

**IMOBILIZAÇÃO DE 8-HIDROXIQUINOLEÍNA EM SÍLICA GEL. MELHORIAS NA TRADICIONAL ROTA DE DIAZOTAÇÃO.**

Jorge Moreira Vaz\* e Luiz Roberto de Moraes Pitombo

Depto. de Química Fundamental - Instituto de Química - USP - Av. Lineu Prestes, 748 - 05508-900 - São Paulo - SP

Recebido em 19/5/98; aceito em 9/9/98

**IMMOBILIZATION OF 8-HYDROXIQUINOLEIN IN SILICA GEL. IMPROVEMENTS IN THE TRADITIONAL DIAZOTATION ROUTE. Some modifications made at silanization step and the introduction of *p*-nitrobenzil bromide as an alternative reagent to the 8-hydroxiquinolein immobilization in silica gel were important points that brought up the reduction of synthesis time, efficiency improvement of the immobilization process and better hydrolysis stabilization to the final materials. The characterization was made by infrared spectroscopy, elementary analysis, complexing capacity and acid-base properties.**

**Keywords: immobilized 8-hydroxiquinoleine; silica gel.**

**INTRODUÇÃO**

A elaboração de novos materiais a partir da modificação química de suas superfícies tem-se mostrado extremamente atraente, seja no desenvolvimento de novas tecnologias ou seja na aplicação destes materiais. Pode-se encontrar aplicações na indústria têxtil, no preparo de cerâmicas supercondutoras, na construção de eletrodos modificados<sup>1</sup>, em catálise heterogênea, no preparo de fases estacionárias para aplicações cromatográficas, em sistemas separação e pré-concentração de alguns íons metálicos ou ânions entre outras.

Entretanto, apesar das várias áreas em que estes materiais possam ser aplicados, alguns aspectos que regem os mecanismos de modificação das superfícies ainda permanecem obscuros. Fatores que envolvem a ligação química dos agentes modificadores à superfície do suporte ainda estão sendo caracterizados de forma empírica e restritos a determinadas situações.

Dentre os suportes disponíveis para emprego em cromatografia, a sílica gel tem sido a mais utilizada por apresentar boa resistência mecânica, estabilidade e alta velocidade de transferência de massa, necessários a estes sistemas de separação. Diversas rotas foram desenvolvidas para a modificação química da superfície da sílica gel, existindo considerável quantidade de informação sobre a ligação de cadeias alquílicas, grupamentos aromáticos, grupamentos amino e diversos grupamentos quelantes<sup>2</sup>.

A modificação química da superfície da sílica gel envolve basicamente dois processos. Inicialmente, o suporte deve ser quimicamente alterado para ter sua reatividade aumentada. E no caso de sílica gel, usualmente, esta etapa é efetuada empregando-se um aminoalquilcoxissilano, que ancora grupamentos amina na superfície da sílica gel. Posteriormente, nesta nova superfície mais reativa inserem-se, se necessário, outros grupamentos antes de se efetuar a ligação do grupo de interesse.

Diversos grupos funcionais podem ser ancorados na superfície da sílica gel, sendo a escolha destes direcionada em função da aplicação pretendida para o material. Quando deseje-se efetuar separações ou pré-concentração de íons metálicos em baixas concentrações a 8-hidroxiquinoleína (HOX) tem sido ostensivamente empregada. Suas propriedades como agente quelante estão bem caracterizadas<sup>3</sup>, formando complexos com cerca de 60 íons metálicos. Também existem indícios que algumas destas propriedades possam ser transpostas<sup>4</sup>, do meio homogêneo para o meio heterogêneo, para desta

forma poderem ser utilizadas na previsão de algumas propriedades da sílica funcionalizada.

O mais tradicional processo de ancoragem da HOX na sílica gel foi descrito por Hill<sup>5</sup> sendo constituído pela etapa de silanização, inserção de grupamentos nitro-aromáticos, redução destes a correspondente amina aromática, formação do sal de diazônio seguido pela copulação com a 8-hidroxiquinoleína. Todo este procedimento demora de 4 a 5 dias com eficiência global relativamente baixa.

Diversas tentativas têm sido feitas para simplificar esta rota. Marshall & Mottola<sup>6</sup> preconizaram a inserção direta da amina aromática durante o processo de silanização, com os demais procedimentos similares aos descritos por Hill. Desafortunadamente a alcoxiarilamina empregada era uma mistura de isômeros *o*- e *p*-, o que diminuía a eficiência de ancoragem da HOX, porém o tempo de preparação foi reduzido para 5 horas.

Outras alternativas que envolvem duas etapas tem sido apresentadas<sup>7</sup>. Nestas, usualmente, a etapa de silanização é efetuada com um aminoalquilcoxissilano e a reação subsequente é realizada entre os grupamentos amino ancorados com derivados da 8-hidroxiquinoleína. Estas rotas preconizam a redução para 3 dias do tempo de modificação da sílica gel sem perda da eficiência de ancoragem.

Entretanto a rota onde envolve o diazo-acoplamento (copulação) com a HOX oferece algumas vantagens em relação às demais. A ligação azo formada pode ser rompida, em condições relativamente brandas, por alguns agentes redutores resultando na amina aromática precursora. Esta pode ser novamente empregada para efetuar a copulação com outros grupamentos como ditizona, neocuproína e *o*-fenantrolina entre outros. Outra vantagem inerente a esta rota de preparação é a coloração característica dos materiais, que contém ligação azo (-N=N-) em sua composição, o que permite o acompanhamento visual da evolução do processo de copulação.

Neste estudo procurou-se aperfeiçoar a rota de diazo-acoplamento apresentando um reagente alternativo para imobilização dos grupamentos nitro-aromáticos, além de se desenvolver metodologia para acompanhamento qualitativo da evolução desta etapa. O tempo de funcionalização foi reduzido para 2 dias com aumento substancial da eficiência do processo quando comparado ao proposto por Hill<sup>5</sup>, além de desfrutar das vantagens apresentadas pela ligação azo. O material obtido foi caracterizado por espectrofotometria no infravermelho, análise elementar, capacidade de retenção para vários íons metálicos e propriedades ácido-base.

## PARTE EXPERIMENTAL

### Reagentes

Utilizou-se como suporte sílica gel 60 Sigma, com diâmetro de poro 60Å, volume de poro 0,75 cm<sup>3</sup>/g, área superficial de 500 m<sup>2</sup>/g e distribuição granulométrica na faixa de 80 a 250 µm. Aminopropiltrióxissilano (APTS) 98% Merck e brometo de *p*-nitrobenzila (BPNB) 99% Sigma, foram utilizados sem nenhuma purificação prévia. A água utilizada foi destilada e posteriormente desionizada com sistema Barnsted NANO-pure de quatro cartuchos, apresentando resistividade na faixa de 17 a 18 MΩ. Todos os demais reagentes utilizados foram grau ACS ou melhor.

### Equipamentos

Os espectros de infravermelho foram feitos em pastilha de KBr e registrados em um espectrofotômetro infravermelho Perkin Elmer 1750. A determinação de C, H e N foi feita em analisador CHN Perkin Elmer, as medidas potenciométricas foram feitas em potenciômetro Micronal B375 e as medidas espectrofotométricas foram feitas em cubetas de quartzo com caminho óptico de 1 cm em espectrofotômetro UV-VIS Hitachi U3000.

### Procedimentos de imobilização

#### Preparação da aminopropilsilicagel (APSG)

Cerca de 5,0 g de sílica gel, previamente lavada com água desmineralizada e seca, foram adicionadas a 50 cm<sup>3</sup> de tolueno contendo 3,9 mmol de APTS e mantidos sob agitação em condições anídras por uma hora. Após este período o material foi lavado com metanol e seco sob vácuo. Em seguida transferiu-se o material para estufa a vácuo mantendo-se a 160°C com pressão de 10 mmHg durante a noite para finalizar o processo de cura. A comprovação qualitativa da presença de grupamentos amina foi efetuada empregando-se o ensaio de Rimini.

#### Preparação do derivado aromático - (NASG)

Cerca de 4,0 g de APSG foram adicionadas a 40 cm<sup>3</sup> de metanol contendo 15,0 mmol de BPNB e 15,0 mmol de bicarbonato de potássio e mantidos sob refluxo com agitação constante durante 4 h. Após este período o material foi lavado com metanol seguido por lavagem com água deionizada até pH neutro. A comprovação qualitativa da não existência de grupamentos amina foi efetuada empregando-se o ensaio de Rimini.

#### Redução do derivado aromático - (AASG)

Cerca de 3,0 g de NASG foram adicionadas a 40 cm<sup>3</sup> de água desionizada contendo 9,0 mmol de cloreto estanoso e 12,5 mmol de ácido clorídrico concentrado e mantidos sob agitação constante a 65°C durante 1 hora. Após este período o material foi lavado com água desionizada até pH neutro.

#### Preparação do sal de diazônio imobilizado (DSG)

Cerca de 1,0 g de AASG foram adicionadas a 25 cm<sup>3</sup> de solução aquosa 1 mol/dm<sup>3</sup> de ácido clorídrico e 32,6 mmol de nitrato de sódio foram adicionados vagarosamente em pequenas porções mantendo-se a temperatura em 3°C durante 1 hora. Após este período o material foi lavado com água desionizada gelada até pH neutro.

#### Preparação da hidroxiquinoleinasilicagel (HQSG)

Cerca de 1,0 g de DSG foram adicionadas a 25 cm<sup>3</sup> de solução metanólica 0,070 mol/dm<sup>3</sup> de HOX contendo 0,10 mmol de bicarbonato de potássio mantendo-se em repouso, com agitação

ocasional, durante 1 hora em temperatura ambiente. Após este período o material foi submetido à extração em Soxhlet com etanol 95% durante a noite.

### Ensaio de Rimini<sup>8</sup>

Foram adicionados a cerca de 1mg de material a ser testado 1,0 cm<sup>3</sup> de acetona e uma gota de solução 0,2 mol/dm<sup>3</sup> de nitrosilpentacianoferrato(III) de sódio, agita-se e aguarda-se 5 minutos. O aparecimento de coloração azul-escuro é indicativo da presença de grupamentos amina no material.

### Determinação da capacidade

Foram efetuadas extração em batelada, durante 2h, empregando-se cerca de 100,0 mg de HQSG e 1,00 mmol dos seguintes íons metálicos: Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> e Ag<sup>+</sup> em solução tampão acetato 0,10 mol/dm<sup>3</sup> pH 5, Hg<sup>2+</sup> em ácido nítrico 0,7 mol/dm<sup>3</sup> e ácido sulfúrico 1 mol/dm<sup>3</sup> e [PdCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> em ácido nítrico 20 mmol/dm<sup>3</sup>. Após duas horas de contato foram determinadas, por titulação complexométrica com solução 0,01000 mol/dm<sup>3</sup> de edta, a concentração dos íons Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Hg<sup>2+</sup> e [PdCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> remanescentes em solução. A concentração dos íons Ag<sup>+</sup> foi determinada por titulação potenciométrica com solução 0,01000 mol/dm<sup>3</sup> de NaCl. Repetiu-se o mesmo procedimento para a sílica gel sem funcionalizar, para comprovar que a retenção destes íons metálicos estudados não foi influenciada pelo suporte.

### Estudos de estabilidade

Cerca de 15,0 mg de HQSG foram mantidas em contato com soluções 0,1 a 6 mol/dm<sup>3</sup> de ácido sulfúrico, soluções 0,1 a 6 mol/dm<sup>3</sup> de hidróxido de sódio e água desionizada por período de 24 horas em tubos de centrífuga. A seguir os materiais foram lavados e secos. Foram avaliados, por diferença, a perda de massa e o grau de remoção da HOX ancorada na sílica gel pela leitura da absorção eletrônica em 475 nm.

### Titulação potenciométrica

Cerca de 50,0 mg de HQSG dispersas em 30 cm<sup>3</sup> de solução 0,1 mol/dm<sup>3</sup> de perclorato de potássio tituladas potenciometricamente com solução 0,009651 mol/dm<sup>3</sup> de hidróxido de sódio em perclorato de potássio 0,1 mol/dm<sup>3</sup> utilizando eletrodo vidro combinado com prata/cloreto de prata. As medidas de potencial foram tomadas após a estabilização da leitura e com agitação constante. Os valores de pKa condicionais foram estimados do valor de pH quando metade dos grupamentos HOX foram neutralizados.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Procedimentos de imobilização

A rota de imobilização utilizada está esquematizada na Figura 1. As principais diferenças com relação ao procedimento descrito por Hill<sup>5</sup> encontram-se na etapa de silanização e na substituição do cloreto de *p*-nitrobenzoíla(CPNBz) pelo brometo *p*-nitrobenzila(BPNB) na etapa de aromatização. Foram preparados 3 materiais com pequenas modificações nos processos descritos. Para o preparo do material E partiu-se de uma APSG com metade da quantidade de grupos amina imobilizados (aproximadamente 400 (mol/g de grupos amina\*) em relação ao material de partida (APSG com aproximadamente 800 µmol/g de grupos amina\*) para as preparações H e J. Sendo que na etapa de copulação com a HOX para os materiais E e H foi utilizado 5 vezes mais bicarbonato de potássio que no preparo do material J.

\*calculado com base no percentual de N.

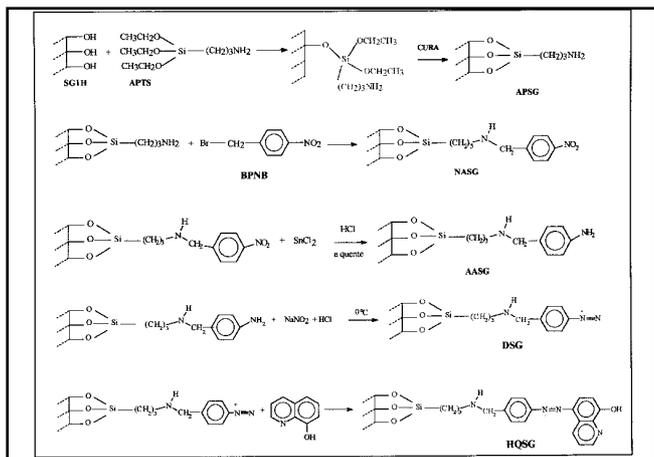


Figura 1. Esquema alternativo proposto para a imobilização de 8-hidroxiquinoleína em sílica gel.

com o íon oxinato, que pode ser acompanhada visualmente pelo aparecimento de intensa coloração vinho na superfície da sílica gel. Com a elevação da temperatura a reação predominante passa a ser com os grupos hidroxila, diminuindo a eficiência do acoplamento resultando num material com propriedades indesejáveis, caracterizado por coloração alaranjada. Apresentam-se na Figura 2 as possíveis estruturas que poderiam ser formadas durante o processo de imobilização proposto.

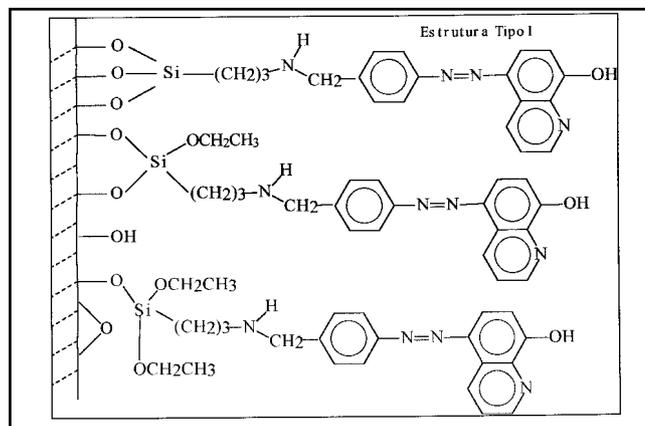


Figura 2. Possíveis estruturas formadas durante o processo de imobilização proposto.

Além destes fatores inerentes ao processo de imobilização deve-se considerar que as propriedades morfológicas do substrato podem contribuir para dificultar a imobilização da 8-hidroxiquinoleína na superfície da sílica gel. Rugosidades e tamanho de poro muito variáveis contribuem para tornar inacessíveis pontos reativos, o que diminui a eficiência do processo de imobilização e como consequência obtém-se materiais com baixa capacidade de complexação.

Já a distribuição superficial dos grupamentos 5-fenil-azo-8-hidroxiquinoleína imobilizados pode, eventualmente, afetar a capacidade complexante do material devido a impedimentos estéricos ocasionados pela excessiva proximidade dos pontos de coordenação, impedindo a aproximação dos íons metálicos com maior raio de hidratação.

### Caracterização por espectroscopia na região do infravermelho

Estudos espectroscópicos na região do infravermelho podem contribuir para a confirmação da presença de grupamentos funcionais quimicamente imobilizados nas superfícies modificadas. Infelizmente no caso da utilização de sílica gel como suporte, a faixa espectroscópica que pode ser empregada é limitada<sup>7,13</sup> devido ao alto grau de absorção dos grupos siloxano na região de 1100 cm<sup>-1</sup> (ν<sub>s</sub> Si-O) e absorção de grupos silanol na região de 2800-3500 cm<sup>-1</sup> (ν<sub>s</sub> Si-OH). Existem, no entanto, outras dificuldades relacionadas com a alta afinidade da sílica gel por vapor de água e a dispersão de luz ocasionada por partículas maiores que restringem a região utilizável do espectro de infravermelho para a faixa de 1300 a 1700 cm<sup>-1</sup>.

Os espectros de infravermelho na região de 1300 a 1900 cm<sup>-1</sup> obtidos para cada etapa do preparo da HQSG, Figura 3, demonstram a evolução do processo de imobilização.

O espectro obtido para a APSG não é conclusivo sob o ponto de vista analítico, pois as bandas esperadas para os grupamentos imobilizados estão encobertas pelas bandas da sílica gel. A identificação dos grupamentos amina imobilizados na APSG foi feita aplicando-se o ensaio de Rimini<sup>8</sup>, seletivo para aminas primárias, que consiste na reação entre a amina imobilizada, acetona e nitroprussiato de sódio desenvolvendo coloração azul, proporcional à quantidade de grupamentos amina presentes.

Na etapa de silanização eliminou-se o tratamento térmico<sup>5</sup> do suporte para evitar a possível transformação dos grupos silanóis na superfície da sílica gel, em grupos siloxano que não reagem com o APTS. Estudos de RMN em estado sólido<sup>9</sup> sugerem que o tempo ideal para ancoragem de APTS na sílica gel é de cerca de 1 hora, fato este que aqui foi comprovado utilizando-se o ensaio de Rimini. O processo de cura tem por objetivo terminar a reação de condensação entre os grupamentos etóxi da alquilamina imobilizada e os grupamentos silanóis da sílica gel. Este procedimento também contribui para fortalecer a estrutura tridimensional quimicamente ligada à superfície da sílica gel.

A etapa de preparação da NASG consiste pela reação da APSG com BPNB, conforme mecanismo<sup>10</sup> de reação S<sub>N</sub>2 com cinética de 2<sup>a</sup> ordem acompanhado pela eliminação de HBr. A evolução da reação foi acompanhada com o ensaio de Rimini, sendo que após duas horas de reação não foram detectados grupamentos amina livres. Ao contrário da rota preconizada por Hill<sup>5</sup>, onde a ligação do CPNBz com a APSG ocorre devido à formação de grupos amida, nesta rota alternativa temos a formação de ligações amina entre o reagente e a APSG. Estas ligações conferem ao material maior estabilidade frente a variações de pH a que possam eventualmente ser expostas.

QUÍMICA NOVA, 22(3) 347-356 (2000)  
 Na etapa de preparação da NASG nas condições empregadas ocorre por mecanismos ainda não totalmente esclarecidos, porém no mais aceito<sup>11</sup>, postula-se a formação de intermediário com grupos

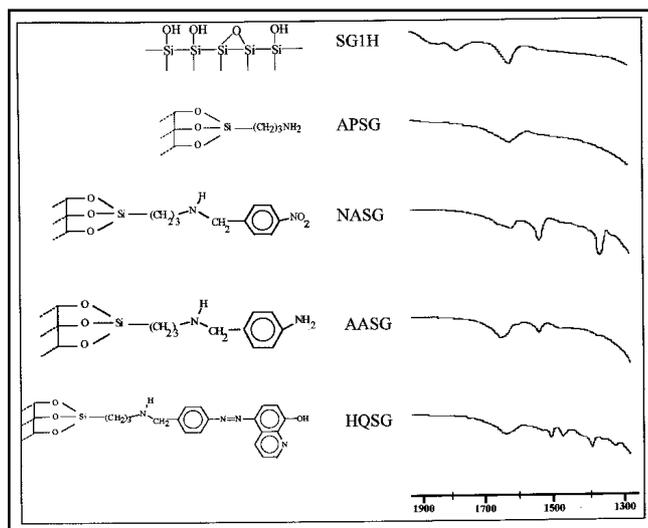


Figura 3. Espectros na região de infravermelho.

O espectro obtido para a NASG apresenta bandas em  $1525\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{AS}}\text{ NO}_2$ ) e  $1352\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{S}}\text{ NO}_2$ ) características de grupamentos nitro-aromáticos<sup>13,14</sup>. No espectro da AASG observa-se o desaparecimento da banda em  $1352\text{ cm}^{-1}$ , comprovando a redução dos grupamentos nitro-aromáticos.

O espectro obtido para a HQSG apresenta bandas em  $1630\text{ cm}^{-1}$  ( $\delta_{\text{S}}\text{H}_2\text{O}$ ) proveniente de moléculas de água adsorvidas na superfície da sílica gel<sup>13</sup>, em  $1504\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{S}}\text{ C}=\text{C}$ ) características de anéis aromáticos<sup>13</sup>, em  $1467\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{S}}\text{ C}-\text{C}$  e  $\text{C}-\text{N}$ ) características de anéis piridínicos e em  $1385\text{ cm}^{-1}$  ( $\delta_{\text{S}}\text{OH}$ ) característicos de grupos fenólicos<sup>13,14</sup>.

### Determinação do grau de imobilização

A estimativa preliminar para a quantidade de 8-hidroxi-quinoléina imobilizada na sílica gel, assim como dos intermediários obtidos durante a preparação, foi feita pela determinação de carbono e nitrogênio por análise elementar. O grau de imobilização foi calculado a partir do percentual de carbono ou nitrogênio, considerando-se a estrutura tipo I da Figura 2, sendo os resultados obtidos, para a imobilização total, apresentados na Tabela 1.

Estas estimativas podem conter erros intrínsecos, pois considerou-se que a eficiência do processo de imobilização foi de 100% e que as estruturas formadas sejam preferencialmente as do tipo I Figura 1. Isto parece aceitável pois o recobrimento calculado com base no percentual de nitrogênio foi bem semelhante ao calculado com base no percentual de carbono.

Estes valores não representam necessariamente a capacidade de complexante total realmente disponível para as sílicas modificadas. Se a distribuição superficial dos grupamentos HOX for irregular e apresentar aglomerações, os íons metálicos terão dificuldade em se acomodar nos pontos de coordenação acarretando em baixa capacidade de complexação para o material.

Tabela 1. Análise elementar de C, H e N para HQSG.

Material	Percentual		Base nitrogênio	
	Carbono	Nitrogênio	recobrimento ( $\mu\text{mol/g}$ )	densidade superficial ( $\text{mol/cm}^{-2}$ ) <sup>a</sup>
E	9,55	2,51	448	$8,90 \times 10^{-11}$
H	15,46	3,43	613	$12,2 \times 10^{-11}$
J	13,08	3,06	546	$10,9 \times 10^{-11}$

<sup>a</sup> considerando área superficial de  $500\text{ m}^2/\text{g}$

Apresentam-se na Figura 4 os resultados obtidos para a capacidade máxima de complexação para alguns íons metálicos, nas condições estudadas, pelos materiais preparados.

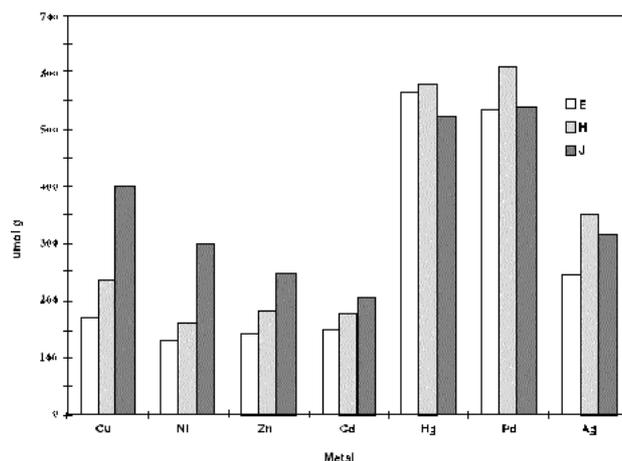


Figura 4. Capacidade de complexação ( $\mu\text{mol/g}$ ) para alguns íons metálicos pelas HQSG preparadas (materiais E, H e J).

Considerando-se que o processo de complexação depende de vários fatores e principalmente do pH do meio, devemos analisar com cautela os dados apresentados na Figura 4 no que se refere a capacidade máxima de complexação e/ou seletividade. Exceto para íons  $\text{Hg}^{2+}$  e  $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ , em que pH do meio foi mantido ácido para evitar a hidrólise, o valor do pH foi 5 para minimizar os efeitos de adsorção<sup>6</sup> nos grupos silanóis livres na superfície da sílica gel. Isto foi confirmado para os íons  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $[\text{PdCl}_4]^{2-}$  e  $\text{Ag}^+$  pois não foi constatada retenção destes na sílica gel sem funcionalização. Para os íons  $\text{Hg}^{2+}$  houve retenção na sílica gel sem funcionalizar, correspondente a 10% do valor determinado para a HQSG. Em todos os casos, exceto para o íons  $\text{Cu}^{2+}$ , o valor<sup>15</sup> para o pH não foi o preconizado como ideal para haver a complexação por todos os grupamentos HOX imobilizados. Deste modo, a capacidade de retenção dos íons  $\text{Cu}^{2+}$  pode ser utilizada como indicador para avaliar a eficácia de complexação dos grupamentos HOX imobilizados na sílica gel. E, neste estudo, pode-se constatar que o material J foi mais eficaz para reter íons  $\text{Cu}^{2+}$ .

Entretanto a capacidade de retenção pode ser melhor compreendida quando avalia-se o perfil para relação entre a concentração do metal complexado (Cm) e o recobrimento da HQSG (CL), determinado por análise CHN, para os materiais preparados Figura 5.

Sendo a HOX um ligante bidentado<sup>3</sup> e para complexos formados na proporção 1:1, a relação Cm/CL tende a se aproximar da unidade<sup>16</sup> quando as condições do meio são as adequadas. No caso estudado isto deveria acontecer para íons  $\text{Cu}^{2+}$ . No entanto verificamos que este valor se aproxima de 0,75 para o material J, indicando que apenas 75 % dos grupamentos 5-fenilazo-8-hidroxi-quinoléina imobilizados estão adequadamente

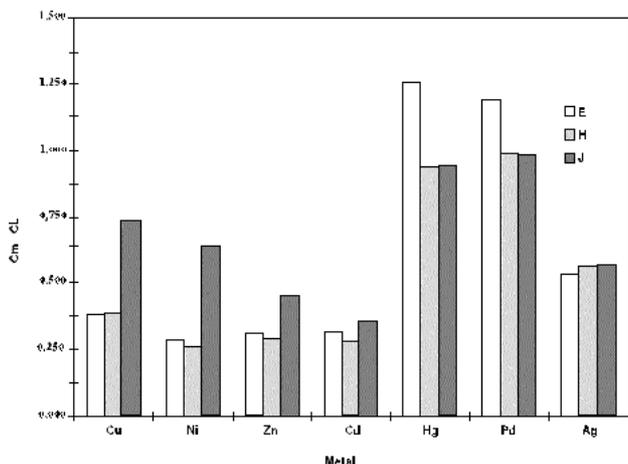


Figura 5. Relação Cm/CL, para diversos íons metálicos complexados pela HQSG (materiais E, H e J).

posicionados para complexar os íons  $\text{Cu}^{2+}$ . No caso dos materiais E e H este valor de Cm/CL se aproxima de 0,4 o que sugere o pior posicionamento dos grupos complexantes imobilizados nestes materiais em relação ao material J.

Para os íons metálicos  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  foi observada a mesma tendência apresentada pelos íons  $\text{Cu}^{2+}$  para a relação Cm/CL, porém com menor capacidade de retenção provavelmente devido às condições do meio não serem as apropriadas para estes metais. Já para íons  $\text{Ag}^+$  houve similaridade de comportamento para a relação Cm/CL (Cm/CL = 0,5) obtida em todos os materiais. Isto poderia ser indicio da existência de algum tipo de impedimento estérico que dificulta a complexação destes íons pela HQSG.

Para os íons  $\text{Hg}^{2+}$  e  $[\text{PdCl}_4]^{2-}$  foi observada a mesma tendência para a relação Cm/CL nos materiais H e J (Cm/CL = 0,90), sugerindo que neste caso as condições necessárias para a formação do complexo HQSG-metal foram satisfeitas. Porém, para o material E a relação Cm/CL foi maior do que a unidade, sugerindo a participação simultânea de outro mecanismo de retenção em conjunto com o da complexação. Desafortunadamente não temos evidências que este outro mecanismo também não possa estar ocorrendo com os materiais H e J, pois a relação Cm/CL representa a resultante de todos os processos de retenção.

As discrepâncias observadas para a relação Cm/CL para os íons  $\text{Cu}^{2+}$  provavelmente originam-se das modificações introduzidas durante o preparo de cada material. Estas podem ter afetado a eficácia do processo de imobilização ou então a distribuição morfológica dos grupamentos HOX ancorados. No material E, como o recobrimento inicial de grupos amina foi a metade dos outros materiais, esperava-se uma distribuição mais homogênea na ancoragem dos grupamentos HOX, permitindo uma maior mobilidade, facilitando o processo de complexação propiciando maior eficiência no processo de retenção. Entretanto, como a etapa de copulação com a HOX foi feita em condições de relativa alcalinidade, podem ter ocorrido reações paralelas<sup>12</sup> com o sal de diazônio (DSG) imobilizado, diminuindo a quantidade de grupamentos efetivamente ancorados.

Esta suspeita pôde ser comprovada com os materiais H e J que embora tendo o mesmo recobrimento inicial de grupamentos amina, apresentaram Cm/CL para íons  $\text{Cu}^{2+}$  muito diferentes. Neste caso a alcalinidade empregada na etapa de copulação do material J foi cinco vezes menor que a do material H, o que pode ter contribuído para diminuição da ocorrência de reações paralelas durante esta etapa. Como consequência, houve uma maior eficácia na imobilização dos grupamentos HOX no material J. Entretanto, a alta densidade de ancoragem poderia dificultar o processo de complexação diminuindo a capacidade de retenção.

## Titulação potenciométrica

A 8-hidroxiquinoleína contém um átomo de nitrogênio no anel piridínico com características de base fraca e um grupo fenol com características de ácido fraco, podendo tanto doar como receber prótons. Este comportamento ácido-base pode ser alterado devido à inserção de substituintes, ou mesmo durante a sua imobilização na sílica gel. A titulação dos materiais E, H e J (Figura 6) com solução de hidróxido de sódio apresentam perfis de neutralização que não só refletem a influência do processo de imobilização no comportamento ácido-base da HOX, como também as possíveis influências da sua distribuição morfológica na superfície da sílica gel.

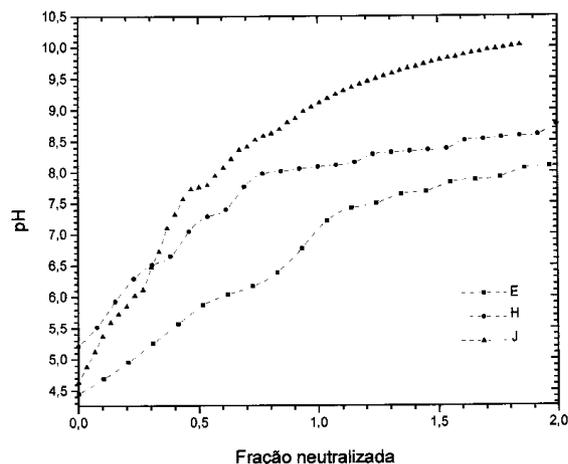


Figura 6. Titulação das HQSG (materiais E, H e J) com solução 9,651 mmol/dm<sup>3</sup> de NaOH.

Na Tabela 2 apresentam-se os valores de pKa aparente, para a dissociação do próton fenólico dos grupamentos HOX imobilizados na sílica gel, para os materiais E, H e J obtidos quando metade destes foram neutralizados com hidróxido de sódio.

Tabela 2. Constante<sup>6</sup> aparente de dissociação do hidrogênio fenólico para derivados da 8-hidroxiquinoleína e para sílica gel.

Material	pKa
8-hidroxiquinoleína	9,95
5-fenil-azo-8-hidroxiquinoleína	8,9
HQSG <sup>6</sup>	7,0 a 7,5
HQSG <sup>7</sup>	9,2
sílica gel <sup>6,17</sup>	6,3 a 9,8
material E	5,8
material H	7,2
material J	7,8

A comparação destes valores com os obtidos para espécies similares em meio homogêneo (Tabela 2) é difícil, principalmente se há a tendência dos grupos imobilizados em atuar como polieletrólitos, como ocorre com algumas resinas de troca iônica, sílica gel e mesmo a HQSG. Estes materiais possuem grupos ácido-base cujas constantes de dissociação podem ser afetadas pelo grau de neutralização ou mesmo pela composição do meio<sup>4</sup>. O perfil gradual observado para as curvas de neutralização (Figura 6) pode ser indicativo deste fenômeno.

Desta forma o valor relativamente baixo observado para o pKa na HQSG (materiais E, H e J), quando comparado com o derivado mais próximo a 5-fenil-azo-8-hidroxiquinoleína pode ser atribuído a possível interação com grupos silanol livres da sílica gel. Ainda mais, devido ao efeito "nivelador" da água, fica difícil observar o ponto para a neutralização do próton

fenólico. Este efeito poderia ser contornado transformando a HQSG no ânion, mantendo o material em condições alcalinas e determinando o grau de neutralização com ácido clorídrico. Entretanto, como é demonstrado no estudo de estabilidade, a HQSG não é suficientemente estável em meio alcalino.

### Estabilidade da HQSG

A estabilidade a hidrólise da HQSG preparada conforme procedimento descrito foi excepcional em condições ácidas, sendo estável em presença de soluções de ácido sulfúrico com concentrações que variaram de 0,1 a 6 mol/dm<sup>3</sup>, não sendo observado grandes valores de absorção em 475 nm na solução sobrenadante, indicando que não houve rompimento dos grupamentos imobilizados que foi comprovado pela preservação da percentual de nitrogênio determinado por análise C, H e N.

Já em condições alcalinas foi observada a dissolução gradual do suporte com o aumento da concentração da solução de hidróxido de sódio, comprovado pela perda de massa (Figura 7) e pela coloração vermelha intensa presente na solução sobrenadante, que é característica do grupamento 5-fenil-azo-8-hidroxi-quinoleína. Na concentração de 0,1 mol/dm<sup>3</sup> de hidróxido de sódio foi observada alguma estabilidade, provavelmente devido ao efeito protetor que os grupamentos imobilizados conferem a sílica gel evitando sua dissolução pelo hidróxido de sódio no período de tempo estudado.

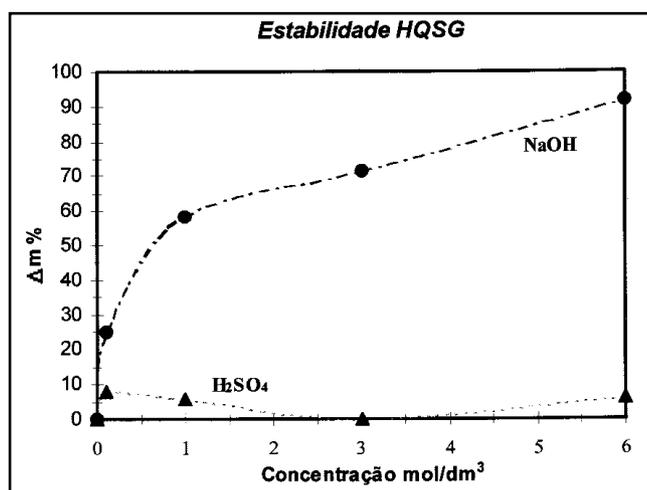


Figura 7. Comportamento da HQSG, material J, frente a soluções de NaOH e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

### CONCLUSÕES

A imobilização de HOX em sílica gel pelo procedimento descrito, produziu material com elevada capacidade complexante, alta estabilidade em meio fortemente ácido e relativa estabilidade em concentrações de álcali até 0,1 mol/dm<sup>3</sup>. Entretanto, estudos sistemáticos envolvendo suportes com diferentes morfologias e a produção de materiais modificados com

diferentes graus de recobrimento ainda precisam ser feitos para melhor entendimento da dinâmica do processo de modificação.

Contudo apesar desta lacuna, estes materiais têm sido aplicados com sucesso nos mais diversos sistemas de pré-concentração ou separação em linha<sup>18,19</sup>, acoplados com vários tipos de detecção, para determinação de íons metálicos presentes em baixas concentrações.

Outras aplicações ainda pouco usuais para estes materiais podem ser encontradas em cromatografia por afinidade, onde as interações ocorrem entre as espécies em solução e o metal complexado na HQSG. Estes novos métodos de separação e purificação podem ser aplicados a biomoléculas tais como proteínas, aminoácidos e peptídeos<sup>20</sup> no campo da bioquímica ou no campo ambiental como por exemplo na retenção seletiva de compostos orgânicos com grupamentos mercaptana ou tioéteres<sup>21</sup> em meio aquoso.

### AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao Prof. Dr. Gianluca Camillo Azzellini pelo uso de seu laboratório, a Rodrigo Marchiori Liegel pelas sugestões, a Florinda Tiemi Kubo pela revisão do texto e ao CNPq pelas bolsas concedidas.

### REFERÊNCIAS

1. Gorton, L.; *Anal. Chim. Acta* **1991**, 250, 203.
2. Jezorek, J. R.; *Anal. Chim. Acta* **1994**, 290, 303.
3. Cheng, K. L.; Ueno, K., Imamura, T.; *CRC Handbook of organic analytical reagents*; Cheng, K. L.; Ueno, K., Imamura, T.; Ed.; CRC Press; Boca Raton - Fla 1982; p 180.
4. Jezorek, J. R.; *Anal. Chim. Acta* **1981**, 131, 223.
5. Hill, J. M.; *J. Chromatog.* **1973**, 76, 455.
6. Marshall, M. A.; Mottola, H. A.; *Anal. Chem.* **1983**, 55, 2089.
7. Lan, Chi-Ren; *Anal. Chim. Acta* 1994, 287, 101.
8. Vogel, A. I.; *Química Orgânica: Análise orgânica qualitativa*; Ao livro técnico; Rio de Janeiro 1971; p 150.
9. Caravajal, G. S.; *Anal. Chem.* **1988**, 60, 1776.
10. Patai, S.; *The chemistry of amino group*; Patai, S.; Ed.; Interscience Publishers; London 1968; p 273.
11. March, J.; *Advanced organic chemistry. Reactions, mechanisms and structure*; McGraw-Hill; New York 1992; p 876.
12. Morrison, R. T.; Boyd, R. N.; *Química Orgânica*; Fundação Calouste Gulbenkian; Lisboa 1978; p 928.
13. Jezorek, J. R.; *Anal. Chim. Acta* 1981, 129, 29.
14. Silverstein, R. M.; *Identificação espectrométrica de compostos orgânicos*; Guanabara Koogan; Rio de Janeiro 1994; p 242.
15. Sturgeon, R. E.; *Anal. Chem.* **1981**, 53, 2337.
16. Gushikem, Y.; *Quím. Nova* **1991**, 14, 175.
17. Strazhesko, D. N.; *J. Chromatog.* **1974**, 102, 191.
18. Lan, Chi-Ren; *Anal. Chim. Acta* **1994**, 287, 111.
19. Curtius, A. J.; *Quím. Nova* **1996**, 19, 383.
20. Díez, S.; *Anal. Chim. Acta* **1995**, 315, 339.
21. Vaz, J. M.; *Tese de Doutorado*, Instituto de Química; Universidade de São Paulo, S. Paulo 1997.