mol.g ⁻¹)	$C_s \cdot 10^3$ (mol.dm ⁻³)
2	10,12	1,4875	1,4865	0,0010	0,0102	2,9729
5	10,54	1,4875	1,4852	0,0023	0,0221	2,9703
15	10,32	1,4875	1,4831	0,0044	0,0427	2,9662
30	10,03	1,4875	1,4821	0,0054	0,0543	2,9641
45	10,14	1,4875	1,4815	0,0060	0,0588	2,9631
60	10,23	1,4875	1,4810	0,0065	0,0637	2,9620
150	10,15	1,4875	1,4809	0,0066	0,0650	2,9618

Tabela 17: Cinética de adsorção de íons Co(II) em solução aquosa tamponada em pH 6,0 sobre a superfície $\equiv\text{Si-BG}$.

tempo (min.)	$m \cdot 10^2$ (g)	$N_a \cdot 10^4$ (mol)	$N_s \cdot 10^4$ (mol)	$N_f \cdot 10^4$ (mol)	$N_f/g \cdot 10^4$ (mol.g ⁻¹)	$C_s \cdot 10^3$ (mol.dm ⁻³)
2	10,12	1,2275	1,2265	0,0010	0,0100	2,4530
5	10,21	1,2275	1,2255	0,0020	0,0199	2,4509
15	10,32	1,2275	1,2234	0,0041	0,0400	2,4467
30	10,43	1,2275	1,2222	0,0053	0,0512	2,4443
45	10,15	1,2275	1,2216	0,0059	0,0579	2,4433
60	10,1	1,2275	1,2213	0,0062	0,0615	2,4426
150	10,21	1,2275	1,2212	0,0063	0,0620	2,4423

Tabela 18: Cinética de adsorção de íons Cu(II) em solução etanólica sobre a superfície $\equiv\text{Si-BG}$.

tempo (min.)	$m \cdot 10^2$ (g)	$N_a \cdot 10^4$ (mol)	$N_s \cdot 10^4$ (mol)	$N_f \cdot 10^4$ (mol)	$N_f/g \cdot 10^4$ (mol.g ⁻¹)	$C_s \cdot 10^3$ (mol.dm ⁻³)
2	10,07	1,4875	1,4854	0,0021	0,021	2,9708
5	10,05	1,4875	1,4844	0,0031	0,0312	2,9687
15	10,32	1,4875	1,4827	0,0048	0,0470	2,9653
30	10,29	1,4875	1,4821	0,0054	0,0529	2,9641
45	10,14	1,4875	1,4815	0,0060	0,0590	2,9630
60	10,15	1,4875	1,4810	0,0065	0,0636	2,9621
150	10,46	1,4875	1,4804	0,0071	0,0679	2,9608

Tabela 19: Cinética de adsorção de íons Co(II) em solução etanólica sobre a superfície $\equiv\text{Si-BG}$.

tempo (min.)	$m \cdot 10^2$ (g)	$N_a \cdot 10^4$ (mol)	$N_s \cdot 10^4$ (mol)	$N_f \cdot 10^4$ (mol)	$N_f/g \cdot 10^4$ (mol.g ⁻¹)	$C_s \cdot 10^3$ (mol.dm ⁻³)
2	10,14	1,2275	1,2267	0,0008	0,0165	2,4533
5	10,32	1,2275	1,2265	0,0010	0,0200	2,4529
15	10,24	1,2275	1,2262	0,0013	0,0432	2,4523
30	10,21	1,2275	1,2261	0,0014	0,0523	2,4521
45	10,32	1,2275	1,2257	0,0018	0,0639	2,4515
60	10,21	1,2275	1,2256	0,0019	0,0670	2,4511
150	10,17	1,2275	1,2255	0,0020	0,0680	2,4510

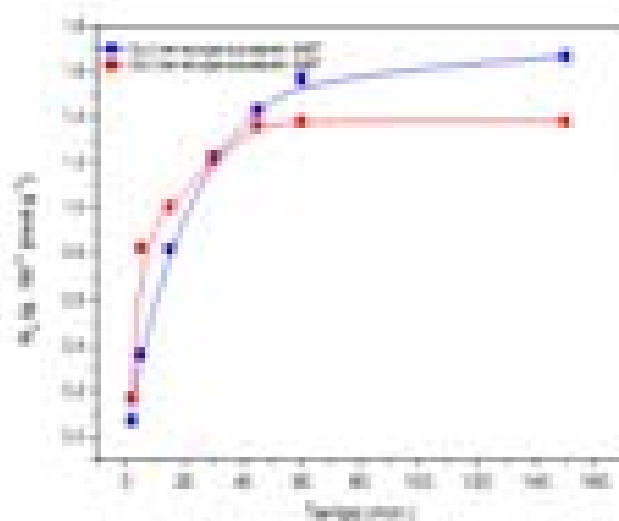


Figura 35: Isotermas de adsorção dos íons Cu(II) e Co(II) em solução aquosa pela superfície $\equiv\text{Si-BT}$, em função do tempo de agitação, a 25 °C

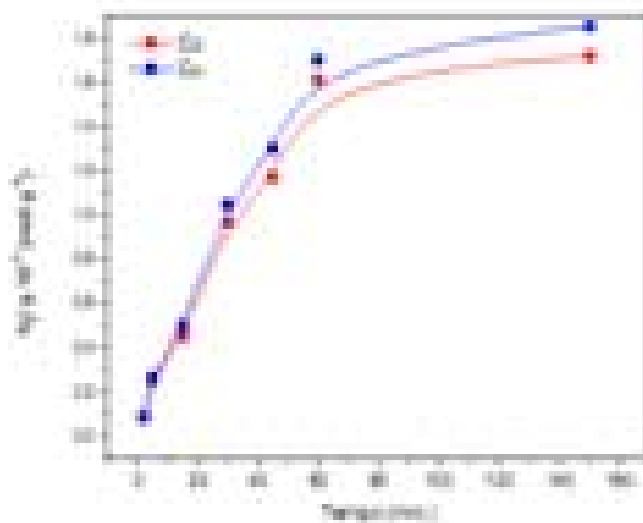


Figura 36: Isotermas de adsorção dos íons Cu(II) e Co(II) em solução etanólica pela superfície $\equiv\text{Si-BT}$, em função do tempo de agitação, a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$

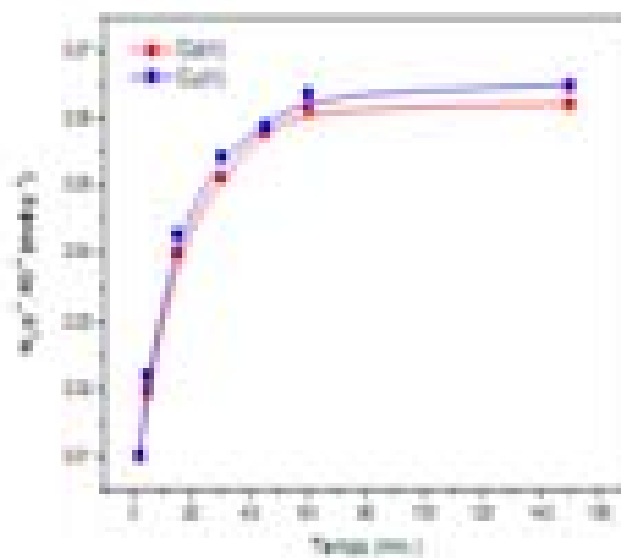


Figura 37: Isotermas de adsorção dos íons Cu(II) e Co(II) em solução aquosa pela superfície $\equiv\text{Si-BG}$, em função do tempo de agitação, a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$

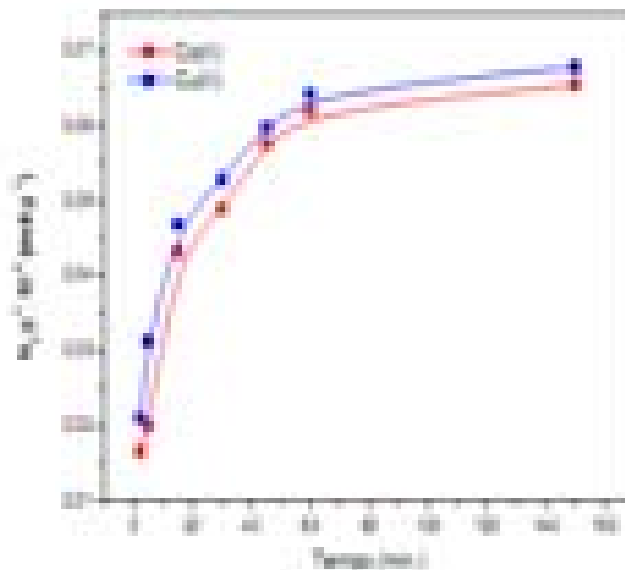


Figura 38: Isotermas de adsorção dos íons Cu(II) e Co(II) em solução etanólica pela superfície $\equiv\text{Si-BG}$, em função do tempo de agitação, a 25°C

4.8.5 Isotermas de adsorção dos íons metálicos sobre a superfície funcionalizada em soluções aquosas e etanólicas em função da concentração do soluto

As isotermas de adsorção e a linearização das isotermas dos íons Cu(II) e Co(II) em solução aquosa tamponada em pH ótimo e, em solução etanólica no equilíbrio com as superfícies adsorventes $\equiv\text{SiBT}$ e $\equiv\text{SiBG}$, foram obtidas quando se fez o gráfico de N_f/g (mol.g^{-1}) de cada íon metálico adsorvido em função da concentração do sobrenadante C_s (mol.dm^{-3}), e C_s/N_f versus C_s , respectivamente, para cada sistema estudado, os quais são mostrados nas Tabelas 20 a 27. Os parâmetros contidos nas Tabelas são: m = massa em gramas do material adsorvente; N_a = número de mols adicionados; N_s = número de mols do sobrenadante após o equilíbrio; N_f = quantidade

Tabela 20: Adsorção de íons Cu(II) em solução aquosa tamponada em pH ótimo 6,0 sobre a superfície $\equiv\text{Si-BT}$ em função da concentração do sobrenadante a 25 °C.

$m \cdot 10^2$ (g)	$N_a \cdot 10^4$ (mol)	$N_s \cdot 10^4$ (mol)	$N_f \cdot 10^4$ (mol)	$N_f/g \cdot 10^4$ (mol.g ⁻¹)	$C_s \cdot 10^3$ (mol.dm ⁻³)	C_s/N_f (g.dm ⁻³)
10,04	0,2975	0,2362	0,0613	0,6105	0,4724	7,74
10,44	0,5950	0,4875	0,1075	1,0293	0,9751	9,47
10,18	0,8925	0,7617	0,1308	1,2848	1,5234	11,85
10,77	1,1900	1,0313	0,1587	1,4735	2,0626	13,90
10,48	1,7850	1,6210	0,1640	1,5648	3,2420	20,70
10,45	2,3800	2,2090	0,1709	1,6360	4,4180	27,00
10,45	3,0150	2,8439	0,1711	1,6857	5,6878	33,70

em mol de soluto adsorvido; N_f/g = quantidade em mol do soluto adsorvido por grama de superfície ($\equiv\text{SiBT}$ e $\equiv\text{SiBG}$) e C_s = concentração do soluto no sobrenadante.

Analisando-se as isotermas de adsorção para os íons Cu(II) e Co(II) em equilíbrio com as superfícies $\equiv\text{Si-BT}$ e $\equiv\text{Si-BG}$ em solução aquosa tamponada (em pH ótimo) e em solução etanólica, que foram construídas de acordo com as Tabelas 20 a 27, verificou-se que o perfil das curvas obtidas para cada sistema, está em perfeita concordância com o modelo de adsorção em monocamada, proposto por Langmuir, como previsto pela Equação 12. Através da linearização da isoterma de adsorção para cada sistema, plotando o gráfico $C_s / N_f/g$ versus C_s (Figuras 43 a 46), obteve-se uma reta cujo coeficiente angular $\alpha = 1/N^s$, que permitiu determinar o valor de N^s (capacidade máxima de adsorção) e o coeficiente linear $\beta = 1/K'N^s$. Os valores obtidos de α e β aliados ao de N^s possibilitaram a determinação do valor de K' (intensidade de adsorção ou constante interfacial) do sistema. Os valores de N^s (mol.g⁻¹) calculados tanto em solução aquosa quanto em solução etanólica, pela equação de langmuir (Equação 12), são próximos daqueles experimentais para N_f/g (mol.g⁻¹) para cada sistema estudado (Tabela 28).

Tabela 21: Adsorção de íons Co(II) em solução aquosa tamponada em pH ótimo 6,0 sobre a superfície $\equiv\text{Si-BT}$ em função da concentração do sobrenadante a 25 °C.

$m \cdot 10^2$ (g)	$N_a \cdot 10^4$ (mol)	$N_s \cdot 10^4$ (mol)	$N_f \cdot 10^4$ (mol)	$N_f/g \cdot 10^4$ (mol.g ⁻¹)	$C_s \cdot 10^3$ (mol.dm ⁻³)	C_s/N_f (g.dm ⁻³)
10,09	0,0246	0,0149	0,0096	0,0955	0,0298	3,097
10,30	0,491	0,3875	0,1035	1,0045	0,7751	7,491
10,24	0,7365	0,6039	0,1326	1,2945	1,2079	9,112
10,54	0,982	0,8263	0,1557	1,4768	1,6527	10,62
10,25	1,473	1,3171	0,1559	1,5212	2,6342	16,89
10,09	1,964	1,8038	0,1602	1,5875	3,6077	22,52
10,15	2,455	2,2923	0,1627	1,6034	4,5845	28,17

Tabela 22: Adsorção de íons Cu(II) em solução etanólica sobre a superfície $\equiv\text{Si-BT}$ em função da concentração do sobrenadante a 25 °C.

$m \cdot 10^2$ (g)	$N_a \cdot 10^4$ (mol)	$N_s \cdot 10^4$ (mol)	$N_f \cdot 10^4$ (mol)	$N_f/g \cdot 10^4$ (mol.g ⁻¹)	$C_s \cdot 10^3$ (mol.dm ⁻³)	C_s/N_f (g.dm ⁻³)
10,04	0,2715	0,2070	0,0645	0,6421	0,3811	5,91
10,43	0,5431	0,4352	0,1079	1,0341	0,8563	7,94
10,52	0,8146	0,6696	0,1450	1,3781	1,3406	9,25
10,15	1,0862	0,9314	0,1548	1,525	1,8615	12,03
10,30	1,6293	1,4643	0,1650	1,6016	2,9000	17,58
10,05	2,1724	1,9999	0,1725	1,7167	3,9789	23,06
10,25	2,7155	2,5370	0,1785	1,7412	5,0573	28,34

Tabela 23: Adsorção de íons Co(II) em solução etanólica sobre a superfície $\equiv\text{Si-BT}$ em função da concentração do sobrenadante a 25 °C.

$m \cdot 10^2$ (g)	$N_a \cdot 10^4$ (mol)	$N_s \cdot 10^4$ (mol)	$N_f \cdot 10^4$ (mol)	$N_f/g \cdot 10^4$ (mol.g ⁻¹)	$C_s \cdot 10^3$ (mol.dm ⁻³)	C_s/N_f (g.dm ⁻³)
10,19	0,0246	0,0172	0,0074	0,0721	0,0344	4,68
10,21	0,4910	0,3883	0,1027	1,0056	0,7767	7,56
10,23	0,7365	0,6105	0,1260	1,2314	1,2211	9,69
10,41	0,9820	0,8294	0,1526	1,4655	1,6589	10,87
10,09	1,4730	1,3571	0,1159	1,1488	2,7142	23,42
10,03	1,9640	1,8071	0,1569	1,5645	3,6142	23,03
10,16	2,4550	2,2929	0,1621	1,5950	4,5859	28,30

Tabela 24: Adsorção de íons Cu(II) em solução aquosa tamponada em pH ótimo 6,0 sobre a superfície $\equiv\text{Si-BG}$ em função da concentração do sobrenadante a 25 °C.

$m \cdot 10^2$ (g)	$N_a \cdot 10^4$ (mol)	$N_s \cdot 10^4$ (mol)	$N_f \cdot 10^4$ (mol)	$N_f/g \cdot 10^4$ (mol.g ⁻¹)	$C_s \cdot 10^3$ (mol.dm ⁻³)	C_s/N_f (g.dm ⁻³)
10,12	0,2715	0,2687	0,0028	0,0279	0,5374	19,26
10,11	0,5431	0,5394	0,0037	0,03678	1,0788	29,33
10,32	0,8146	0,8100	0,0046	0,04489	1,6199	36,09
10,32	1,0862	1,0809	0,0053	0,05167	2,1617	41,84
10,45	1,6293	1,6233	0,0060	0,0575	3,2466	56,44
10,08	2,1724	2,1663	0,0061	0,0602	4,3327	72,00
10,45	2,7155	2,7088	0,0067	0,06453	5,4175	83,95

Tabela 25: Adsorção de íons Co(II) em solução aquosa tamponada em pH ótimo 6,0 sobre a superfície $\equiv\text{Si-BG}$ em função da concentração do sobrenadante a 25 °C.

$m \cdot 10^2$ (g)	$N_a \cdot 10^4$ (mol)	$N_s \cdot 10^4$ (mol)	$N_f \cdot 10^4$ (mol)	$N_f/g \cdot 10^4$ (mol.g ⁻¹)	$C_s \cdot 10^3$ (mol.dm ⁻³)	C_s/N_f (g.dm ⁻³)
10,32	0,2715	0,2689	0,0026	0,0253	0,5378	20,58
10,46	0,5431	0,5395	0,0036	0,0345	1,0790	31,24
10,15	0,8146	0,8105	0,0041	0,0400	1,6211	41,57
10,42	1,0862	1,0813	0,0049	0,0474	2,1625	43,01
10,32	1,6293	1,6237	0,0056	0,0543	3,2474	59,84
10,45	2,1724	2,1662	0,0062	0,0592	4,3324	73,21
10,31	2,7155	2,7091	0,0064	0,0624	5,4181	86,77

Tabela 26: Adsorção de íons Cu(II) em solução etanólica sobre a superfície $\equiv\text{Si-BG}$ em função da concentração do sobrenadante a 25 °C.

$m \cdot 10^2$ (g)	$N_a \cdot 10^4$ (mol)	$N_s \cdot 10^4$ (mol)	$N_f \cdot 10^4$ (mol)	$N_f/g \cdot 10^4$ (mol.g ⁻¹)	$C_s \cdot 10^3$ (mol.dm ⁻³)	C_s/N_f (g.dm ⁻³)
10,45	0,2715	0,26897	0,00253	0,0242	0,5379	22,24
10,11	0,5431	0,53977	0,00333	0,03289	1,0795	32,82
10,34	0,8146	0,81041	0,00419	0,040532	1,6208	39,99
10,13	1,0862	1,08127	0,00493	0,0487	2,1625	44,42
10,51	1,6293	1,62370	0,00560	0,053276	3,2474	60,95
10,23	2,1724	2,16625	0,00615	0,0601	4,3325	72,12
10,11	2,7155	2,70861	0,00689	0,06819	5,4172	79,44

Tabela 27: Adsorção de íons Co(II) em solução etanólica sobre a superfície $\equiv\text{Si-BG}$ em função da concentração do sobrenadante a 25 °C.

$m \cdot 10^2$ (g)	$N_a \cdot 10^4$ (mol)	$N_s \cdot 10^4$ (mol)	$N_f \cdot 10^4$ (mol)	$N_f/g \cdot 10^4$ (mol.g ⁻¹)	$C_s \cdot 10^3$ (mol.dm ⁻³)	C_s/N_f (g.dm ⁻³)
10,11	0,2715	0,2693	0,0022	0,0222	0,5385	239,59
10,08	0,5431	0,5401	0,003	0,03	1,0802	36,01
10,14	0,8146	0,8108	0,0038	0,0379	1,6215	42,79
10,21	1,0862	1,0816	0,0046	0,0453	2,1631	47,70
10,31	1,6293	1,6240	0,0053	0,0511	3,2481	63,56
10,45	2,1724	2,1662	0,0062	0,0590	4,3325	73,43
10,22	2,7155	2,7087	0,0068	0,0668	5,4173	81,11

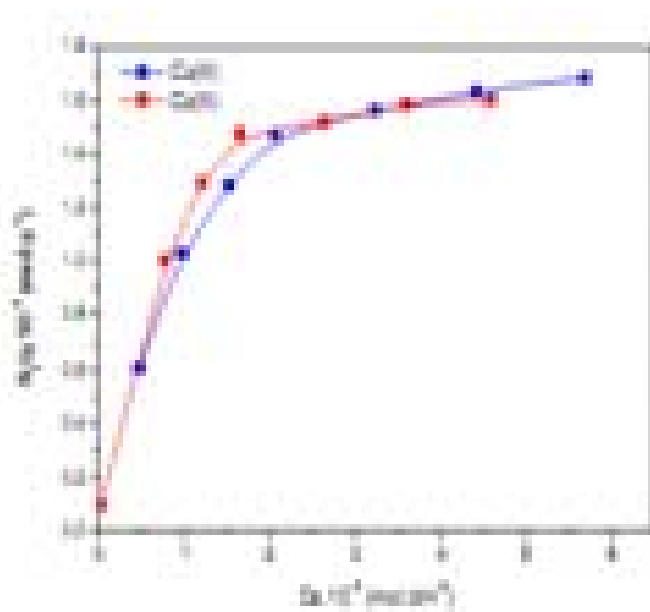


Figura 39: Isotermas de adsorção dos íons Cu(II) e Co(II) sobre a superfície de $\equiv\text{Si-BT}$ em meio aquoso tamponado a 25 °C.

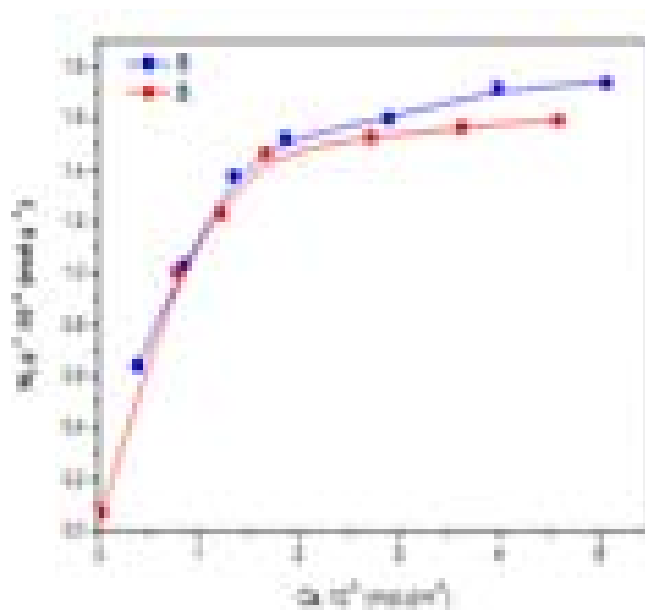


Figura 40: Isotermas de adsorção dos íons Cu(II) e Co(II) sobre a superfície de $\equiv\text{Si-BT}$ em solução etanólica a 25 °C.

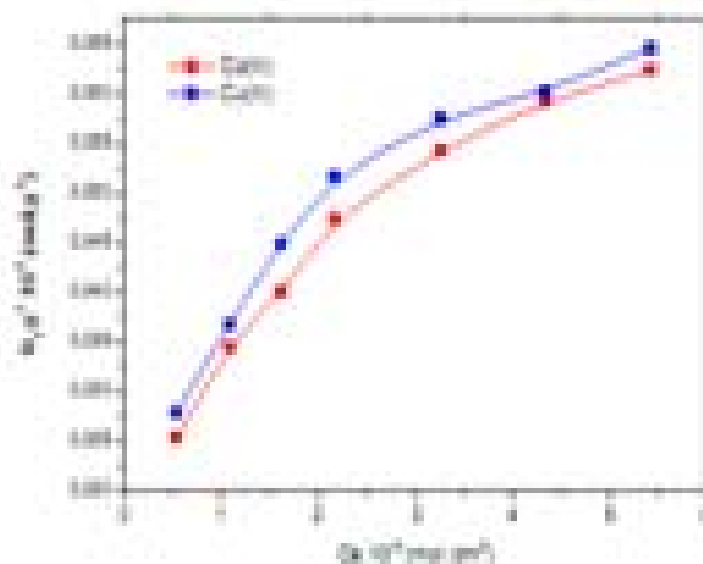


Figura 41: Isotermas de adsorção dos íons Cu(II) e Co(II) sobre a superfície de $\equiv\text{Si-BG}$ em meio aquoso tamponado a 25 °C.

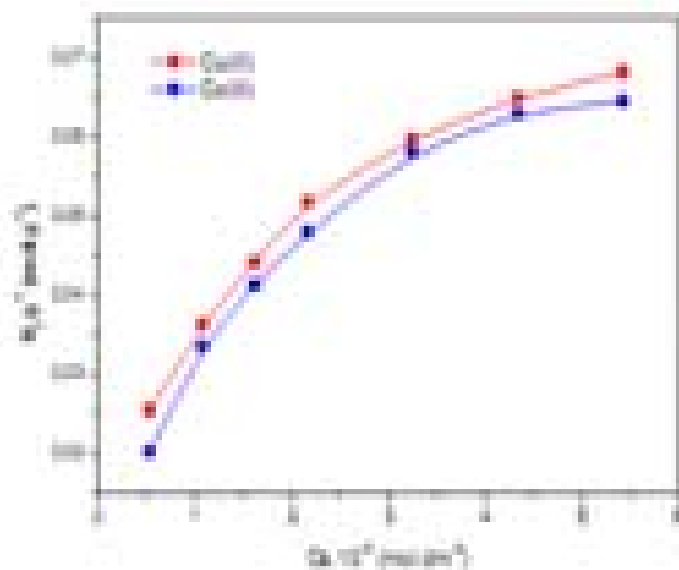


Figura 42: Isotermas de adsorção dos íons Cu(II) e Co(II) sobre a superfície de $\equiv\text{Si-BG}$ em solução etanólica a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$.

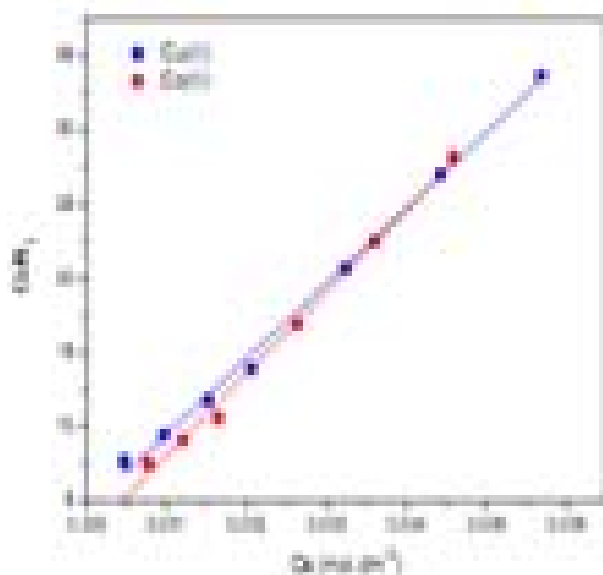


Figura 43: Forma linearizada das isotermas de adsorção dos íons Cu(II) e Co(II) sobre a superfície $\equiv\text{Si-BT}$ em solução aquosa tamponada a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$.

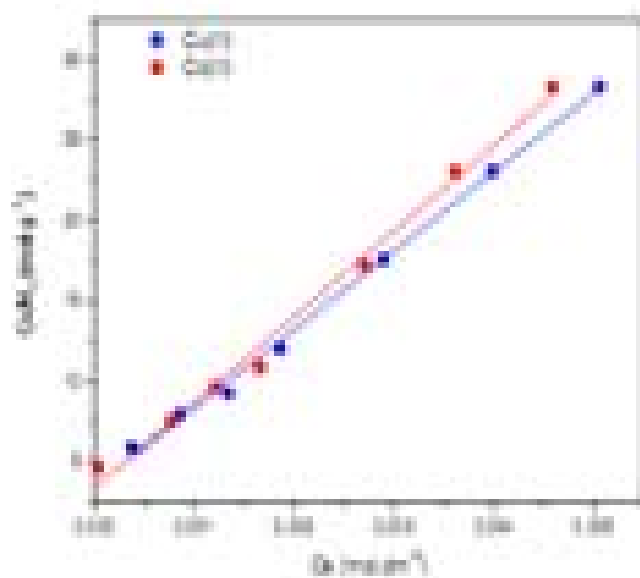


Figura 44: Forma linearizada das isotermas de adsorção dos íons Cu(II) e Co(II) sobre a superfície $\equiv\text{Si-BT}$ em solução etanólica a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$.

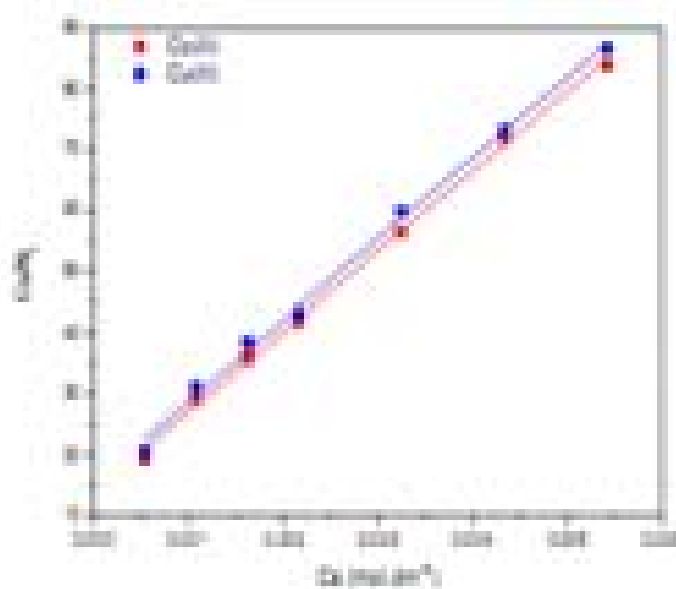


Figura 45: Forma linearizada das isotermas de adsorção dos íons Cu(II) e Co(II) sobre a superfície $\equiv\text{Si-BG}$ em solução aquosa tamponada a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Tabela 28: Valores teóricos de N^s (mol.g^{-1}); K' ($1.\text{mol}^{-1}$), coeficientes de correlação (r) das retas e valores de N_f/g (mol.g^{-1}) observados no patamar das isotermas de adsorção dos íons Cu(II) e Co(II) sobre as superfícies $\equiv\text{Si-BT}$ e $\equiv\text{Si-BG}$, em solução aquosa (pH ótimo) e etanólica a 25°C

Superfície	Íon	solução	Experimental	Calculado		
			$N_f/g \cdot 10^4$ (mol.g^{-1})	$N^s \cdot 10^4$ (mol.g^{-1})	$K' \cdot 10^4$ $1.\text{mol}^{-1}$	r
Si-BT	Cu(II)	aquosa	1,68	1,96	1158,4	0,9955
		etanólica	1,74	2,04	143,05	0,99538
	Co(II)	aquosa	1,60	1,81	212,22	0,99618
		etanólica	1,64	1,88	157,02	0,9897
	Cu(II)	aquosa	0,0645	0,078	857,37	0,9914
		etanólica	0,0680	0,080	859,31	0,9947
Si-BG	Co(II)	aquosa	0,0621	0,074	543,77	0,9958
		etanólica	0,0663	0,078	545,01	0,9986

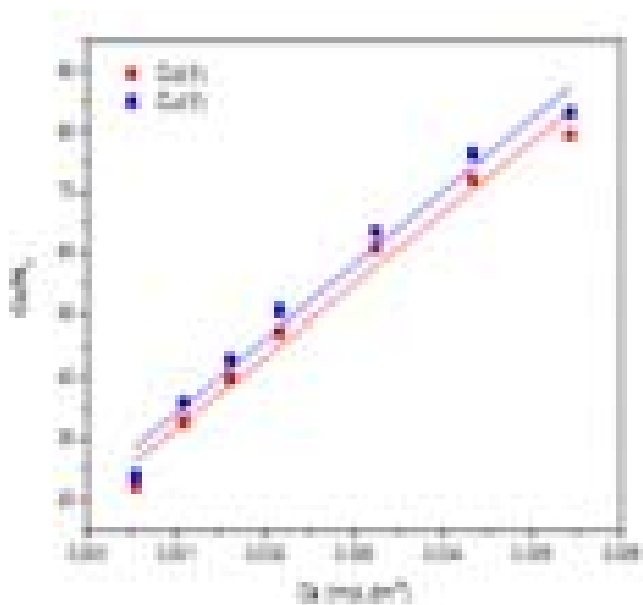


Figura 46: Forma linearizada das isotermas de adsorção dos íons Cu(II) e Co(II) sobre a superfície $\equiv\text{Si-BG}$ em solução etanólica a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Analisando-se os valores contidos na Tabela 28, podem-se fazer algumas considerações:

Os valores experimentais de N_f/g (mol.g^{-1}) e os teóricos de N^s (mol.g^{-1}) para cada sistema, em solução aquosa e etanólica, indicam uma adsorção quantitativa dos íons pelas superfícies $\equiv\text{Si-BT}$ e $\equiv\text{Si-BG}$. Nota-se a partir destes dados, que o solvente exerce influência nestes processos de adsorção.

Comparando-se dos dados de N_f/g (mol.g^{-1}) e de N^s (mol.g^{-1}) obtidos para cada solvente (Tabela 28), verifica-se que para os íon metálico Cu(II) e Co(II), em solução etanólica, os valores são maiores que em solução aquosa. Isto se deve ao efeito de solubilidade e solvatação destes íons metálicos, em meio aquoso, quando comparado com os mesmos íons em meio etanólico. Além disso, considera-se também a concorrência da competição iônica entre o solvente e os sítios básicos dos ligantes *N*-benzoiltioureia e *N*-benzoil-*N'*-amino-*N''*-(2-piridil)-guanidina funcionalizados em $\equiv\text{Si-BT}$ e $\equiv\text{Si-BG}$, respectivamente. Nesses casos, o fator solvatação deve ser considerado preponderante. Esse fato pode ser explicado pelo efeito da polaridade do solvente. Como o etanol é

menos polar, o mesmo deve ser menos solvatante que a água, o que permite, uma interação em maior grau dos íons metálicos com as superfícies funcionalizadas. Por outro lado, o solvente mais polar, solvata melhor os íons em solução, dificultando a adsorção iônica e consequentemente, ocorre a diminuição da razão metal-ligante na formação do complexo suportado. Devemos considerar ainda o fato de que os íons em solução estão em meio tamponado, liberando prótons (H^+) que competem também pelos sítios básicos dos ligantes funcionalizados.

Em todos os sistemas de adsorção, observa-se que foram apresentados valores elevados da constante K' , na ordem de $\approx 10^4 \cdot \text{mol}^{-1}$. Como este parâmetro é proporcional ao valor da constante de equilíbrio (K), pode-se afirmar que os complexos formados entre os íons metálicos e os ligantes nas superfícies $\equiv\text{Si-BT}$ e $\equiv\text{Si-BG}$ são termodinamicamente estáveis (AIROLDI & PRADO, 2001). Já os valores obtidos dos coeficientes de correlação (r) das retas para cada sistema, confirmam o modelo de adsorção proposto por Langmuir.

A partir dos valores experimentais de N_f/g ($\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$), pode-se observar que os íons Cu(II) apresentam uma afinidade ligeiramente maior na formação de complexos por ambas as superfícies $\equiv\text{Si-BT}$ e $\equiv\text{Si-BG}$ do que os íons Co(II) .

4.8.6 Complexos de metais de transição formados com os ligantes N-benzoiltioureia e N-benzoil-N'-amino-N''-(2-piridil)-guanidina suportados em superfície de sílica

Quando se faz a adsorção dos cloretos metálicos CuCl_2 e CoCl_2 em solução aquosa e etanólica, destaca-se a presença dos grupos funcionais N-benzoiltiouréia e N-benzoil-N'-amino-N''-(2-piridinil)-guanidina presentes nas superfícies dos materiais $\equiv\text{Si-BT}$ e $\equiv\text{Si-BG}$, respectivamente. Como já foi dito anteriormente, esse grupo está ligado covalentemente à superfície e atua como ligante (L), possibilitando assim, a formação de complexos suportados com metais de transição (M).

Essas moléculas estão ligadas à superfície da sílica através da cadeia propílica $(-\text{CH}_2)_3$. Ignorando a presença do suporte, é de se esperar que a coordenação

dos íons ocorra através dos pares de elétrons disponíveis pertencentes aos átomos de enxofre e oxigênio na molécula de *N*-benzoiltiourea e nos átomos de nitrogênio guanidínicos na molécula de *N*-benzoil-*N'*-amino-*N''*-(2-piridil)-guanidina. De acordo com os dados de N_f/g (mol.g^{-1}) máximo de adsorção dos íons em $\equiv\text{Si-BT}$ e $\equiv\text{Si-BG}$ (Tabela 28), os valores encontrados são: $1,68.10^{-4}$ para Cu(II) e $1,60.10^{-4}$ para Co(II) em solução aquosa e $1,74.10^{-4}$ para Cu(II) e $1,64.10^{-4}$ para Co(II) em solução etanólica na superfície $\equiv\text{Si-BT}$; $0,064.10^{-4}$ para Cu(II) e $0,062.10^{-4}$ para Co(II) em solução aquosa e $0,068.10^{-4}$ para Cu(II) e $0,066.10^{-4}$ para Co(II) em solução etanólica na superfície $\equiv\text{Si-BG}$. Comparando-se esses dados de N_f/g com o valor da quantidade em mol de grupos *N*-benzoiltiourea por grama de $\equiv\text{Si-BT}$ ($2,14.10^{-4} \text{ mol.g}^{-1}$) e *N*-benzoil-*N'*-amino-*N''*-(2-piridil)-guanidina ($8,30.10^{-6}$) (Tabela 2), verifica-se que os complexos formados na superfície entre os íons M^{2+} e os ligantes funcionalizados, ocorre na estequiometria molar metal-ligante (M-L), de aproximadamente 1:1.

As cores dos complexos formados nas superfícies $\equiv\text{Si-BT}$ e $\equiv\text{Si-BG}$ após o processo de adsorção de cada íon em solução aquosa e etanólica são as mesmas observadas nas soluções estoque.

5 CONCLUSÕES

A sílica gel foi modificada com o agente sililante 3-cloropropiltrimetoxissilano formando o material $\equiv\text{Si-CP}$, seguido da funcionalização com os ligantes *N*-benzoiltiourea (BT) e *N*-benzoil-*N'*-amino-*N''*-(2-piridil)-guanidina (BG) via rota heterogênea, obtendo os materiais $\equiv\text{Si-BT}$ e $\equiv\text{Si-BG}$, respectivamente. Como consequência, as medidas de área superficial, volume de poros e diâmetro médio de poros foram reduzidos em relação ao material $\equiv\text{Si-OH}$.

A análise elementar de cloreto (Cl) do material $\equiv\text{Si-CP}$ mostrou que esta superfície apresenta 1,31% de grupos cloropropila, que corresponde a $3,66 \cdot 10^{-4}$ mols de cloreto por grama de sílica. Já as análises de nitrogênio (N) nos materiais funcionalizados mostraram porcentagens de 0,6 e 0,2%, que corresponde a $2,14 \cdot 10^{-4}$ de grupos BT e $8,30 \cdot 10^{-6}$ grupos BG por grama de $\equiv\text{Si-BT}$ e $\equiv\text{Si-BG}$, respectivamente.

Os espectros de infravermelho dos ligantes apresentam bandas características das moléculas *N*-benzoiltiourea e *N*-benzoil-*N'*-amino-*N''*-(2-piridil)-guanidina e também evidenciaram a modificação e funcionalização da sílica como o agente CPTMS e com os ligantes BT e BG nos materiais $\equiv\text{Si-CP}$, $\equiv\text{Si-BT}$ e $\equiv\text{Si-BG}$, respectivamente.

O perfil das curvas termogravimétricas (TG) indicam que os materiais foram funcionalizados e apresentaram uma perda de massa de 1 e 0,2%, provenientes dos ligantes BT e BG em $\equiv\text{Si-BT}$ e $\equiv\text{Si-BG}$, respectivamente.

O estudo de adsorção dos íons metálicos em solução aquosa tamponada, indicou que o pH ótimo para adsorção dos íons Cu(II) e Co(II) é 6,0 para ambas as superfícies. A adsorção dos íons metálicos em solução aquosa tamponada em pH ótimo e em solução etanólica sobre as superfícies $\equiv\text{Si-BT}$ e $\equiv\text{Si-BG}$ ocorreu em todos os intervalos de tempo avaliados e mostrou que o tempo necessário para que os sistemas

atinga o equilíbrio foi de aproximadamente 60 min., evidenciando-se assim, cinéticas de interação relativamente rápidas. As isotermas de adsorção de Cu(II) e Co(II) em equilíbrio com $\equiv\text{Si-BT}$ e $\equiv\text{Si-BG}$ mostraram que os sistemas estão de acordo com o modelo de adsorção em monocamada proposto por Langmuir, em que a capacidade máxima de adsorção $N_f \cdot \text{g}^{-1}$ ($\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$) (experimental e teórico) mostra que os íons Cu(II) apresentam afinidade ligeiramente maior do que os íons Co(II), tanto em solução aquosa quanto em etanólica, para ambas as superfícies funcionalizadas.

PERSPECTIVAS

- Estudar as propriedades catalíticas em reações orgânicas
- Realizar estudos de adsorção de outros íons metálicos
- Realizar estudos de voltametria cíclica

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AAMRANI, F. Z. E.; KUMAR, A.; CORTINA, J. L.; SASTRE, A. M. Solvent extraction of copper(II) from chloride media using N-(thiocarbamoyl)benzamidine and N-benzoylthiourea derivatives. **Analytica Chimica Acta**, v.382, p.205–213, 1999.
- ADAMSON, A. W. **Physical Chemistry of Surfaces**. London: John Wiley and Sons, 1990.
- AIROLDI, C. A relevante potencialidade dos centros básicos nitrogenados disponíveis em polímeros inorgânicos e biopolímeros na remoção catiônica. **Química Nova**, v.31, p.144–153, 2008.
- AIROLDI, C.; PRADO, A. G. S. The pesticide 3-(3,4-diclorophenyl)-1,1 dimethylurea, immobilized on silica gel surface. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.236, p.161–165, 2001.
- ALCÂNTARA, E. F. C.; AIROLDI, C. Chemisorption of divalent cations on N-(2-pyridyl)acetamide immobilized on silica gel - thermodynamic study. **Journal Chemistry Thermodynamic**, v.27, p.623–632, 1995.
- ALCÂNTARA, E. F. C.; FARIA, E. A.; RODRIGUES, D. V.; EVANGELISTA, S. M.; DE-OLIVEIRA, E.; ZARA, L. F.; RABELO, D.; PRADO, A. G. Modification of silica gel by attachment of 2-mercaptobenzimidazole for use in removing Hg(II) from aqueous media: A thermodynamic approach. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.311, p.1–7, 2007.

- ANDREAE, S.; SCHMITZ, E. Substituierte 5-imino-3,3-pentamethylen-1,2,4-thiadiazolidine durch Aminierung von Thioharnstoffderivaten. **Journal für Praktische Chemie**, v.329 (6), p.1008–1014, 1987.
- ARAKAKI, L. N. H.; AIROLDI, C. O relevante papel dos agentes sililantes na modificação de superfícies de polímeros. **Química Nova**, v.2, p.246–253, 1999.
- ASSUMPÇÃO, R. M. V.; MORITA, T. **Manual de Soluções, Reagentes e Solventes**. São Paulo: 2^a ed.: Edgard Blucher Ltda, 2000.
- BAILEY, P. J.; PACE, S. The coordination chemistry of guanidines and guanidines. **Coordination Chemistry Reviews**, v.214, p.91–141, 2001.
- BELYAKOVA, L. A.; VARVARIN, A. M. Surfaces properties of silica gel modified with hydrophobic groups. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v.154, p.285–294, 1999.
- BENVENUTTI, E. V.; CONSUL, J. M. D.; BAIBICH, I. M.; THIELE, D. Evidências de formação de monocamada de óxido de alumínio sobre sílica, através de reação de enxerto. **Química Nova**, v.28 (3), p.393, 2004.
- BERGNA, H. E.; ROBERTS, W. O. **COLLOIDAL SILICA Fundamentals and Applications**. Editora Edgard Blucher Ltda, 2005.
- CALLISTER, W. D. **MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING An Introduction**. New York, NY: John Wiley Sons, Inc, 1991.
- CESTARI, A. R.; AIROLDI, C. Chemisorption on thiol-silicas: divalent cations as a function of pH and primary amines on thiol-mercury adsorbed. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.195, p.338–342, 1997.
- CESTARI, A. R.; VIEIRA, E. F. S.; SIMONI, J. A.; AIROLDI, C. Thermochemical investigation on the adsorption of some divalent cations on modified silicas obtained from sol-gel process. **Thermochimica Acta**, v.348, p.25–31, 2000.

- CHOMA, J.; KLOSKE, M.; JARONIEC, M. An improved methodology for adsorption characterization of unmodified and modified silica gels. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.266, p.168–174, 2003.
- CHRISTY, A. A.; EGEBERG, P. K. Quantitative determination of surface silanol grupos in silicagel by deuterium exchange combined with infrared spectroscopy and chemometrics. **The Analyst**, v.130, p.738–744, 2005.
- COLES, M. P. Application of neutral amidinas and guanidines in coordination chemistry. **Dalton Transation**, v.8, p.985, 2006.
- COLLINS, C. H.; TONHI, E. T.; COLLINS, K. E.; JARDIM, I. C. S. F. Fases estacionárias para cromatografia líquida de alta eficiência em fase reversa (CLAE-R) baseadas em superfícies de óxidos inorgânicos funcionalizados. **Química Nova**, v.25, p.613–623, 2002.
- COSTA, C. M. M.; PESCO, C. Adsorção de Ni(II), Cu(II), Zn(II) e Cd(II) sobre a superfície de sílica gel modificada com o grupo N-acil,N'-benzoiltiouréia em soluções etanólicas. **Química Nova**, v.16, p.18–22, 1992.
- CUNHA, S.; COSTA, M. B.; NAPOLITANO, H. B.; LARIUCCI, C.; VENCATO, I. Study of N-benzoyl-activation in the HgCl₂-promoted guanylation reaction of thioureas. Synthesis and structural analysis of N-benzoyl-guanidines. **Tetrahedron**, v.57, p.1671–1675, 2001.
- DABROWSKI, A. Adsorption - From theory to practice. **Advances in Colloid and Interface Science**, v.93, p.135–224, 2001.
- DEY, R. K.; AIROLDI, C. Designed pendant chain covalently bonded to silica gel for cation removal. **Journal of Hazardous Materials**, v.156, p.95–101, 2008.
- DOMÍNGUEZ, M.; ANTICÒ, E.; BEYER, L.; AGUIRRE, A.; GARCIA-GRANDA, S.; SALVADÒ, V. Liquid-liquid extraction of palladium(II) and gold(III) with Nbenzoyl-

- N',N'-diethylthiourea and the synthesis of a palladium benzoylthiourea complex. **Polyhedron**, v.21, p.1429–1437, 2002.
- FARIAS, R. F.; AIROLDI, C. O uso de sílica gel organofuncionalizada como agente sequestrante para metais. **Química Nova**, v.23 (4), p.496–503, 2000a.
- FARIAS, R. F.; AIROLDI, C. Síntese e reatividade de sílica lamelar. **Química Nova**, v.23 (1), p.88–93, 2000b.
- FONSECA, M. G.; AIROLDI, C. Híbridos inorgânicos-orgânicos derivados da reação de filossilatos com organossilanos. **Química Nova**, v.26, p.699–707, 2003.
- FOSCHIERA, J. L.; PIZZOLATO, T. M.; BENVENUTTI, E. V. FTIR Thermal Analysis on Organofunctionalized Silica Gel. **Journal Brazilian Chemical Society**, v.12, p.159–164, 2001.
- GLASOVAC, Z.; STRUKIL, V.; ECKERT-MAKSIC, M.; SCHRODER, D.; SCHLANGEN, M.; SCHWARZ, H. Coordination chemistry of nickel(II) nitrate with superbasic guanidines as studied by electrospray mass spectrometry. **International Journal of Mass Spectrometry**, v.290, p.22–31, 2010.
- GREENWOOD, N.; EARNSHAW, A. **Chemistry of Elements**. England: 2^a ed.: Pergamon Press, 1984.
- GREGG, S. J.; SING, K. S. **Adsorption, surface area and porosity**. London: 2^a ed. Academic Press, 1982.
- GUBBUK, I. H.; GUP, R.; ERSOZ, M. Synthesis, characterization, and sorption properties of silica gel-immobilized Schiff base derivative. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.320, p.376–382, 2008.
- HATAY, I.; GUP, R.; ERSOZ, M. Silica gel functionalized with 4-phenylacetophenone 4-aminobenzoylhydrazone: Synthesis of a new chelating matrix and its application as metal ion collector. **Journal of Hazardous Materials**, v.150, p.546–553, 2008.

- HOFFMANN, A.; BORNER, J.; FLORKE, U.; HERRES-PAWLIS, S. Synthesis and properties of guanidine-pyridine hybridligands and structural characterisation of their mono- and bis(chelated) cobalt complexes. **Inorganica Chimica Acta**, v.362, p.1185–1193, 2009.
- ILER, R. K. **The Chemistry of silica**. New York: Jonh Wiley and Sons Inc., 1979.
- JAL, P. K.; PATEL, S.; MISHRA, B. K. Chemical modification of silica surface by immobilization of functional groups for extrative concentration of metal ions. **Talanta**, v.62, p.1005–1028, 2004.
- JR., M. H.; ABIA, A.; SPIFF, A. Kinetic studies on the adsorption of Cd^{2+} , Cu^{2+} and Zn^{2+} ions from aqueous solutions by cassava (*Manihot sculenta* Cranz) tuber bark waste. **Bioresource Technology**, v.97, p.283–291, 2006.
- KALAPATHY, U.; PROCTOR, A.; SHULTZ, J. An improbable method for production of silica from rice hull ash. **Bioresource Technology**, v.85, p.285–289, 2002.
- KARMER, J.; DHLADHLA, N. E.; KOCH, K. R. Guanidinium functionalised silica-based anion exchangers significantly improve the selectivity of platinum group metal recovery from process solutions. **Separation and Purification Technology**, v.49, p.181–185, 2006.
- KOHN, U.; SCHULZ, M.; GORLS, H.; ANDERS, E. Neutral zinc(II) and molybdenum(0) complexes with chiral guanidine ligands: synthesis, characterisation and applications. **Tetrahedron: Asymmetry**, v.16, p.2125–2131, 2005.
- KURSUNLU, A. N.; GULER, E.; DUMRUL, H.; KOCYIGIT, O.; GUBBUK, I. H. Chemical modification of silica gel with synthesized new Schiff base derivatives and sorption studies of cobalt (II) and nickel (II). **Applied Surface Science**, v.255, p.8798–8803, 2009.
- LANGMUIR, I. The Adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal American Chemical Society**, v.40, p.1361–1403, 1918.

- LU, Z.-L.; LINDNER, E.; MAYER, H. A. Applications of Sol-Gel-Processed Interphase Catalysts. **Chemistry Review**, v.102, p.3543–3578, 2002.
- MERDIVAN, M.; GUNGOR, A.; SAVASCI, S.; AYGUN, R. S. Extraction of some transition metals with N,N-dibutyl-N'-benzoylthiourea into molten paraffin at 65°C. **Talanta**, v.53, p.141–146, 2000.
- MIRANDA, W. D. Preparação e caracterização da semicarbazida imobilizada sobre sílica gel e avaliação cinética de sua interação com os íons Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) e Hg(II), 2005. Dissertação (Mestrado) - UFG, Goiânia-GO.
- MISACLIDES, P.; ZAMBOULIS, D.; SARRIDIS, P.; WARCHOL, J.; GODELITSAS, A. Chromium (VI) uptake by polyhexamethylene-guanidine-modified natural zeolitic materials. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, v.236, p.69–72, 2001.
- MOREIRA, J. C.; PAVAN, L. C.; GUSHIKEN, Y. Adsorption of Cu(II), Zn(II), Cd(II), Hg(II), and Pb(II) from aqueous solution on a 2-mercaptobenzimidazole - modified silica gel. **Microchimica Acta**, v.3, p.107–115, 1990.
- MORRISON, R. T.; BOYD, R. N. **Química Orgânica**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1996.
- NGEONTAE, W.; AEUNGMAITREPIROM, W.; TUNTULANI, T. Chemically modified silica gel with aminothioamidoanthraquinone for solid phase extration and preconcentration of Pb(II), Cu(II), Ni(II), Co(II) and Cd(II). **Talanta**, v.71, p.1075–1082, 2007.
- OLKHOVYK, O.; ANTOCHSHUK, V.; JARONIEC, M. Benzoylthiourea-modified MCM-48 mesoporous silica for mercury(II) adsorption from aqueous solutions. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, v.236, p.69–72, 2004.
- OZKAYA, B. Adsorption and desorption of phenol on activated carbon, and a comparison of isotherm models. **Journal of Harzadous Materials B**, v.129, p.158–163, 2006.

- OZPOZAN, N.; ARSLANB, H.; OZPOZAN, T.; OZDES, N.; KULCU, N. Thermal studies of Ni(II), Pd(II), Pt(II) and Ru(III) complexes of N,N-dihexyl-N'-benzoylthiourea. **Thermochimica Acta**, v.343, p.127–133, 2000.
- PAVAN, F. A.; FRANKEN, L.; MOREIRA, C. A.; COSTA, T. M. H.; BENVENUTTI, E. V. Synthesis of a thermally stable silica/p-anisidine sol-gel powdered material. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.241, p.413–416, 2001.
- PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S. **Introduction to spectroscopy**. Saunders College Publishing, 1999.
- PIZZUTI, I. R.; SCHWERZ, L.; VIARO, N. S. S.; ADAIME, M. B. Estudo da determinação dos grupos silanóis (Si-OH) em sílica - Aplicação à materiais de recheio utilizados em cromatografia gasosa. **Química Nova**, v.20 (3), p.267–269, 1997.
- PRADO, A. G. S.; FARIA, E. A.; PADILHA, P. M. Aplicação e modificação química da sílica gel obtida de areia. **Química Nova**, v.28 (3), p.544–547, 2005.
- PRADO, A. G. S.; SALES, J. A. A.; CARVALHO, R. M.; RUBIM, J. C.; AIROLDI, C. immobilization of 5-amino-1,3,4-thiazole-thiol onto silica gel surface by heterogeneous and homogeneous routes. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.333, p.61–67, 2004.
- PÉREZ-QUINTANILHA, D.; HIERO, I.; FAJARDO, M.; SIERRA, I. 2-Mercaptothiazoline modified mesoporous silica for mercury removal from aqueous media. **Journal of Hazardous Materials**, v.134, p.245–256, 2006.
- RETHIER, A.; SCHUSTER, M. Selective separation and recovery of heavy metal ions using water-soluble N-benzoylthiourea modified PAMAM polymers. **Reactive Functional Polymers**, v.57, p.13–21, 2003.
- SAEED, S.; RASHID, N.; JONES, P. G.; ALI, M.; HUSSAIN, R. Synthesis, characterization and biological evaluation of some thiourea derivatives bearing benzothiazole moiety as potential antimicrobial and anticancer agents. **European Journal of Medicinal Chemistry**, v.45, p.1323–1331, 2010.

- SALES, J. A. A.; FARIA, F. P.; PRADO, A. G. S.; AIROLDI, C. Attachment of 2-aminomethylpyridine molecule onto grafted silica gel surface and its ability in chelating cations. **Polhyedron**, v.23, p.719–725, 2004.
- SALES, J. A. A.; PRADO, A. G. S.; AIROLDI, C. The increased thermal stability associated with humic acid anchored onto silica gel. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v.70, p.191–197, 2002.
- SCREHELI, R.; VARGAS, R. M.; SHELDON, R. A.; SCHUCHARDT, U. Guanidines encapsulated in Zeolite Y and anchored to MCM-41: synthesis and activity. **Journal of molecular Catalysis A: Chemical**, v.137, p.173–181, 1999.
- SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W. **Química Inorgânica**. Porto Alegre - RS: 4^a ed.: Bookman, 2008.
- SILVA, C. R.; JARDIM, I. C. S. F.; COLLINS, C. H.; AIROLDI, C. Novas Fases estacionárias à base de sílica para cromatografia líquida de alta eficiência. **Química Nova**, v.27 (2), p.270–276, 2004.
- SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRIL, T. C. **Spectrometric Identification of Organic Compounds**. New York: John Wiley Sons, 1991.
- SIMONI, J. A.; AIROLDI, C.; VIEIRA, E. F. S.; CESTARI, A. R. Interaction of Ag(I), Hg(II) and Cu(II) with 1,2-ethanedithiol immobilized on chitosan. Thermochemical data from isothermal calorimetry. **journal of Colloidis Surfa and Interface Science**, v.289, p.42–47, 2005.
- UNGER, K. K. **Porous silica: Its properties and use as support in column liquid chromatography**. Amsterdam: Elsevier, 1976.
- VAZ, J. M.; PITOMBO, R. L. M. Imobilização de 8-hidroquinoleína em sílica gel. Melhorias na tradicional rota de diazotação. **Química Nova**, v.22 (3), p.345–350, 1999.
- VOGEL, A. I. **Análise Química Quantitativa**. Rio de Janeiro: Editora LTC, 2002.

- VRANCKEN, K. C.; COSTER, L.; VOORT, P. V. D.; CROBET, P. J.; VANSANT, E. F. The role of silanols in the modification of silica gel with aminosilanes. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.170, p.71–77, 1995.
- WANG, Y. P.; PEI, X. W.; YUAN, K. Reverse ATRP grafting from silica surface to prepare well-defined organic/inorganic hybrid nanocomposite. **Materials Letters**, v.59, p.520–523, 2005.
- WEBB, P. A.; ORR, C. Analysis methods in fine particle technology Norcross. **Micromeritics Instrument Corporation**, p.53–153, 1997.
- WEI, Q.; LIU, L.; NIE, Z.-R.; CHEN, H.-Q.; WANG, Y.-L.; LI, Q.-Y.; ZOU, J.-X. Functionalization of periodic mesoporous organosilica with ureidopropyl groups by a direct synthesis method. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.101, p.381–387, 2007.
- YOKOI, I.; ITOH, T.; YUFU, K.; AKIYAMA, K.; SATOH, M.; MURAKAMI, S.; KABUTO, H.; MORI, A. Application of neutral amidines and guanidines in coordination chemistry. **Neurochemical Research**, v.16, p.1155–1159, 1991.
- ZHANG, Y.; QU, R.; SUN, C.; CHEN, H.; WANG, C.; JI, C.; YIN, P.; SUN, Y.; ZHANG, H.; NIU, Y. Comparison of synthesis of chelating resin silica-gel-supported diethylenetriamine and its removal properties for transition metal ions, 2001. 117p. Tese (Doutorado) - Instituto de Geociências da Universidade Estadual de Campinas - SP.
- ZHAO, Y.; LIU, C.; FENG, M.; CHEN, Z.; LI, S.; TIAN, G.; WANG, L.; HUANG, J.; LI, S. Solid phase extraction of uranium(VI) onto benzoylthiourea-anchored activated carbon. **Journal of Hazardous Materials**, v.176, p.119–124, 2010.
- ZHURAVLEV, L. T. The surface chemistry of amorphous silica. Zhuravlev model. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v.173, p.1–38, 2000.

ZUBRICK, J. W. **Manual de sobrevivência no laboratório de Química Orgânica.**

Rio de Janeiro: 1^a ed. LTC, 2004.

CURRICULUM VITAE

Outubro/2010

Dados Pessoais

Nome: Rafael Gomes da Silveira

Nome em citações bibliográficas: Silveira, R. G.

sexo masculino

Filiação: Ailton Pedro da Silveira e Sonia Maria Gomes da Silveira

Data de nascimento 09/11/1984 - Ceres/GO - Brasil

Endereço residencial Rua 3 n 24 Vila São Patrício

Ceres -GO 76300-000

Telefone (62)85799675

endereço eletrônico: rafaelceres@hotmail.com

Formação acadêmica

2008-2010 Mestrado em Química

Universidade Federal de Goiás, UFG, Goiânia, Brasil

Titulo: MOLÉCULAS DE N-BENZOILTIOURÉIA E

N-BENZOIL-N'-AMINO-N''-(2-PIRIDINIL) -GUANIDINA FUNCIONALIZADAS NA
SUPERFÍCIE DE SÍLICA GEL - SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDOS DE
ADSORÇÃO Cu (II) e Co (II) EM SOLUÇÃO

Orientador: Prof. Dr. Edésio Fernandes da Costa Alcântara

Bolsista do(a): Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - Cnpq

2003-2007 Graduação Licenciatura em Química

Universidade Estadual de Goiás, UEG, Anápolis, Brasil

Atuação profissional

SESI-Serviço Social da Indústria

Vínculo institucional

2005-2007 Vínculo: Estagiário, Enquadramento funcional: Educação de jovens e adultos

CEJXXIII- Colégio Estadual João XXIII

Vínculo institucional

2007-2007 Vínculo: Estagiário, Enquadramento funcional: Professor substituto

IF Goiano - Campus Ceres

2010- Atualmente Professor Efetivo do ensino básico, tecnólogo e superior.

Produção em C, T e A

- Palestrante na III Jornada Cultural do Diretório acadêmico da UEG de Porangatu com o trabalho Recuperação de platina e paládio em catalisadores de automóveis
- Recuperação de Platina e Paládio em catalisador de automóveis a Diesel no XLV Congresso Brasileiro de Química em BELÉM - PA
- Recuperação de Cromo de resíduos Laboratoriais no XXVI Encontro Nacional dos Estudantes de Química - ENEQUI em Maceió-AL em fevereiro de 2007

Participação em eventos

- I Semana de Química da Universidade Estadual de Goiás na UnuCET em Março de 2005
- XLV Congresso Brasileiro de Química em BELÉM-PA Setembro de 2005
- I Jornada de Pesquisa e Pós-Graduação - UEG - Anápolis outubro de 2005
- V Encontro de Matemática na UnuCET - UEG - Anápolis em outubro de 2005
- IV Seminário de Iniciação Científica da UEG - Anápolis outubro de 2006