

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DA SÍLICA GEL ORGANOFUNCIONALIZADA COM 4-AMINO-5-(4-PIRIDIL)-4H-1,2,4- TRIAZOL-3-TIOL (APTT)

M. S. Magossi¹, D. R. do Carmo¹

Av. Brasil Centro, 56, Centro, Ilha Solteira, SP, Brasil. CEP 15385-000. Fax: +55(18)37424868.

*E-mail: maiaramagossi@gmail.com

¹ Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", UNESP - Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira - Departamento de Física e Química.

RESUMO

O presente trabalho tem por objetivo a preparação e a caracterização de uma sílica gel (SG) organofuncionalizada com um composto triazólico, o 4-amino-5-(4-piridil)-4H-1,2,4-triazol-3-tiol (APTT). O material organofuncionalizado preparado (SGAPTT) foi caracterizado preliminarmente por técnicas espectroscópicas, tais como: Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDX). O espectro vibracional (FTIR) apresentou bandas características dos materiais precursores, como as bandas em $\sim 1120\text{cm}^{-1}$ referente ao estiramento assimétrico Si-O-Si ($\nu_{\text{Si-O-Si}}$) e também bandas situadas entre 1350 e 1650 cm^{-1} atribuídas as vibrações e deformações do anel do APTT. O material SGAPTT foi testado como suporte para adsorção de íons cúpricos em meio aquoso, etanólico 42% e etanólico. A máxima quantidade de cobre (II) adsorvida ($N_f^{\text{max.}}$) foi de $22,0 \times 10^{-5} \text{ mol g}^{-1}$, $31,4 \times 10^{-5} \text{ mol g}^{-1}$ e $47,17 \times 10^{-5} \text{ mol g}^{-1}$ para os meios aquoso, etanólico 42% e etanólico 99%, respectivamente.

Palavras-Chave: Sílica, 4-amino-5-(4-piridil)-4H-1,2,4-triazol-3-tiol, organofuncionalização, adsorção.

INTRODUÇÃO

A sílica gel está entre os adsorventes inorgânicos mais utilizados nos últimos anos como suporte, devido à sua excelente estabilidade térmica e mecânica, acessibilidade dos centros reativos, insolubilidade e não inchamento em meios orgânicos.⁽¹⁻²⁾ A sílica gel (SiO_2) é um material amorfo com grande área superficial que possui uma estrutura constituída de grupos siloxanos (Si-O-Si) em seu interior e uma grande quantidade de grupos silanóis (Si-OH) distribuídos sobre sua superfície.⁽¹⁾ O método mais comum de modificação da superfície da sílica gel envolve a reação dos grupos silanóis da superfície com

um agente sililante ou um modificador, que atua como um intermediário promovendo a ligação covalente de um grupo orgânico ou inorgânico a uma superfície mineral.^(1,3) As sílicas funcionalizadas tem recebido muita atenção, devido ao seu excelente desempenho no campo da cromatografia⁽⁴⁾, sensores⁽⁵⁾, adsorção⁽⁶⁾, troca iônica⁽⁷⁾, pré-concentração de íons metálicos⁽⁸⁾, catálise⁽⁹⁾, entre outras.

O objetivo deste trabalho foi preparar a 3- cloropropil sílica gel e funcionalizar com o 4-amino-5-(4-piridil)-4H-1,2,4-triazol-3-tiol (APTT), que pertence a família dos triazóis, que são compostos orgânicos heterocíclicos, esses compostos tem grande interesse devido sua aplicação na medicina⁽¹⁰⁾ e na agricultura⁽¹¹⁾. A escolha deste ligante se deve ao fato de que o APTT possui átomos de N e S, que podem constituir sítios de complexação de diferentes metais de transição para adsorção de íons metálicos.⁽¹²⁾

MATERIAIS E MÉTODOS

Funcionalização da 3-cloropropil sílica gel com 4-amino-5-(4-piridil)-4H-1,2,4-triazol-3-tiol (APTT)

A 3-cloropropil sílica gel (SG) foi preparada conforme descrito na literatura⁽⁹⁾. A funcionalização da SG com 4-amino-5-(4-piridil)-4H-1,2,4-triazol-3-tiol foi conduzida conforme segue: em um balão de 3 bocas de 500 mL contendo 250 mL de dimetilformamida foram adicionados 10 g de 3-cloropropil sílica gel (SG) e 8,7 g (0,045 mol) de 4-amino-5-(4-piridil)-4H-1,2,4-triazol-3-tiol (APTT). O sistema foi mantido sob refluxo com agitação mecânica por 72 horas, a uma temperatura de aproximadamente 170°C. O material organofuncionalizado foi separado em funil de placa sinterizada, à temperatura ambiente, e em seguida lavado com dimetilformamida, sob refluxo, em um extrator Soxhlet por 48 horas. O produto foi seco em estufa a 100°C por 4 horas e descrito por SGAPTT.

Métodos de caracterização

Os espectros na região do infravermelho foram obtidos com a utilização de um espectrofotômetro Nicolet 5DXB FT-IR (Nicolet Instruments, Madison, Wi). As análises por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X foram realizadas por um

microscópio eletrônico da marca Jeol JTSM T- 330. As análises de absorção atômica, foram realizadas com um espectrofotômetro de absorção atômica com chama da marca Varian Modelo 55B SpectrAA.

Estudos de adsorção

Para os estudos da capacidade de adsorção do material organofuncionalizado para íons metálicos (Cu^{2+}) em diferentes meios (aquoso, etanol 42% e etanol a 99%) empregou-se a técnica em batelada. Para cada uma das isotermas de adsorção, as amostras contendo 50 mg de SGAPTT em 50 mL de solvente com concentrações variáveis de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ padronizado ($4,88 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$), foi agitada magneticamente durante 60 minutos, a uma temperatura constante de $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$. Após agitação, a fase sólida foi separada e uma alíquota de 10 mL de solução contendo os íons metálicos foi analisada por espectroscopia de absorção atômica (FAAS). O teor de metal adsorvido, N_f , em cada frasco foi determinada pela equação de $N_f = (N_a - N_s) / m$, em que m é a massa (g) de adsorvente e N_a e N_s são as concentrações iniciais e finais de íons metálicos, respectivamente.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Espectroscopia na região do infra-vermelho (FTIR)

A Figura 1 (A) ilustra o espectro vibracional da 3-cloropropil sílica gel (SG), que apresentou uma banda larga na região entre 3000 e 3700 cm^{-1} que foi atribuída aos estiramentos $\text{O-H}_{(\nu\text{O-H})}$ dos grupos silanóis e também o restante de água adsorvida.⁽¹⁾ Observou-se também adsorção na região de 1635 cm^{-1} que corresponde à deformação angular (δ) da molécula de água ($\delta\text{H-O-H}$). A região abaixo de 1500 cm^{-1} foi atribuída às vibrações da cadeia $\text{Si-O-Si}_{(\nu\text{Si-O-Si})}$. Observou-se também, outra banda em torno de 800 cm^{-1} que foi atribuída à deformação da ligação $\text{C-Cl}_{(\nu\text{C-Cl})}$ presente na estrutura da sílica gel.^(13,14)

A Figura 1(B) refere-se ao espectro vibracional do ligante 4-amino-5-(4-piridil)-4H-1,2,4-triazol-3-tiol (APTT), que apresenta bandas na região de 500 a 1600 cm^{-1} , referente as vibrações do anel do APTT. As bandas na região de ~ 1310 e 1415 cm^{-1} correspondem à deformação angular do $\text{N-H}_{(\delta\text{N-H})}$ e à

deformação axial $C-N_{(vC-N)}$ do anel do APTT, respectivamente. Em aproximadamente 1620 cm^{-1} observou-se uma adsorção atribuída à deformação axial $C=N_{(vC=N)}$ e outra na região de $\sim 2790\text{ cm}^{-1}$ que corresponde a vibração da ligação $S-H_{(vS-H)}$. Verificou-se também outras bandas, uma banda larga e intensa entre 2300 a 2600 cm^{-1} que foi atribuída a deformação axial $C-H_{(vC-H)}$ do anel e bandas em ~ 3160 a $\sim 3270\text{ cm}^{-1}$ referentes ao estiramento $N-H_{(vN-H)}$.⁽¹³⁾

A Figura 1(C) ilustra o espectro vibracional do material funcionalizado SGAPTT, onde observou-se bandas características dos materiais precursores SG e APTT como as bandas em $\sim 1120\text{ cm}^{-1}$ referente ao estiramento assimétrico $Si-O-Si_{(vSi-O-Si)}$, presente na estrutura da sílica e a banda em $\sim 3600\text{ cm}^{-1}$ que pode ser atribuída a deformação $O-H_{(vO-H)}$ das moléculas de H_2O . As bandas nas regiões de 1394 cm^{-1} e 1650 cm^{-1} correspondem à deformação angular do $N-H_{(\delta N-H)}$ e à deformação axial $C-N_{(vC-N)}$ do anel do APTT, respectivamente.⁽¹³⁾ Após a modificação, observou-se um deslocamento de 84 cm^{-1} para a $N-H_{(\delta N-H)}$ e de 275 cm^{-1} para a $N-H_{(vN-H)}$ na direção de maiores frequências (alta energia) assim como a diminuição do $vC-Cl$, confirmando, dessa forma, a organofuncionalização do SG com o APTT.

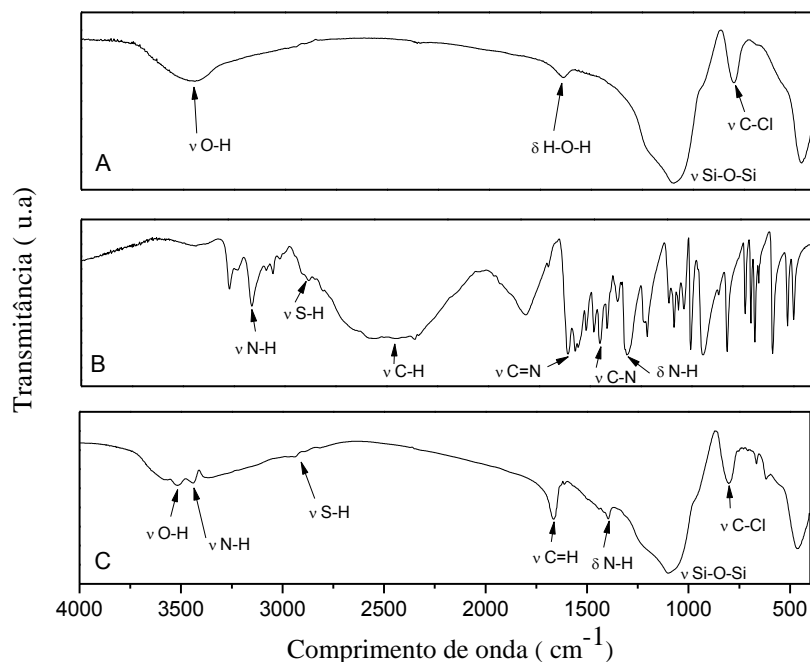


Figura 1. Espectros vibracionais na região do infravermelho: A) SG, B) APTT e C) SGAPTT

Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Na microscopia eletrônica de varredura observou-se a presença de micropartículas dispersas com tamanhos variando de 30 a 60 μm para a SG e de 80 a 100 μm para o SGAPTT. A Figura 2 (A) ilustra a superfície da sílica gel e a Figura (B) ilustra a modificação da SG com o APTT, a topologia tornou-se diferente e a superfície antes lisa tornou-se rugosa.

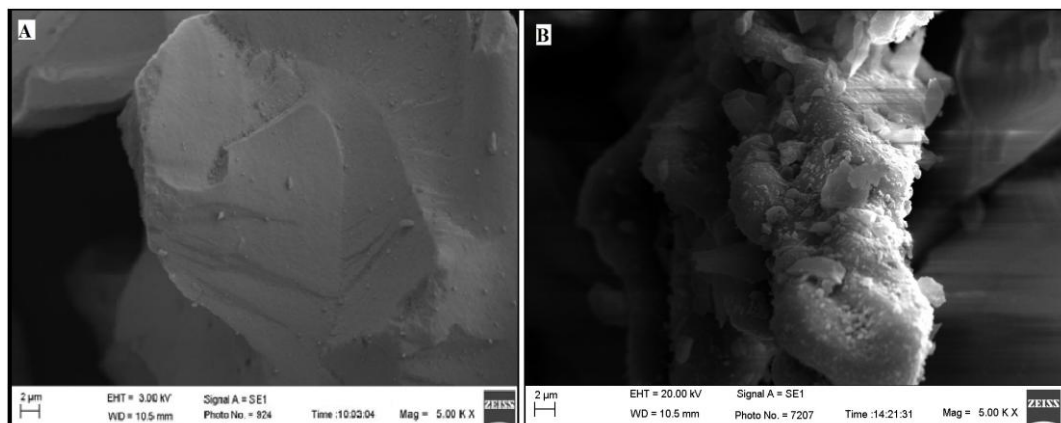


Figura 2. Microscopias com o aumento de 5.000X: A) SG e (B) SGAPTT

Energia dispersiva de raios-x (EDX)

As análises de EDX das amostras SG e SGAPTT, estão ilustradas nas Figuras 3 (A) e (B), respectivamente. No espectro da Figura 3 (A), observou-se a presença dos elementos C, O, Si e Cl, referentes aos constituintes da SG. A Figura 3 (B), apresenta o espectro EDX para o material organofuncionalizado, onde se observou a diminuição de Cl e presença de S e N, o que torna evidente o sucesso da organofuncionalização do SG com o APTT.

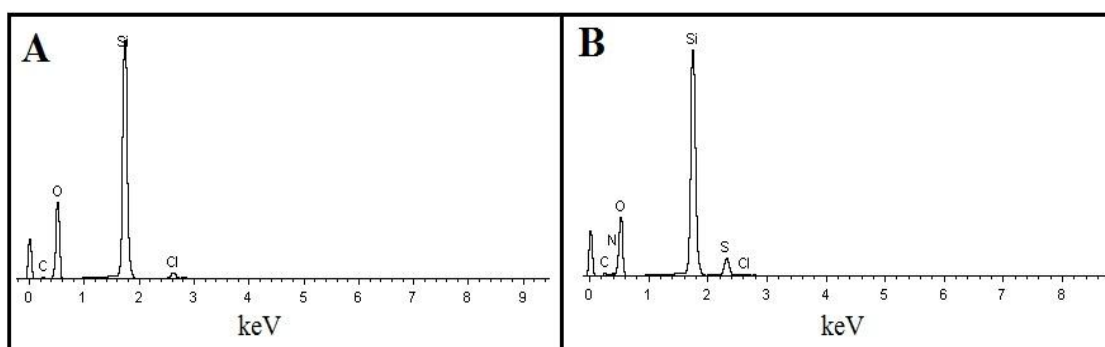


Figura 3. Espectro de EDX do: A) SG e B) SGAPTT

Estudos de adsorção

Na isoterma de adsorção ilustrada pela Figura 4, verificou-se que o tempo de saturação dos íons cúpricos (Cu^{2+}), pelo adsorvente SGAPTT foi de 40 minutos, porém foi utilizado um tempo de 60 minutos para o estudo posterior com o propósito de se ter uma margem segura do tempo de equilíbrio em todos os meios.

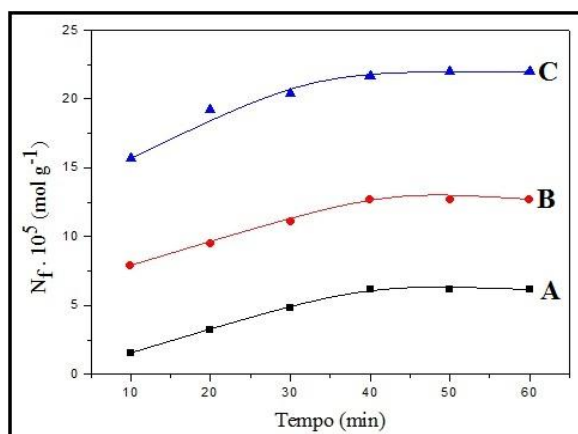


Figura 4. Adsorção de íons Cu^{2+} no material SGAPTT em função do tempo nos meios: (A) aquoso; (B) etanólico 42% e (C) etanólico 99%.

Observou-se na Figura 5 (A) que o início da saturação dos sítios ativos do material ocorreu na concentração aproximada de $1,62 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Na Figura 5 (B) e (C) observou-se que o início da saturação dos sítios ativos do SGAPTT ocorreu a cerca de $1,73 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. A máxima quantidade de Cu^{2+} adsorvido ($N_f^{\text{max.}}$) foi de $22,0 \times 10^{-5} \text{ mol g}^{-1}$, $31,4 \times 10^{-5} \text{ mol g}^{-1}$ e $47,17 \times 10^{-5} \text{ mol g}^{-1}$ para os meios aquoso, etanólico 42% e etanólico 99%, respectivamente.

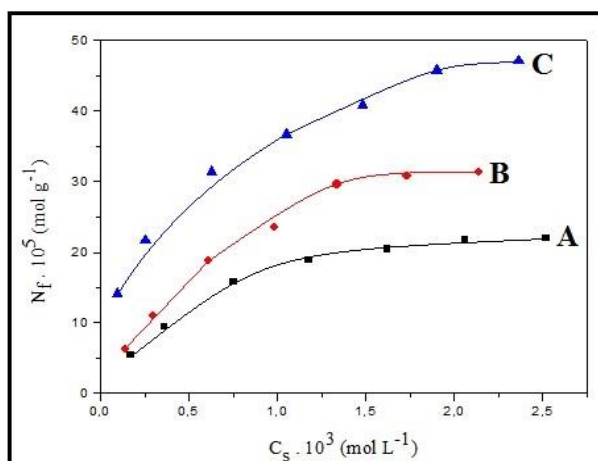


Figura 5. Isoterma de adsorção de íons Cu^{2+} para o sistema SGAPTT nos meios: (A) Aquoso, (B) Etanólico 42% e (C) Etanólico 99%.

CONCLUSÕES

A funcionalização da 3-cloropropil sílica gel com o 4-amino-5-(4-piridil)-4H-1,2,4-triazol-3-tiol (APTT), foi realizada com sucesso, conforme demonstrado nas caracterizações preliminares de FTIR, EDX e MEV. O SGAPTT apresentou boa capacidade de adsorção de íons cúpricos Cu (II) nos meios estudados. Os valores de N_f^{max} foram de $22,0 \times 10^{-5} \text{ mol g}^{-1}$, $31,4 \times 10^{-5} \text{ mol g}^{-1}$ e $47,17 \times 10^{-5} \text{ mol g}^{-1}$ para os meios aquoso, etanólico 42% e etanólico 99%, respectivamente. Observou-se também que a capacidade adsorvente do SGAPTT foi maior em meio etanólico 99%, o que faz deste material um potencial candidato para aplicações na remoção de íons metálicos de amostras reais, tais como álcool combustível e aguardente.

AGRADECIMENTOS

CAPES - Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior e a FAPESP - Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (Proc. 2012/05438-1).

REFERÊNCIAS

1. YIN, P.; TIAN, Y.; WANG, Z.; QU, R.; LIU, X.; XU, Q.; TANG, Q. Synthesis of functionalized silica gel with poly(diethylenetriamine bis(methylene phosphonic acid)) and its adsorption properties of transition metal ions. **Materials Chemistry and Physics**, New York, v. 129, p. 168-175, 2011.
2. DIAS FILHO, N. L.; DO CARMO, D. R. Adsorption at silica, alumina, and related surfaces. In: HUBBARD, A. T. (Org.). **Encyclopedia of surface and colloid science**. 2. ed. New York: Taylor & Francys, v. 1, p. 209-228, 2006.
3. KHAJEH, M.; DASTAFKAN, K. Silver nanoparticles attached to silica gel as a new solid phase adsorbent for preconcentration and determination of iron from biological samples. **Journal of Applied Spectroscopy**, Russian, v. 79, n. 5, p. 788-792, 2012.
4. MALDANER, L.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F. Fases estacionárias modernas para cromatografia líquida de alta eficiência em fase reversa, **Química Nova**, São Paulo, v. 33, n.7, p. 1559-1568, 2010.
5. REYS, J. R. M.; LIMA, P. R.; CIOLETTI, A. G.; RIBEIRO, A. S.; ABREU, F.C.; GOULART, M.O.F.; KUBOTA, L. T. An amperometric sensor based on hemin adsorbed on silica gel modified with titanium oxide for electrocatalytic reduction and quantification of artemisinin, **Talanta**, v. 77, n. 2, p. 909-9014, 2008.
6. DO CARMO, D. R. do; PAIM, L. L. Investigation about the copper adsorption on the chloropropylsilica gel surface modified with a nanostructured dendrimer DAB-Am-16: an analytical application for determination of copper in different samples. **Materials Research**, v. 16, n. 1, p.164-172, 2013.

7. NESTERENKO, P. N.; KEBETS, P. A. Ion-exchange properties of silica gel with covalently bonded histidine, **Journal of Analytical Chemistry**, v. 62, n. 1, p. 2-7, 2007.
8. VIEIRA, E. G.; SOARES, I. V.; FILHO, N. L. D.; SILVA, N. C.; GARCIA, E. F.; BASTOS, A. C.; PERUJO, S. D.; FERREIRA, T. T.; ROSA, A. H.; FRACETO, L. F. Preconcentration and determination of metal ions from fuel ethanol with a new 2,2'-dipyridylamine bonded silica, **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 391, p. 116-124, 2013.
9. VIEIRA, E. G.; SOARES, I. V.; SILVA, N. C.; PERUJO, S. D.; DO CARMO, D. R.; FILHO, N. L. D. Synthesis and characterization of 3-[(thiourea)-propyl]-functionalized silica gel and its application in adsorption and catalysis, **New Journal of Chemistry**, v. 37, n. 7, p. 1933-1943, 2013.
10. HUSAIN, A.; ASIF, M.; BHUTANI, R.; DUTTA, M. Triazolothiadiazoles as antimicrobial agent: a short review. **World Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 1, n. 4, p. 138-150, 2013.
11. IJAZ, M.; HONERMEIER, B. Effect of triazole and strobilurin fungicides on seed yield formation and grain quality of winter rapeseed (*Brassica napus* L.). **Field Crops Research**, v. 130, p. 80-86, 2012.
12. SOARES, L. A.; SILVEIRA, T. F. S.; SILVESTRINI, D. R.; BICALHO, U. O.; DO CARMO, D. R. Use of a Silsesquioxane Organically Modified with 4-amino-5-(4-pyridyl)-4H-1,2,4-triazole-3-thiol (APTT) for Adsorption of Metal Ions. **International Journal of Chemistry**, v. 5, n.1, p 39- 48, 2013.
13. SILVERSTEIN, R. M.; WELBSTER, F. X. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. Nova Iorque: John Wiley and Sons, 2000, p.76-101.
14. ILER, R. K. **The chemistry of sílica**. New York: John Willey and Sons, 1979.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF ORGANICALLY MODIFIED SILICA GEL WITH 4-AMINO-5-(4-PYRIDYL)-4H-1,2,4-TRIAZOLE-3-THIOL (APTT)

ABSTRACT

This work object the preparation and characterization of a silica gel (SG) organically with a triazole compound, 4-amino-5-(4-pyridyl)-4H-1,2,4-triazole-3-thiol (APTT). The prepared organofunctionalized material (SGAPTT) was preliminarily characterized by spectroscopic techniques such as: Spectroscopy in the Region of Infrared (FTIR), Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy Dispersive Spectroscopy X-ray (EDX). The vibrational spectrum (FTIR) showed characteristic bands of the starting materials, such as bands at $\sim 1120\text{cm}^{-1}$ related to the asymmetric stretching Si-O-Si ($\nu_{\text{Si-O-Si}}$) as well as the bands between 1350 and 1650cm^{-1} assigned vibrations and deformations of the ring APTT. The SGAPTT material was tested as support for adsorption of cupric ions in aqueous solution, ethanol and 42% ethanol. The maximum amount of copper (II) adsorbed ($N_{\text{f}}^{\text{max}}$) was $22.0 \times 10^{-5}\text{mol g}^{-1}$, $31.4 \times 10^{-5}\text{mol g}^{-1}$ and $47.17 \times 10^{-5}\text{mol g}^{-1}$ to aqueous media, 42% ethanol and 99% ethanol respectively.

Keywords: Silica, 4-amino-5-(4-pyridyl)-4H-1,2,4-triazole-3-thiol, organofunctionalization, adsorption.