

Imp

Este exemplar corresponde a redação final da tese defendida por Wania da Conceição Moreira e aprovada pela Comissão Julgadora"



18/04/91

Handwritten signature

Estrutura de Íons Complexos Adsorvidos sobre Superfície de Sílica Gel Modificada com 1,4-Diazabicyclo(2.2.2)octano

Wania da Conceição Moreira
Orientador: Prof. Dr. Yoshitaka Gushikem
Tese de Doutorado

Campinas - 1991

INSTITUTO DE QUÍMICA

20/04/04 20

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

*“Eu semei meus sonhos onde
você está pisando agora;
pise suavemente, porque você
está pisando nos meus sonhos”*

P. Coelho

Agradecimentos especiais

À minha mãe e minha irmã, Alvenita e Marly, que suportaram a distância e a falta de notícias, mas com amor e carinho me estimularam a continuar sempre em frente.

Aos meus parentes consangüíneos, pelo apoio, incentivo e palavras de confiança.

Ao Prof.Dr. Yoshitaka Gushikem, “meu chefe”, o orientador competente e seguro, o amigo sempre presente que, além de orientar o trabalho de pesquisa, orientou-me sobre o trabalho da vida. Sempre atento e paciente, suportando com bom humor os meus maus humores, tornando-se assim uma pessoa inesquecível.

À amiga Valda, que suportou os momentos de irritação, apoiou, confiou e incentivou, muito mais que uma amiga, uma irmã, companheira e, além de tudo isso, realizou o magnífico trabalho de impressão desta tese.

À amiga Beth, pelo carinho e apoio nos momentos difíceis, pela convivência fraterna, capaz de transformar uma simples casa em um verdadeiro Lar.

À Universidade Federal de São Carlos, pela liberação para a realização do curso.

À CAPES, pelo apoio econômico na concessão de bolsa de estudos através do Programa Interno de Capacitação de Docentes (PICD).

Ao Prof. Pedro Vazquez, da UNICAMP, pela ajuda na utilização do espectrofotômetro FT-IR e auxílio no programa de deconvolução de bandas.

Ao Prof.Dr. Otaciro Rangel do Nascimento, da USP - São Carlos, pela realização das medidas de Ressonância Paramagnética de Elétrons, pelo fornecimento do programa de deconvolução de bandas e pela paciência e incentivo para a realização das medidas.

Ao Prof.Dr. Geraldo Vicentini, da USP, pela concessão da utilização do espectrofotômetro Cary, para obtenção dos espectros eletrônicos.

À Prof^a Dr^a Creusa Maieru Macedo Costa, da UEM, pelas análises de área superficial específica.

Ao Prof.Dr. José Celso Moreira, da UNESP, pela realização de análise elementar de nitrogênio.

À Diretoria do Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas, pela facilidades obtidas.

Aos amigos do Departamento de Química da UFSCar, por acreditarem no meu potencial profissional, facilitando e incentivando a conclusão deste curso.

Aos amigos Elza, Margarida, Silvia, Gunther, Lauro, Carlos "Gaúcho", Edilson, Mari, Silvana, Aluísio, Rita, Júnior, Carlos "Paraguaio", Edésio, Edemir, Eva e Cida, pela ajuda no trabalho do dia a dia, pelas críticas e discussões e pela amizade sincera que proporcionaram momentos extremamente agradáveis.

À Neuza, pela amizade e carinho, pelo apoio e dedicada ajuda técnica.

Ao Paulo José pela confecção dos desenhos.

A todos os professores, colegas e funcionários do IQ, que de diversas maneiras contribuíram para a realização deste trabalho.

Meus Agradecimentos

RESUMO

Estrutura de íons complexos adsorvidos sobre superfície de sílica gel modificada com 1,4-diazabicyclo(2.2.2)octano

Autor: Wania da Conceição Moreira

Orientador: Prof.Dr. Yoshitaka Gushikem

Sílica gel, com área superficial de $242 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ e diâmetro médio de poros de 100 Å, foi funcionalizada com cloreto de 3-[1-ônio-4-azabicyclo(2.2.2)octano]propiltrimetoxissilano, obtendo-se um grau de funcionalização de $0,35 \text{ mmol}.\text{g}^{-1}$.

Realizou-se a adsorção dos cloretos de Cu(II) , Co(II) , Ni(II) , Zn(II) , Cd(II) e Hg(II) em meio etanólico anidro. A diamina ancorada demonstrou que apesar da formação do nitrogênio quaternário afetar a basicidade da diamina, não afeta suas propriedades coordenantes. Fato esse comprovado pela capacidade específica de adsorção de 0,29, 0,30, 0,08, 0,24, 0,33 e 0,26 $\text{mmol}.\text{g}^{-1}$, respectivamente.

A substituição do íon cloreto ancorado à superfície pelo íon perclorato, através de troca iônica, demonstrou que a adsorção dos íons Cu(II) e Co(II) é afetada, levando ao decréscimo da adsorção desses íons (0,21 e 0,19 $\text{mmol}.\text{g}^{-1}$), devido à influência sobre a coordenação das espécies complexas formadas na superfície.

O material funcionalizado sofre também um processo de invasão, paralelamente à adsorção química de certos íons metálicos. Ficou evidenciado que o processo de invasão é uma função da concentração do íon metálico em solução e que interfere somente quando a capacidade máxima de adsorção do material é ultrapassada.

Os íons Cu(II) , Co(II) e Ni(II) adsorvidos demonstraram a capacidade de adsorverem amônia gasosa. Essa adsorção levou à substituição dos ligantes na esfera de coordenação dos íons metálicos, mas somente para o íon Cu(II) ocorreu uma mudança na simetria das espécies complexas adsorvidas, passando de uma simetria tetraédrica para uma simetria quadrado planar.

Os espectros eletrônicos na região visível-UV, para os cloretos dos íons Cu(II) , Co(II) e Ni(II) , mostram que esses íons metálicos encontram-se tetracoordenados. Os íons Cu(II) e Co(II) assumem uma simetria tetraédrica, enquanto o íon Ni(II) , uma simetria quadrado planar. Evidenciam também que mais de uma espécie complexa é formada durante a adsorção dos íons Cu(II) e Co(II) .

A adsorção de amônia sobre o íon Cu(II) adsorvido leva à formação de espécies complexas quadrado planar na superfície, resultado esse evidenciado tanto por espectroscopia eletrônica como por ressonância paramagnética de elétrons. As espécies complexas formadas

demonstraram, tanto para os cloro-complexos como para os amim-complexos, serem uma função das propriedades coordenantes do contra-íon ancorado à superfície.

Realizou-se também a determinação da estabilidade térmica dos amim-complexos formados na superfície, evidenciando que amônia forma uma ligação coordenada estável com o íon metálico adsorvido.

ABSTRACT

Structure of ions complexes adsorbed on the silica gel surface modified with 1,4-diazabicyclo(2.2.2)octane

Author: Wania da Conceição Moreira

Supervisor: Prof.Dr. Yoshitaka Gushikem

Silica gel having $242 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ specific surface area, average diameter pore of 100 \AA , was chemically modified with 3-[1-onio-4-azabicyclo(2.2.2)octane]propyl trimetoxisilane chloride, resulting in 0.35 mmol g^{-1} functionalization degree.

Adsorption of Cu(II) , Co(II) , Ni(II) , Zn(II) , Cd(II) and Hg(II) were carried out in absolute ethanol. Although the amina monoquaternization which could reduce the free nitrogen basicity, the coordination ability was preserved. In fact, the specific adsorption capacities were respectively (in mmol g^{-1}) 0.29, 0.30, 0.08, 0.24, 0.33 and 0.26.

Replacing the Cl^- counterion by ClO_4^- through exchange reaction, Cu(II) and Co(II) adsorption were affected, decreasing to 0.21 and 0.19 mmol g^{-1} , due to the complex species symmetry influence on the surface.

In addition to the metal adsorption by functional group sites, an invasion of MCl_2 was also observed. It was clear that the invasion was a function of metal ion concentration, increasing the adsorption capacities of the material more than its real capacity.

The Cu(II) , Co(II) and Ni(II) ions on the surface were able to adsorb gaseous ammonia. This adsorption resulted for Cu(II) , a ligand replacement in the coordination sphere with symmetry change of the absorbed species, descending from tetrahedral to square planar structure.

The visible and UV region electronic spectra of Cu(II) , Co(II) and Ni(II) showed that these metals are tetracoordinated on the surface. Cu(II) and Co(II) are immersed in a tetrahedral symmetry while Ni(II) in a square planar (D_{4h}) symmetry. Other complex species having different symmetries were also detected.

The ammonia adsorption by Cu(II) resulted in a square planar complex, identified by electron spin resonance and electronic spectra. For chloro- and amin complexes species, the structure was shown to be dependent of the surface counterion. The complex was shown to be thermically very stable, an evidence of strong metal-to-nitrogen bond.

Conteúdo

1	Introdução	1
1.1	Adsorção	1
1.2	Sílica Gel Funcionalizada como Adsorvente para Íons Metálicos	3
1.3	Caracterização de Superfície	4
1.3.1	Espectroscopia Eletrônica	5
1.3.2	Ressonância Paramagnética de Elétrons	7
2	Objetivos	11
3	Parte Experimental	13
3.1	Reagentes Empregados e sua Purificação	13
3.2	Preparação da Sílica Gel Funcionalizada	14
3.2.1	Síntese do Cloreto de 3-[1-ônio-4-azabicyclo(2.2.2)octano]propiltrimetoxissilano	14
3.2.2	Ativação da Sílica Gel	15
3.2.3	Modificação da Superfície	15
3.3	Caracterização da Sílica Gel Organofuncionalizada	16
3.3.1	Determinação do Grau de Funcionalização	16
3.3.2	Espectro Vibracional	17
3.3.3	Medidas de Área Superficial Específica	17
3.4	Adsorção de Espécies Aniônicas Complexas em Superfície de Sílica Gel Modificada	17
3.5	Isotermas de Adsorção para o Perclorato de Cobre em Superfície de <i>DABCl</i>	18
3.6	Preparação do Perclorato de 3-[1-ônio-4-azabicyclo(2.2.2)octano-propil Sílica Gel (<i>DABClO₄</i>)	20
3.6.1	Isoterma de Troca do Íon Cloreto com o Íon Perclorato sobre a Superfície de <i>DABCl</i>	20
3.6.2	Preparação da Superfície	20
3.7	Isoterma de Adsorção de MCl_2 ($M = Co, Cu$) em Superfície de <i>DABClO₄</i>	21
3.8	Determinação de Invasão de Espécies Neutras no Processo de Adsorção	21
3.9	Reações com Espécies Adsorvidas na Superfície de Sílica Gel Funcionalizada	21
3.10	Análise Termogravimétrica	22
3.11	Espectros Eletrônicos	22
3.12	Ressonância Paramagnética de Elétrons (RPE)	22
4	Resultados e Discussão	24
4.1	Síntese do Cloreto de 3-[1-ônio-4-azabicyclo(2.2.2)octano]propil Sílica Gel (<i>DABCl</i>)	24
4.2	Caracterização dos Produtos	26
4.3	Medidas de Adsorção para os Cloretos Metálicos	29
4.4	Invasão da Superfície por Espécies Neutras	36

4.5	Isotermas de Adsorção dos Cloretos de Cobre e Cobalto sobre a Superfície de $DABClO_4$	38
4.6	Isoterma de Adsorção para o $Cu(ClO_4)_2$ sobre a Superfície de $DABCl$	42
4.7	Adição de Ligantes a Espécies Complexas de $Cu(II)$, $Co(II)$ e $Ni(II)$ Adsorvidas	46
4.8	Espectros Eletrônicos	48
4.8.1	Espectros Eletrônicos para Íons $Cu(II)$ Adsorvidos	48
4.8.2	Espectros Eletrônicos para Íons $Co(II)$ Adsorvidos	58
4.8.3	Espectros Eletrônicos para Íons $Ni(II)$ Adsorvidos	63
4.9	Análise Termogravimétrica	66
4.10	Ressonância Paramagnética de Elétrons	68
4.10.1	RPE para os Íons $Cu(II)$ Adsorvidos em Superfície de $DABCl$ e $DABClO_4$	71
4.10.2	Espectros de RPE para os Amim Complexos de $Cu(II)$ Adsorvidos . .	76
5	Conclusões	81
	Referências	87
	Apêndice A	91
	Apêndice B	97

1 Introdução

1.1 Adsorção

A adsorção de íons metálicos em solução sempre foi objeto de estudo durante muito tempo. O processo de adsorção pode ser definido como a concentração de uma espécie na interface de duas fases imiscíveis.

No processo de adsorção, a força entre as ligações envolvidas entre o adsorvente e o adsorbato caracterizam o tipo de processo ocorrido. Podem ser descritos dois tipos de adsorções, a física e a química. Em uma adsorção física, o adsorbato é adsorvido sem que haja mudanças em sua estrutura química, ou seja, não ocorre a formação nem o rompimento de ligações químicas. Já numa adsorção química o adsorbato sofre mudanças no seu ambiente químico, ocorrendo a formação de ligações químicas entre o adsorbato e o adsorvente [1].

A adsorção química de uma substância em solução por um adsorvente (sólido) não é um processo simples, pois várias interações estão envolvidas no processo de adsorção. Interações entre o adsorbato e a superfície do adsorvente; entre as moléculas do solvente e a superfície do adsorvente; entre o adsorbato e as moléculas do solvente e o tipo dos sítios de adsorção, devem ser consideradas [2,3].

Vários estudos com diversos adsorventes têm sido realizados na tentativa de um maior conhecimento do processo de adsorção. As matrizes poliméricas orgânicas têm sido largamente aplicadas neste campo, bem como também as zeólitas, no entanto esses adsorventes apresentam algumas desvantagens quanto à sua utilização, principalmente com relação à

estabilidade térmica e alteração do pH [4,5,6,7].

Para que ocorra a adsorção, torna-se necessário, na maioria dos casos, que o adsorbato difunda através do meio até o sítio de adsorção. Este fato pode limitar a adsorção de certos íons metálicos.

A seletividade de um adsorvente frente a diversos íons metálicos é um fator importante no processo de adsorção. A seletividade pode ser vista como a preferência do adsorvente por determinados íons ou espécies em solução, podendo ser aplicada na separação de diferentes espécies em solução.

O processo de adsorção pode ser expresso por diversos parâmetros, tais como, a quantidade de adsorbato por unidade de massa do adsorvente; concentração do adsorbato em solução após o equilíbrio e o coeficiente de distribuição do adsorbato entre a solução e a superfície do adsorvente.

Como o processo de adsorção é um equilíbrio entre as duas fases em contato, este equilíbrio, regido por uma constante, pode ser afetado pela temperatura, salvo algumas exceções, principalmente quando o equilíbrio é atingido rapidamente.

Podemos então expressar o processo de adsorção através das isotermas de adsorção. As isotermas de adsorção podem se apresentar de diversas formas, como uma função do tipo de processo ocorrido, ou seja, formação ou não de monocamada [1].

Quando o sistema adsorbato-adsorvente comporta-se como a adsorção em monocamada, o processo de adsorção pode ser descrito pela isoterma do tipo Langmuir, como apresentado na figura 1.

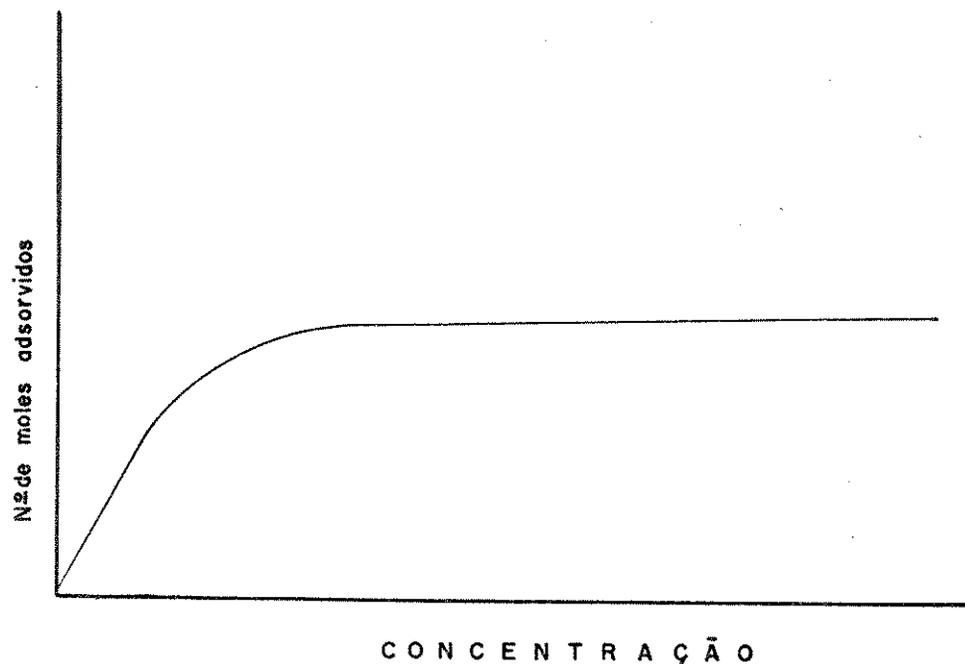


Figura 1: Isoterma de adsorção

Essas isotermas podem fornecer informações importantes sobre o processo de adsorção. Para uma adsorção em monocamada na região diluída, ou seja, onde a concentração do adsorbato no equilíbrio é pequena, a adsorção é praticamente proporcional à concentração. À medida que a concentração do adsorbato aumenta, sua concentração na superfície do adsorvente tende para um valor constante. Neste ponto diz-se que houve a saturação dos sítios de adsorção.

1.2 Sílica Gel Funcionalizada como Adsorvente para Íons Metálicos

Em diversos trabalhos publicados anteriormente, foram feitas considerações a respeito da superfície da sílica gel e os processos de funcionalização desta superfície [8,9]. A superfície de

sílica gel pode ser modificada por dois processos distintos: a inorganofuncionalização, onde o agente modificador é um óxido metálico, e a organofuncionalização, onde o grupo ancorado à superfície é um grupamento orgânico [9,10].

Tem-se tornado evidente a larga aplicação para estes tipos de materiais, uma delas a adsorção de íons metálicos em solução. Vários trabalhos podem ser citados com relação à adsorção de íons metálicos em diversos meios, e a relação entre o íon metálico e a superfície como função das interações com o solvente [11,12,13,14].

A polaridade do solvente é importante neste processo, pois a capacidade solvatante do mesmo pode determinar a acessibilidade aos sítios de adsorção que, no caso da sílica gel organofuncionalizada, é um grupo ligante ancorado à superfície.

Para íons de metais de transição, a capacidade coordenante do grupo funcional ancorado tem importância no processo de adsorção, pois, esses íons são adsorvidos via formação de ligações coordenadas e a capacidade doadora do ligante ancorado, em relação à capacidade doadora do solvente, pode determinar o aumento da adsorção desses íons.

1.3 Caracterização de Superfície

A superfície da sílica gel pura possui características geométricas que podem ser analisadas através de diversos parâmetros, como, por exemplo, área superficial específica, diâmetro médio dos poros, dentre outros. Quando a sílica gel é submetida a um tratamento químico e sua superfície é modificada esses parâmetros são alterados [15,16].

O processo de adsorção de espécies metálicas sobre superfícies tem sido bem es-

tudado sob o ponto de vista analítico. Entretanto, conhece-se pouco a respeito do comportamento das espécies ou da forma como essas espécies metálicas encontram-se ligadas a superfície [17,18].

Métodos como a espectroscopia vibracional na região infravermelho podem identificar as vibrações das ligações dos ligantes na superfície. Quando se tem na superfície íons de metais de transição adsorvidos a aplicação desta técnica torna-se limitada, pois a região do espectro típica para as vibrações metal-ligante não é claramente observada.

Outros métodos, entretanto, encontram larga aplicação para a elucidação estrutural de compostos de coordenação suportados na superfície de sílica gel modificada. Dentre estes podemos citar a espectroscopia eletrônica na região visível-UV [19,20], ressonância paramagnética de elétrons [18,21,22], espectroscopia Raman [23], espectroscopia fotoacústica [24], dentre outras.

1.3.1 Espectroscopia Eletrônica

A espectroscopia eletrônica tem-se tornado um método de determinação estrutural altamente eficaz, principalmente na análise estrutural de espécies complexas de íon de metais de transição.

Um íon metálico, com orbitais d degenerados sob o efeito de um campo cristalino, perde a degenerescência pelo desdobramento desses orbitais. A espectroscopia eletrônica fornece informações a respeito das transições eletrônicas entre os níveis de energia do íon, de seu estado fundamental para estados excitados.

O espectro eletrônico pode ser convenientemente medido na faixa de 2500–200 nm .

Nesta faixa do espectro podem ser observadas quatro tipos de transições:

- Transições $d - d$
- Transições por transferência de carga
- Transições nos ligantes
- Vibrações de combinação dos ligantes na região do infravermelho próximo[25]

O espectro depende, portanto, da estereoquímica do composto mas, para uma dada estereoquímica, pode variar com o valor de estabilização do campo cristalino e com o grau de distorção ao qual a estereoquímica do composto está sujeita.

A transmissão de luz plano polarizada, através de um monocristal com faces orientadas, resulta em informações detalhadas a respeito da transição $d - d$ de compostos de coordenação. De um composto policristalino ou pó, entretanto, resulta um espectro difuso e, conseqüentemente, a atribuição das transições ocorridas torna-se incerta [26].

Alguns modelos são úteis na aplicação da espectroscopia eletrônica para a determinação do campo ligante de íons de metais de transição. As transições eletrônicas são controladas pelas regras de seleção.

Para o íon $Cu(II)$ as transições $d - d$ são de origem predominantemente de dipolo elétrico e são controladas pela multiplicidade de spin e pela regra de Laporte.

Moléculas que possuem altas simetrias podem sofrer o efeito de distorção de Jahn-Teller. A distorção de Jahn-Teller quebra a degenerescência, levando a molécula a assumir simetrias mais baixas [27].

Assim, a combinação desta técnica com técnicas complementares pode levar à determinação precisa do envolvimento do ligante, ao qual o íon complexo está submetido.

1.3.2 Ressonância Paramagnética de Elétrons

A ressonância paramagnética de elétrons (RPE) é o fenômeno de absorção de energia dos elétrons desemparelhados de um átomo, molécula ou íon quando os mesmos encontram-se sujeitos ao efeito de um campo magnético [25].

Em um campo magnético aplicado \mathbf{H} , o momento magnético $\mu_s = -2,0023\beta_e S$ ($\beta_e =$ magneton de Bohr), devido ao momento angular de spin (S), se orientará paralela ou antiparalelamente ao campo magnético aplicado.

A diferença de energia entre os dois estados dada pela Hamiltoniana $\mathcal{H} = -\mu_s \mathbf{H}$ é $\Delta E = 2,0023\beta_e H_z$ para um único elétron ($m_s = \pm 1/2$), considerando a direção do campo como a do eixo z . A transição entre os dois estados m_s se dará quando a ΔE for fornecida ao sistema.

A energia ΔE normalmente é fornecida ao sistema através da exposição a um campo de microondas de frequência fixa, perpendicular ao campo magnético. Quando a transição ocorre, o sistema absorve energia do campo de microondas e esta absorção pode ser detectada em experimentos de ressonância paramagnética de elétrons [28].

Para a configuração d^9 do íon $Cu(II)$ existe também uma interação entre o campo e o momento magnético $\mu_l = -\beta_e L$, devido ao momento angular orbital dos elétrons. A interação total, assumindo o acoplamento Russel-Saunders, é dada pela Hamiltoniana:

$$\mathcal{H} = -H(\mu_l + \mu_s) = \beta_e H(L + 2,0023 S)$$

Quando um íon encontra-se sujeito ao efeito de grupos ligantes surgem outras interações. A degenerescência dos orbitais é removida pelo efeito do campo cristalino, mas a degenerescência de spin permanece e só é perdida em um campo magnético. O desdobramento Zeeman do estado fundamental pode ser observado em experiência de RPE [25].

O momento angular orbital desaparece para o estado fundamental de muitos complexos de $Cu(II)$, mas o acoplamento spin-órbita mistura-se a algumas contribuições dos estados excitados. A extensão desta mistura pode ser expressa pelo multiplete de Landé, fator de desdobramento g na equação de energia:

$$\Delta E = \hbar\nu = g\beta_e H$$

Hamiltoniana de Spin

A Hamiltoniana de spin contém somente os vetores de spin. Para complexos de $Cu(II)$ pode ser escrito:

$$\mathcal{H} = g\beta_e SH + ASI$$

para um campo cristalino de simetria cúbica (isotrópica). O termo g contém interações spin-órbita (λLS) e interações eletrônicas de Zeeman. O segundo termo descreve a interação entre o spin eletrônico e o spin nuclear, que desdobra no sinal de RPE dentro das componentes hiperfinas.

Para campos cristalinos com simetria axial (z), a equação torna-se:

$$\mathcal{H} = g_{\parallel} \beta_e H_z S_z + g_{\perp} \beta_e (H_x S_x + H_y S_y) + A_{\parallel} S_z I_z + A_{\perp} (S_x I_x + S_y I_y)$$

onde $g_x = g_y = g_{\perp}$ e $g_z = g_{\parallel}$.

Para campos cristalinos sem simetria axial:

$$\mathcal{H} = \beta_e (g_x H_x S_x + g_y H_y S_y + g_z H_z S_z) + A_x S_x H_x + A_y S_y H_y + A_z S_z H_z$$

onde g_x , g_y e g_z são as componentes principais do tensor g ao longo dos eixos principais correspondentes às direções dos tensores g e A .

Interação Hiperfina

A interação hiperfina está associada à interação do elétron desemparelhado com o momento magnético dos núcleos vizinhos. Pode ser de dois tipos: interação dipolar ou anisotrópica e interação de contato ou de Fermi.

- Interação dipolar

É a interação entre dois dipolos separados por uma distância e se refere a estados quânticos não s . Pode ser descrita como um tensor de segunda ordem.

- Interação de contato

Este tipo de interação surge da probabilidade de se encontrar o elétron na posição do núcleo. É uma interação isotrópica e se refere a estados quânticos s .

Interação de Spins Eletrônicos

Quando os centros paramagnéticos de uma amostra estão muito próximos, há um aumento da probabilidade de interações entre os spins eletrônicos. Estes tipos de interações se refletem nos experimentos de RPE num alargamento das linhas de absorção. Podem ser de dois tipos: interação dipolar eletrônica e interação de troca eletrônica.

Os fatores que determinam o tipo de espectro de RPE observado são:

- natureza do estado fundamental
- simetria do campo ligante
- orientação dos eixos moleculares

Espectros de Pó

Em uma amostra policristalina a distribuição do complexo paramagnético é aleatória, todas as orientações dos tensores g e A são possíveis. Como para cada orientação a posição de ressonância é dada pelo fator g e desdobramento A , o espectro de pó é a soma de todos os espectros observados.

2 Objetivos

O estudo da modificação de superfícies tem despertado um grande interesse ultimamente, devido à larga aplicação encontrada nesses materiais. Dentre essas aplicações podemos aqui citar a pré-concentração de íons metálicos [74], adsorção de íons metálicos de solventes não aquosos [75], separação de aminas alifáticas por HPLC [76] e catalisadores [77], dentre outras.

Devido à alta seletividade e estabilidade desses materiais, muitos estudos têm sido realizados no sentido de um conhecimento mais elaborado a respeito do comportamento dos mesmos. Nesse sentido, vários grupos organofuncionais têm sido ancorados à superfície de sílica gel, entretanto, grupos funcionais que possam atuar tanto como um trocador iônico como um adsorvente têm sido pouco estudados.

A dispersão e a coordenação de espécies metálicas sobre catalisadores suportados são condições importantes para a determinação da seletividade e eficiência do catalisador [78]. Entretanto, espécies metálicas quando adsorvidas podem assumir diversas simetrias, podendo ser ou não ativas cataliticamente. Assim, o estudo do comportamento de espécies metálicas quanto à coordenação sobre uma superfície torna-se relativamente importante.

A diamina terciária, 1,4-diazabicyclo(2.2.2)octano, tem demonstrado uma capacidade coordenante adequada, mesmo quando ocorre a formação de um ou dois nitrogênios quaternários [48]. Alguns estudos foram realizados considerando-se a capacidade coordenante da diamina com a determinação da simetria da espécies metálicas [48,49].

Este trabalho tem como objetivo, primeiramente, preparar e estudar as proprieda-

des de adsorção de íons metálicos da sílica gel modificada com 1,4-diazabicyclo(2.2.2)octano.

A diamina terciária, como descrito anteriormente [17], forma com a superfície um ligante que possui um nitrogênio quaternário, mas ainda possuindo um nitrogênio com um par de elétrons livre, podendo então coordenar-se a espécies metálicas. Já que a diamina possui essa propriedade, torna-se interessante investigar como a imobilização do ligante afeta a simetria das espécies metálicas. Foi, então, objetivo deste trabalho, determinar as possíveis simetrias dos cloretos metálicos adsorvidos sobre a superfície modificada.

Levando em conta que espécies metálicas podem ter os seus ligantes substituídos na sua esfera de coordenação, achamos importante verificar o efeito da adição de ligante nitrogenado sobre espécies metálicas adsorvidas e observar o efeito do novo ligante sobre a estabilidade e sobre a simetria das espécies complexas adsorvidas.

3 Parte Experimental

3.1 Reagentes Empregados e sua Purificação

- Tolueno (MERCK)

O reagente grau PA foi tratado com cloreto de cálcio anidro, a seguir foi decantado e seco com fitas de sódio metálico, para finalmente ser destilado.

- Álcool etílico (MERCK)

O reagente grau PA foi tratado com óxido de cálcio, previamente calcinado à 1173 K, deixando-se a mistura sob refluxo durante 24 horas. O etanol foi separado por destilação.

Após esse tratamento, o etanol destilado foi, no momento de seu uso, seco com fita de magnésio e iodo, obtendo-se assim o etanol super-seco.

- Éter etílico (MERCK)

O éter etílico foi seco com cloreto de cálcio e destilado. Adicionou-se sódio metálico em fitas e deixou-se em repouso. Quando a formação de hidrogênio terminou na superfície do sódio metálico, o éter foi decantado.

- 1,4-Diazabicyclo(2.2.2)octano

O 1,4-diazabicyclo(2.2.2)octano (DABCO) foi sublimado a vácuo. Após a sublimação, o reagente foi recristalizado em acetona seca e o sólido foi guardado em dessecador com ácido sulfúrico concentrado, sob vácuo, por 24 horas. Os cristais brancos, em forma de agulhas, foram ressublimados e o reagente puro estocado sob atmosfera de nitrogênio.

- Cloretos de $Co(II)$, $Cu(II)$, $Ni(II)$, $Zn(II)$, $Cd(II)$ e $Hg(II)$

Os cloretos dos metais de transição foram utilizados na forma anidra, visto que a formação de espécies aniônicas complexas dos cloretos destes íons metálicos somente ocorre em meio anidro. Para tanto, todos os sais hidratados foram secos sob vácuo à 423 K, durante 8 horas. A manipulação destes sais foi realizada em atmosfera inerte.

3.2 Preparação da Sílica Gel Funcionalizada

A síntese do material organofuncionalizado pode ser realizada por dois caminhos de reação. Pode-se primeiramente imobilizar o 3-cloropropiltrimetoxissilano à superfície, ancorando-se em seguida o ligante desejado. Pode-se também preparar primeiramente o organossilano, contendo o ligante em questão, para posterior reação com a superfície.

Na síntese do cloreto de 3-[1-ônio-4-azabicyclo(2.2.2)octano]propil sílica gel (*DABCI*), a reação envolveu duas etapas:

3.2.1 Síntese do Cloreto de 3-[1-ônio-4-azabicyclo(2.2.2)octano]propiltrimetoxissilano

Reagiu-se 15 g de 1,4-diazabicyclo(2.2.2)octano (122 mmol) com 25 ml de 3-cloropropiltrimetoxissilano (135 mmol), usando-se acetona como solvente, sob atmosfera de nitrogênio e refluxo durante 4 horas.

Terminada a reação, a mistura foi levada à linha de vácuo para a eliminação do solvente. O sólido branco obtido foi aquecido à 423 K, para sublimar o DABCO e o

organossilano em excesso. O produto obtido é sensível à umidade, sendo portanto estocado sob atmosfera inerte.

O produto obtido demonstrou ser insolúvel em tetracloreto de carbono, pouco solúvel em clorofórmio e solúvel em acetona e etanol. Foram feitas análises de infravermelho e ressonância magnética nuclear de prótons.

3.2.2 Ativação da Sílica Gel

Como a reação entre agente modificador com a superfície da sílica gel envolve a reação dos grupos silanóis, torna-se necessário a ativação da sílica gel, pela remoção de moléculas de água adsorvidas na superfície.

Estas moléculas podem estar ligadas aos grupos hidroxilas por pontes de hidrogênio ou por ligações coordenadas [29]. Para a ativação aqueceu-se 50 g de sílica gel (Sílica gel 100, MERCK, 0,063-0,200 mm, área superficial específica $242 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) a uma temperatura de 423 K durante 4 horas em linha de vácuo [30,31].

3.2.3 Modificação da Superfície

O cloreto de 3-[1-ônio-4-azabicyclo(2.2.2)octano]propiltrimetoxissilano foi imobilizado sobre a superfície de sílica gel, reagindo-se 50 g de sílica gel previamente ativada, com 20 g do agente modificador. Um excesso de 50% do reagente foi utilizado para garantir uma reação com o máximo de rendimento com os grupos silanóis na superfície. Como meio reacional utilizou-se uma mistura de solvente, etanol e tolueno, em quantidade mínima do primeiro o suficiente

para a solubilização do agente modificador.

Reagiu-se a mistura durante 48 horas, sob atmosfera de nitrogênio, à uma temperatura de 373 *K*. O produto foi filtrado em placa porosa, lavado com tolueno, etanol, solução de ácido clorídrico 0,1 *M*, água bidestilada e etanol. O material foi lavado num extrator sohxlet durante 24 horas com etanol seco e posteriormente filtrado e lavado com éter etílico. A sílica gel organofuncionalizada foi seca em linha de vácuo a uma temperatura de 353 *K* por aproximadamente 4 horas.

3.3 Caracterização da Sílica Gel Organofuncionalizada

3.3.1 Determinação do Grau de Funcionalização

A quantidade de grupos funcionais ligados à superfície da sílica gel foi determinada através do cloro ionizado e da análise de nitrogênio.

Análise do Cloro Ionizado

Para a determinação do cloro ionizado, colocou-se 0,1 *g* do cloreto de 3-[1-ônio-4-azabicyclo(2.2.2)-octano]propil sílica gel (*DABCI*) em contato com 20 *ml* de ácido nítrico 0,1 *M*, sob agitação durante 30 minutos. A mistura foi filtrada e o sólido lavado diversas vezes com água bidestilada, para garantir a completa remoção dos íons cloreto. No filtrado determinou-se o íon cloreto potenciométricamente, utilizando-se nitrato de prata de concentração conhecida (0,01 *M*) como titularite. Foram feitas 3 a 4 determinações.

Análise de Nitrogênio

A determinação de nitrogênio foi feita pelo método Kjeldhal [32]. Amostras de 0,1 g de *DABCI* foram digeridas com ácido sulfúrico concentrado por horas. À mistura resultante foi adicionado hidróxido de sódio concentrado e o nitrogênio, sob forma de amoníaco, foi determinado por titulação ácido-base, usando-se ácido clorídrico de concentração conhecida.

3.3.2 Espectro Vibracional

Os espectros de absorção, na região do infra-vermelho, do material funcionalizado foram obtidos na região de 4000 a 1200 cm^{-1} usando-se discos auto-suportados de sílica funcionalizada possuindo 8-10 $mg.cm^{-2}$, utilizando-se um espectrofotômetro SPECORD M80. Estes espectros foram comparados com os espectros obtidos para o agente modificador, o 3-cloropropiltrimetoxissilano e 1,4-diazabicyclo(2.2.2)octano.

3.3.3 Medidas de Área Superficial Específica

O método utilizado para a determinação da área superficial específica foi o método Brunauer, Emmett e Teller, que determina a área pelo volume de nitrogênio adsorvido a diversas pressões na temperatura do nitrogênio líquido [33], em um equipamento CG 2000.

3.4 Adsorção de Espécies Aniônicas Complexas em Superfície de Sílica Gel Modificada

Preparou-se soluções estoque dos cloretos metálicos na forma anidra com concentrações em torno de $5 \times 10^{-3} M$. O solvente utilizado foi o etanol absoluto. Essas soluções foram

padronizadas segundo métodos analíticos descritos na literatura.

As medidas de adsorção foram efetuadas em banho termostaticado à $298 \pm 0,2$ K. Amostras de 200 mg do material funcionalizado foram colocadas em soluções contendo várias quantidades do cloreto metálico, com concentrações variando na faixa de 5×10^{-4} a 5×10^{-3} M. A suspensão foi agitada, sem atrito mecânico, (figura 2) durante 3 horas. O tempo de agitação, determinado em trabalho anterior [17], foi de 3 horas (tempo suficiente para que o sistema atinja o equilíbrio). A solução sobrenadante foi separada por decantação e a concentração do íon metálico em solução foi determinada por titulação complexométrica, utilizando-se EDTA de concentração conhecida 0,01 M [34,35].

3.5 Isotermas de Adsorção para o Perclorato de Cobre em Superfície de *DABCl*

A preparação do $Cu(ClO_4)_2$ anidro foi feita pela dissolução do sal hidratado em álcool etílico super-seco e posterior eliminação do solvente em linha de vácuo. O sólido foi redissolvido no mesmo solvente e novamente eliminado em linha de vácuo. Repetiu-se esse procedimento por 6 vezes e o sólido foi então dissolvido em balão volumétrico e a concentração dos íons $Cu(II)$ determinada.

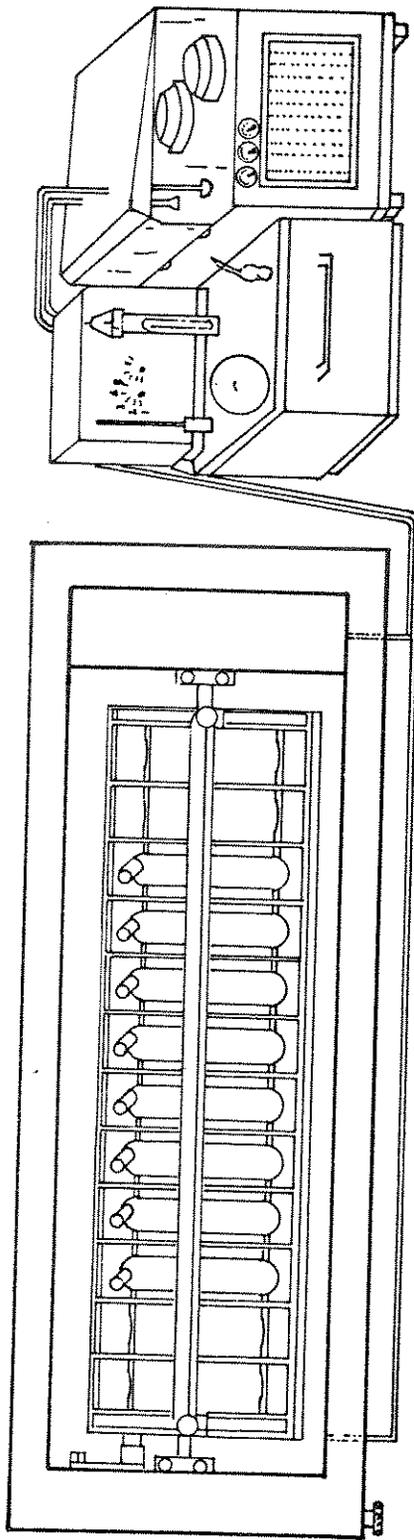


Figura 2: Sistema de agitação mecânica com banho termostatzado

Amostras de 100 mg do material funcionalizado foram postas em contato com soluções contendo várias concentrações de perclorato de cobre. Partiu-se de uma solução estoque de concentração $5 \times 10^{-3} M$ e a suspensão foi agitada durante 3 horas em banho termostaticado, como descrito anteriormente. Na solução sobrenadante analisou-se a quantidade de íon metálico não adsorvido.

3.6 Preparação do Perclorato de 3-[1-ônio-4-azabicyclo(2.2.2)octano-propil Sílica Gel (*DABClO₄*)

3.6.1 Isoterma de Troca do Íon Cloreto com o Íon Perclorato sobre a Superfície de *DABCl*

Para a preparação da superfície contendo íons perclorato, estudou-se a isoterma de troca entre os íons cloretos da superfície e os íons perclorato em solução.

Como descrito no item 3.4, efetuou-se a troca dos íons cloreto da superfície. Utilizou-se 100 mg de *DABCl* e soluções aquosas de perclorato de sódio com concentrações na faixa de 5×10^{-4} a $5 \times 10^{-3} M$.

Determinou-se na solução sobrenadante, a quantidade de íons cloreto que foi trocada por íons perclorato, através de titulação potenciométrica com *AgNO₃* 0,01 M.

3.6.2 Preparação da Superfície

À 600 mg de *DABCl* adicionou-se 50 ml de uma solução aquosa de perclorato de sódio com concentração $5 \times 10^{-3} M$. Agitou-se a suspensão durante 3 horas, decantando-se a solução sobrenadante para posterior análise. O sólido foi lavado diversas vezes com água bidestilada

e com etanol seco. O produto, $DABClO_4$, foi seco em linha de vácuo.

3.7 Isoterma de Adsorção de MCl_2 ($M = Co, Cu$) em Superfície de $DABClO_4$

Construiu-se a isoterma agitando-se 100 mg de $DABClO_4$ com solução etanólica de MCl_2 por 3 horas à 298 K. A solução sobrenadante foi separada por decantação e a quantidade de metal analisada.

3.8 Determinação de Invasão de Espécies Neutras no Processo de Adsorção

Construiu-se as isotermas de adsorção como descrito anteriormente (ítem 3.4) para os íons metálicos, analisando-se a quantidade do íon metálico presente no sobrenadante. O material, contendo as espécies adsorvidas, foi então lavado com o solvente (etanol absoluto) repetidas vezes e posteriormente seco a vácuo. Amostras de cerca de 100 mg cada foram agitadas em banho termostaticado, durante 2 horas, com 50 ml de uma solução 0,1 M de ácido clorídrico. Analisou-se, após a eluição, a quantidade de íon metálico presente na superfície.

3.9 Reações com Espécies Adsorvidas na Superfície de Sílica Gel Funcionalizada

Efetuuou-se as reações das espécies complexas de $Cu(II)$, $Co(II)$ e $Ni(II)$ adsorvidas nas superfícies de $DABCl$ e $DABClO_4$ com amônia gasosa, conforme os procedimentos abaixo:

Sobre as amostras contendo espécies complexas adsorvidas de MCl_2 em $DABCl$ ou $DABClO_4$ (exceto para o níquel neste caso), fez-se passar um fluxo de amônia gasosa, usando-se etanol absoluto como solvente.

Após esse tratamento, as amostras foram secas a vácuo sem aquecimento e, depois das devidas análises, foram aquecidas a uma temperatura de 353 K. As amostras foram analisadas por espectroscopia eletrônica, na região visível-UV e as amostras contendo íons cobre foram também analisadas por ressonância paramagnética de elétrons.

3.10 Análise Termogravimétrica

Foi feita análise termogravimétrica (ATG) do *DABCl* para obter-se informações sobre a estabilidade térmica do grupo organofuncionalizado. Fez-se também a ATG das amostras contendo os cloretos metálicos amoniacaais na superfície de *DABCl* e *DABClO₄*. As amostras foram aquecidas em atmosfera de nitrogênio, a uma velocidade de 10 K min⁻¹ desde a temperatura ambiente até 973 K, em um equipamento Perkin-Elmer modelo TCS-2.

3.11 Espectros Eletrônicos

O registro do espectro eletrônico foi obtido fazendo-se uma suspensão do material em *CCl₄*. O solvente foi escolhido por possuir índice de refração próximo ao da sílica gel, o que minimiza o espalhamento de luz pelas partículas sólidas. Os espectros foram obtidos em cela de 1 mm de caminho óptico e registrados no espectrofotômetro Cary 2300 na região de 300-1500 nm.

3.12 Ressonância Paramagnética de Elétrons (RPE)

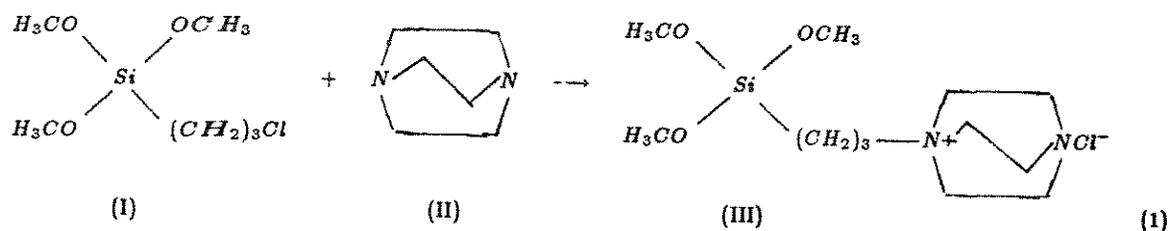
Para a determinação estrutural das espécies complexas de cobre(II), adsorvidas na superfície de *DABCl* e *DABClO₄*, foram feitas medidas de RPE. Preparou-se amostras contendo quantidades variáveis de cobre(II) adsorvido e mediu-se o espectro de absorção em banda X à

temperatura ambiente e à temperatura do nitrogênio líquido. Utilizou-se crômio(III) e óxido de magnésio como marcador, um campo magnético com varredura de 1000 *G* centrado em 2900 *G*, potência de microondas de 40 *mW* e modulação de frequência de 100 *kHz*, usando-se o equipamento Varian E-109.

4 Resultados e Discussão

4.1 Síntese do Cloreto de 3-[1-ônio-4-azabicyclo(2.2.2)octano]propil sílica gel (DABCl)

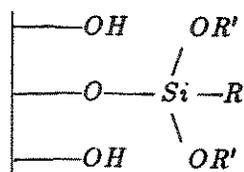
A síntese do *DABCl* consistiu de duas etapas. A primeira etapa da reação foi realizada em meio homogêneo, pela reação do 3-cloropropiltrimetoxissilano (I) com o 1,4-diazabicyclo(2.2.2)octano (II) em meio acetônico. A síntese do agente modificador (III) pode ser representada segundo a equação:



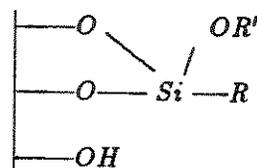
O produto desejado, uma diamina com um nitrogênio quaternário, é obtido quando a síntese é realizada em meio acetônico. Com a utilização deste solvente, a diminuição da polaridade do meio desfavorece a reação com o segundo nitrogênio da diamina. A carga positiva gerada também contribui para a diminuição da basicidade do outro nitrogênio por efeito indutivo [36]. Assim, obtém-se um produto onde um nitrogênio possui a carga positiva e o outro um par de elétrons isolado.

A reação ocorre rapidamente e o produto formado apresenta características totalmente diferentes dos reagentes de partida. Enquanto a diamina sublima à temperatura ambiente, o produto resiste ao aumento de temperatura mantendo-se inalterado. O produto é insolúvel em tetracloreto de carbono, apresenta baixa solubilidade em clorofórmio, mas é

descarta a possibilidade da formação de ligações como descrito na equação (2). Provavelmente ocorra todas as espécies aqui mencionadas.



(V)



(VI)

4.2 Caracterização dos Produtos

O composto (III) foi caracterizado por espectroscopia de i.v. na região de 4000 à 400 cm^{-1} , e através do espectro RMN ^1H , utilizando-se clorofórmio deuterado como solvente (figura 3).

O espectro de RMN ^1H não apresenta uma boa resolução devido à baixa solubilidade de (III) no solvente utilizado, mas observa-se 4 sinais de deslocamento químico.

O espectro i.v. assinala as freqüências características, tanto para o 1,4-diazabicyclo-(2.2.2)octano como para o 3-cloropropiltrimetoxissilano.

Após a segunda etapa da síntese, foram realizados ensaios para a caracterização do material funcionalizado por espectroscopia i.v.. É possível notar, comparando-se o espectro (B) com o espectro (A), na região de 4000 à 1200 cm^{-1} , que este apresenta as bandas de absorção características de (B) (figura 4).

O grau de funcionalização ou o número de sítios de adsorção do material funcionalizado, *DABCl*, foi determinado pela medida do cloro ionizado. Obteve-se uma capacidade

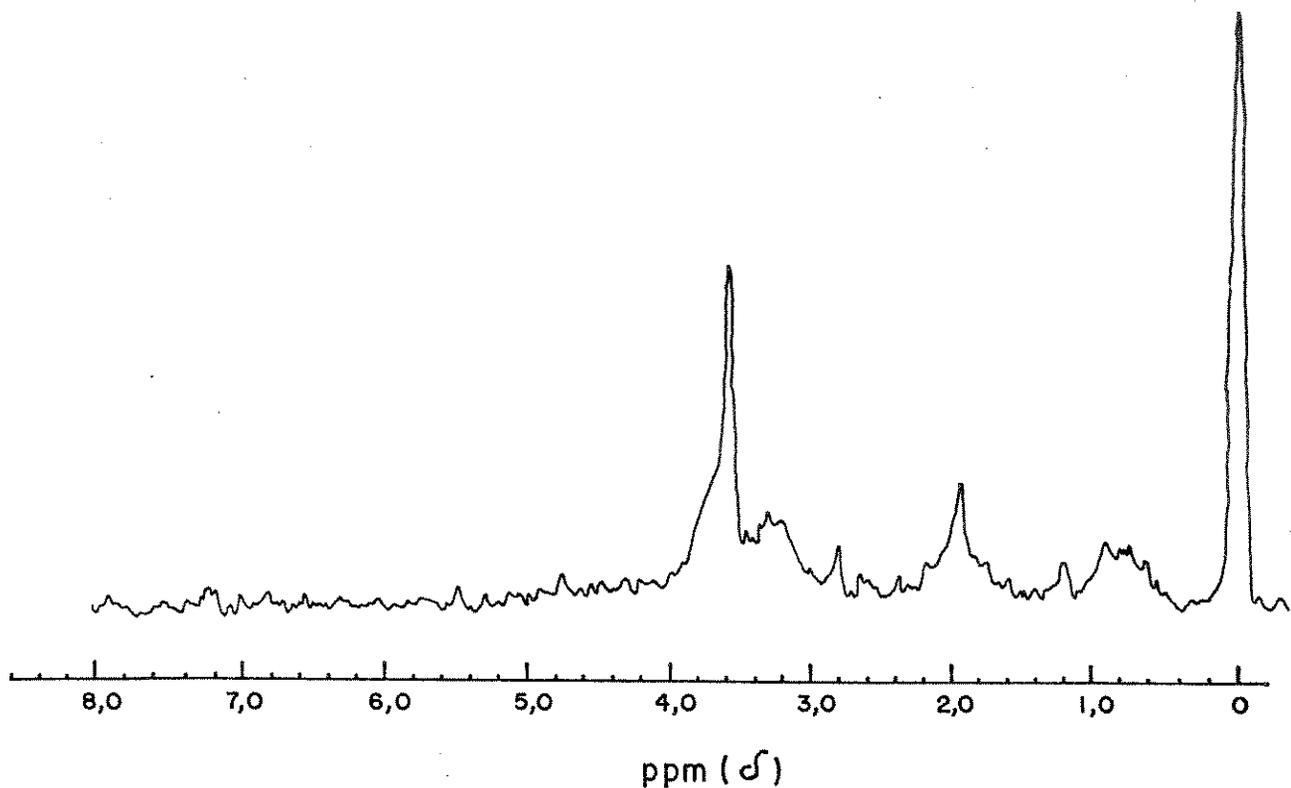


Figura 3: Espectro de RMN ^1H do agente modificador

máxima de troca de $0,35 \times 10^{-3} \text{mol g}^{-1}$. Este resultado é ratificado pelo resultado da análise de nitrogênio, onde obteve-se uma quantidade de nitrogênio de $0,68 \times 10^{-3} \text{mol g}^{-1}$.

Determinou-se a área superficial específica para o material funcionalizado obtendo-se um valor de $203 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Comparando-se este resultado, com a área superficial específica da sílica gel, antes da funcionalização, $242 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, observa-se que houve uma diminuição na área superficial específica, levando à conclusão que o número de grupos silanóis acessíveis na superfície diminuiu, pelo recobrimento dos poros na superfície. Com este valor de área superficial específica, calculou-se o espaçamento médio entre os grupos organofuncionais, pela

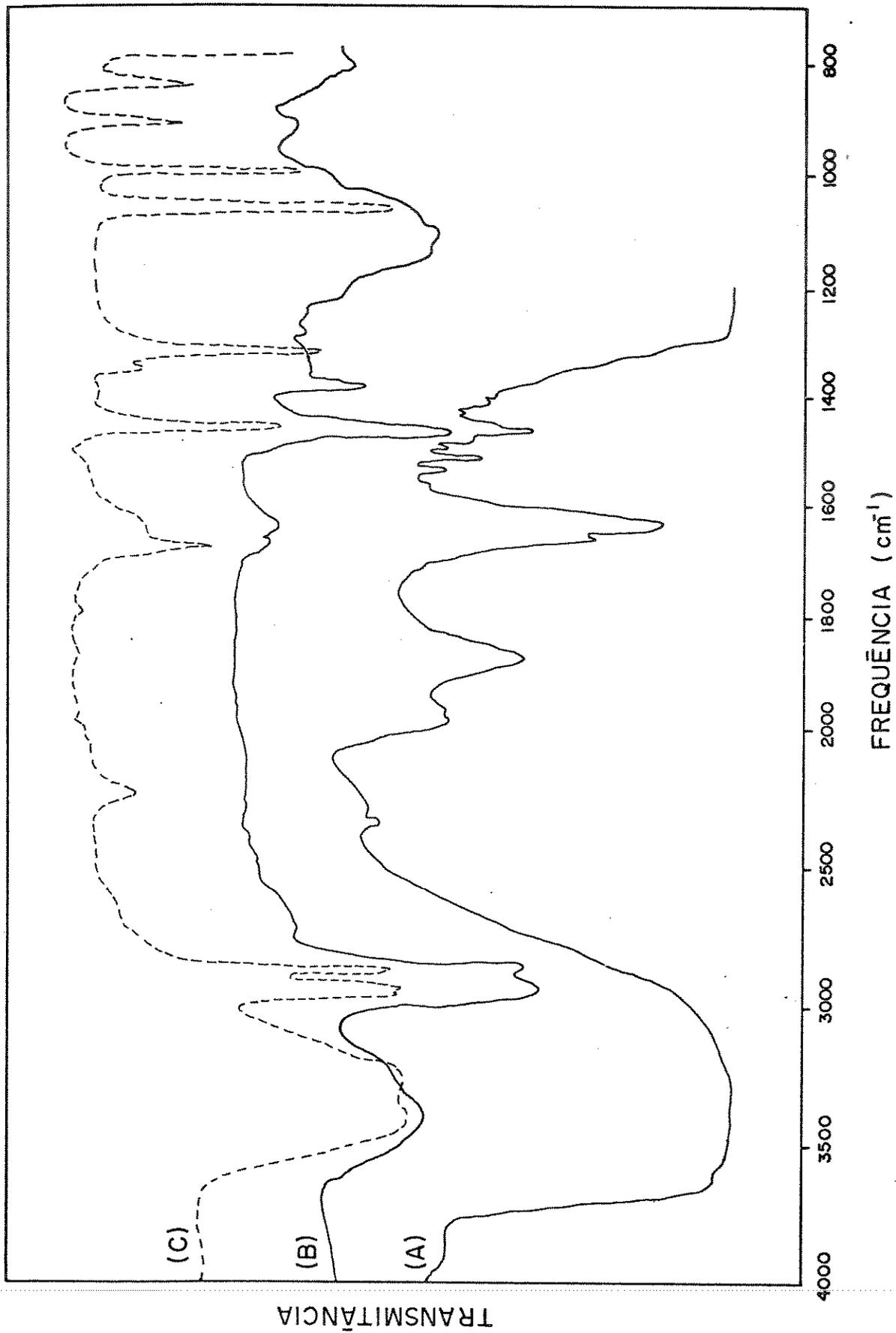


Figura 4: Espectros infravermelho (A) sílica funcionalizada; (B) agente modificador; (C) 1,4-diazabicyclo(2.2.2)octano

seguinte equação [43]:

$$D = \frac{N_o \times N}{S_{BET}} \quad (3)$$

onde, N_o = quantidade de *mol* do cátion 3-[1-ônio-4-azabicyclo(2.2.2)octano]propil ancorado em $molg^{-1}$

N = número de Avogadro

S_{BET} = área superficial específica em nm^2g^{-1} .

Conhecendo-se a densidade (D) superficial de moléculas, a área (S) ocupada por uma molécula do cátion ancorado será $S = 1/D$. Para estimar a distância média (l) entre as moléculas da diamina ancoradas à superfície de sílica gel delimita-se, arbitrariamente, um espaço quadrado sobre a superfície. Sendo a área (S) do quadrado dada por l^2 , a distância média (l) entre as moléculas será $l = \sqrt{S}$. A partir dessas informações encontrou-se um valor estimado para o espaçamento médio entre os grupos organofuncionais de 1 *nm*.

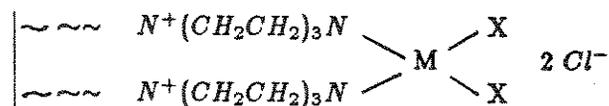
4.3 Medidas de Adsorção para os Cloretos Metálicos

A superfície do material funcionalizado contém grupos organofuncionais que possuem a propriedade de se comportar como adsorvente para íons metálicos e/ou como trocador iônico.

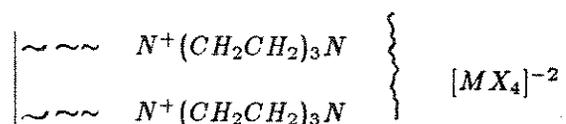
Em recente trabalho [17] estudou-se analiticamente o processo de adsorção de certos íons metálicos sobre a superfície de *DABCl*. A adsorção de íons metálicos sobre a superfície pode ocorrer via dois mecanismos:

- adsorção do íon metálico na superfície pela formação de uma ligação o íon metal e o par

de elétrons livre do nitrogênio na diamina.



- adsorção através de espécies aniônicas complexas, onde a interação do íon metálico com o ligante na superfície pode ser somente como par iônico.



Para entendermos melhor as isotermas de adsorção, dadas na figura 5, e os dados apresentados na tabela 1, podemos fazer as seguintes considerações:

A quantidade de íon metálico adsorvido pelo material pode ser definida como:

$$\frac{N_f}{w} = \frac{N_a - N_s}{w} \quad (4)$$

onde,

N_a - é o número de *mol* adicionado do íon metálico antes do equilíbrio

N_s - é o número de *mol* do íon metálico em solução após equilíbrio

w - é a massa do material funcionalizado

O valor de N_f expressa todas as espécies complexas formadas na superfície do material, ou seja:

$$N_f = \sum \{DAB_n^+ MCl_{z+n}^-\} n = 1, 2, \dots$$

z = carga do íon metálico

Com estes dados podemos calcular a coeficiente de distribuição das espécies complexas na superfície pela seguinte equação:

$$Kd = \frac{N_f}{C.w} \quad (5)$$

onde,

C é a concentração total do metal em solução após o equilíbrio, dada em $mol\,ml^{-1}$.

Podemos definir também a fração ocupada pelo íon metálico na superfície como:

$$\alpha = \frac{N_f}{N_o} \quad (6)$$

onde,

N_o é a quantidade de grupos organofuncionais ancorados na superfície.

Quando a concentração tende ao infinito o valor de N_f/w tende a um valor constante, onde temos o $N_{f_{max}}/w$, definido como a capacidade específica de adsorção. Então neste caso temos que a fração ocupada será:

$$\frac{N_{f_{max}}}{w} = \left[\frac{N_f}{w} \right]_{C \rightarrow \infty} \quad \alpha_{max} = \frac{N_{f_{max}}}{N_o}$$

A partir das considerações acima, espera-se que relação metal:ligante, para os mecanismos de adsorção citados, seja no máximo 1:1 e 1:2, respectivamente. Pelos dados obtidos das isotermas de adsorção, listados na tabela 1, poderíamos então supor que quase todos cloretos metálicos, com exceção do cloreto de níquel, estejam ancorados à superfície como a espécie complexa MCl_3^- , visto que a fração ocupada para os mesmos é aproximadamente igual a 1.

Os resultados dos experimentos de adsorção utilizados para a construção das isotermas de adsorção encontram-se listados no apêndice A. Os valores de Kd foram normalizados em concentração igual a $3 \times 10^{-3}M$.

Tabela 1: Dados obtidos através das isotermas de adsorção dos cloretos metálicos em meio etanólico

MCl_2	$N_{f_{max}}/w \times 10^3$ ($molg^{-1}$)	α_{max}	Kd (mlg^{-1})
$CoCl_2$	0,30	0,9	93
$CuCl_2$	0,59	1,7	201
$NiCl_2$	0,08	0,2	17
$ZnCl_2$	0,30	0,9	100
$CdCl_2$	0,51	1,5	138
$HgCl_2$	0,26	0,7	78

A adsorção de íons metálicos sobre a superfície não é governada somente pela capacidade coordenante do ligante imobilizado, mas também pela estabilidade das espécies complexas na superfície e em solução, já que as fases estão em equilíbrio. A formação de par iônico em solução e sua estabilidade relativa entre o solvente e a fase sólida contribui para uma maior ou menor adsorção do ion metálico sobre a superfície.

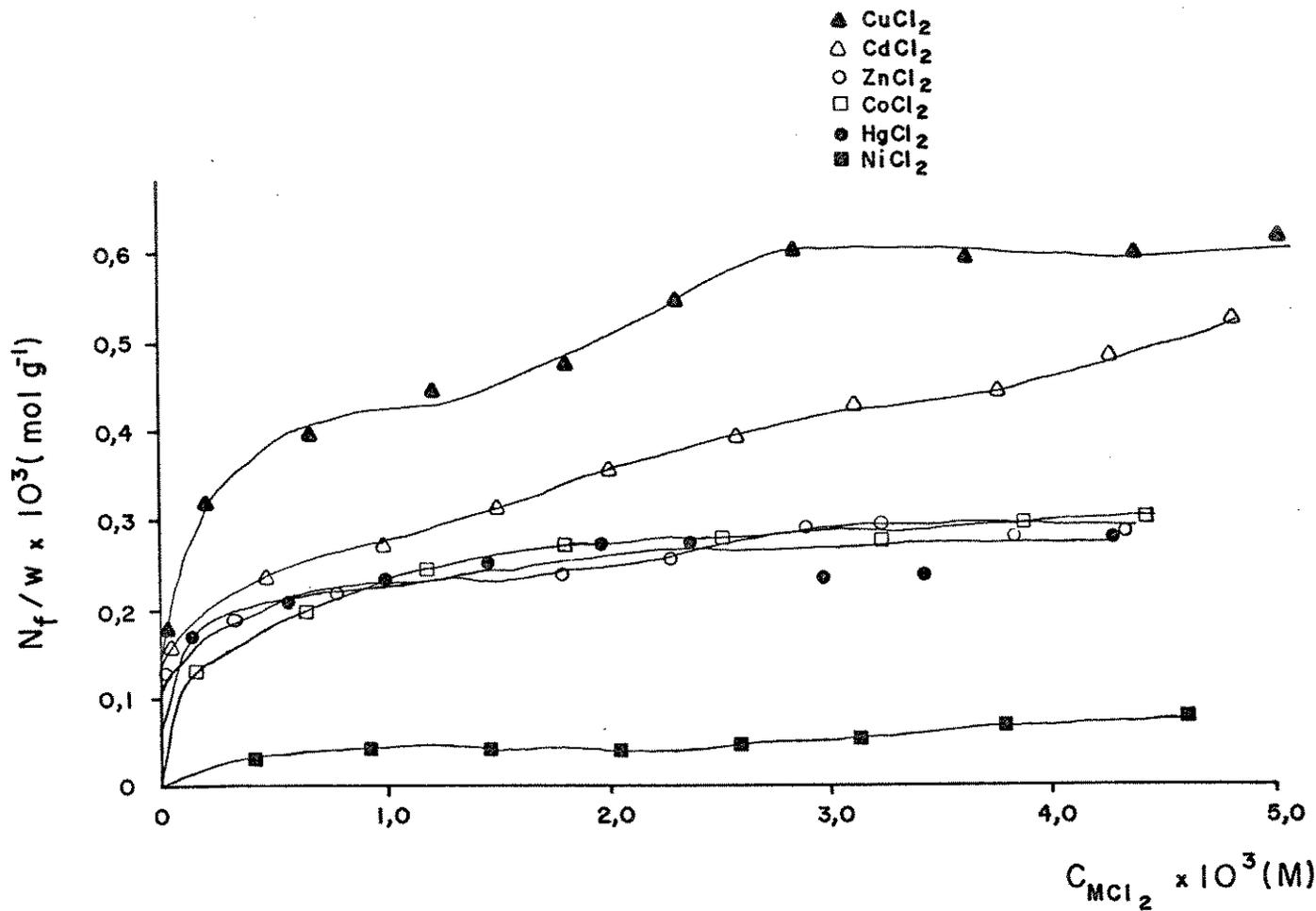
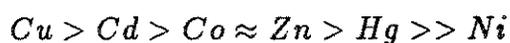


Figura 5: Isothermas de adsorção para MCl_2 sobre $DABCl$ em meio etanólico anidro

Assim, para cada íon metálico, temos, em determinado solvente, a capacidade específica de adsorção ($N_{f_{max}}/w$), característica para cada espécie como uma função das interações adsorbato-adsorvente e adsorbato-solução.

Podemos estabelecer a seguinte ordem de afinidade com os dados obtidos pela equação 4:



Analisando-se a ordem de estabilidade para a formação de complexos segundo a série de Irving-Williams [44], encontra-se aqui uma ordem um tanto diversa.

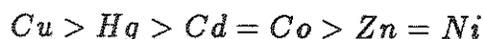
Como os fatores que determinam o processo de adsorção são vários, a simples análise a partir dos raios iônicos dos cátions, ou efeitos estéricos, não justifica a sequência encontrada. As espécies complexas em solução devem sofrer um rearranjo em sua esfera de coordenação pois, ao entrarem na fase sólida, devem se localizar em determinado sítio de adsorção com simetria própria e, sendo a fase sólida menos solvatada, perdem moléculas de solvente. A habilidade do íon metálico rearranjar sua esfera de coordenação e a força de interação com o solvente podem determinar a quantidade de íons metálicos adsorvidos. O íon $Cu(II)$ tem a habilidade de rearranjar sua esfera de coordenação com relativa facilidade [45], portanto, espera-se que este íon metálico seja adsorvido mais facilmente, o que se evidencia pela ordem de afinidade acima mencionada.

Estudos recentes demonstraram que a adsorção dos cloretos metálicos em meio etanólico, para sílica gel funcionalizada, é uma função do grupo funcional ancorado [9,46].

A ordem de afinidade para os cloretos metálicos, quando o íon piridínio é o grupo ancorado à superfície, é a seguinte [46]:



Quando o grupo funcional ancorado é uma diamina secundária (piperazina), esta ordem torna-se [9]:



No primeiro trabalho, existe somente a possibilidade de formação de espécies aniônicas complexas, presas à superfície por interações puramente eletrostáticas, enquanto que no segundo ocorre, principalmente, a formação de ligações coordenadas.

Ao analisarmos a ordem de afinidade para o *DABCl*, onde existe a possibilidade de formação dos dois tipos de espécies complexas, notamos que o mesmo não apresenta, rigorosamente, ordem de afinidade semelhante a nenhum dos trabalhos acima citados. Entretanto, com excessão ao íon *Hg(II)*, a ordem de afinidade aqui encontrada apresentou uma aproximação com relação à estabelecida para a adsorção desses íons com a diamina secundária ancorada.

Podemos, então, supor que a adsorção sobre *DABCl* processa-se por um mecanismo onde ocorra tanto a formação de espécies complexas adsorvidas por ligações coordenadas, como a formação de espécies aniônicas complexas.

A estrutura rígida do ligante ancorado à superfície e a diminuição da basicidade

do nitrogênio livre da diamina terciária contribuem então para as diferenças na ordem de afinidade estabelecidas, visto que as interações com o solvente podem ser desprezadas.

4.4 Invasão da Superfície por Espécies Neutras

Os valores de $N_{f,max}/w$ para os íons $Cu(II)$ e $Cd(II)$ excedem o valor de capacidade máxima de adsorção do material funcionalizado ($0,35 \text{ mmol g}^{-1}$). Verifica-se, então, que existem íons metálicos que estão presentes na superfície mas não estão quimicamente ligados ao ligante ancorado.

O procedimento realizado no item 3.8 da parte experimental demonstra que íons metálicos podem ser retirados do material apenas pela lavagem com o solvente. Esses íons metálicos podem ser considerados como espécies neutras fisicamente adsorvidas na superfície.

Podemos definir a invasão do material (I_m) como a diferença entre o número de mol fixo do íon metálico pela massa do material funcionalizado, determinado por diferença a partir do sobrenadante (N_f/w), e o número de mol fixo pela massa do material após a lavagem com o solvente e eluição do íon metálico ancorado à superfície (N_f''/w):

$$\frac{N_f}{w} = \frac{N_f''}{w} + I_m \quad (7)$$

Os valores para a capacidade específica de adsorção, antes e depois da eluição do íon metálico, encontram-se listados na tabela 2. Podemos observar que após a lavagem com o solvente os valores para a capacidade específica de adsorção situam-se abaixo do valor de capacidade máxima de adsorção do material. Pode-se então assumir que $N_{f,max}/w$ representa

a soma de todas as espécies adsorvidas ligadas ao grupo organofuncional, mais as espécies não ligadas.

$$N_f = \sum \{DAB_n^+ MCl_{z+n}^{n-}\} + \{MCl_z\}$$

$$I_m = \frac{\{MCl_z\}}{w}$$

onde $\{MCl_z\}$ é o n^o de mol de MCl_z na fase sólida.

Quando o valor de N_f/w ultrapassa o valor de capacidade máxima de adsorção (N_o/w), o fenômeno da invasão é facilmente observado, mas quando N_f/w mantém-se abaixo da capacidade de adsorção do material, não há garantias de que tenha ocorrido a invasão do material.

O processo de invasão ocorre também para os íons metálicos, onde o valor para a capacidade específica de adsorção não ultrapassa a capacidade máxima de adsorção, como podemos observar pela adsorção do cloreto de zinco. Entretanto, ocorre com pequena intensidade e podemos considerar que, para íons metálicos onde a adsorção não ultrapasse a capacidade máxima, este processo é desprezível.

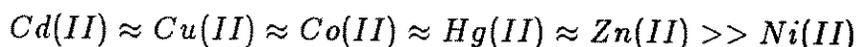
Tabela 2: Dados obtidos para a invasão de espécies neutras dos cloretos metálicos em meio etanólico.

MCl_2	$N_{f_{max}}/w \times 10^3$ ($mol g^{-1}$)	$N''_{f_{max}}/w \times 10^3$ ($mol g^{-1}$)	$I_m \times 10^3$ ($mol g^{-1}$)
$CuCl_2$	0,43	0,29	0,14
$ZnCl_2$	0,28	0,24	0,04
$CdCl_2$	0,51	0,33	0,18

Na figura 6 observa-se as isotermas de adsorção, normal e “corrigida” para os cloretos de zinco, cádmio e cobre. Podemos notar que, mesmo na região diluída, ocorre o processo de invasão, apresentando maior intensidade na região de saturação. Para os íons metálicos estudados, o $CdCl_2$ apresentou um comportamento marcante com relação ao processo de invasão.

Como com o aumento da concentração do íon metálico em solução a invasão do material também aumenta, podemos dizer que o processo de invasão é uma função da concentração do íon metálico em solução, variando também com o íon metálico estudado.

Desprezando-se a quantidade do íon metálico adsorvido pelo processo de invasão, a ordem de afinidade, segundo a capacidade específica de adsorção, é a seguinte:



Então podemos dizer que não existe seletividade do grupo ligante pelos íons metálicos, segundo os valores de capacidade específica de adsorção, e o ligante ancorado não apresenta afinidade pelo íon $Ni(II)$.

4.5 Isotermas de Adsorção dos Cloretos de Cobre e Cobalto sobre a Superfície de $DABClO_4$

Considerando-se os resultados até o momento aqui apresentados, a fração ocupada para todos os íons metálicos, exceto para o $Ni(II)$, tende a 1, levando-nos à suposição que na superfície exista um íon metálico para cada ligante ancorado.

Então, o contra-íon na superfície deve participar da esfera de coordenação do íon

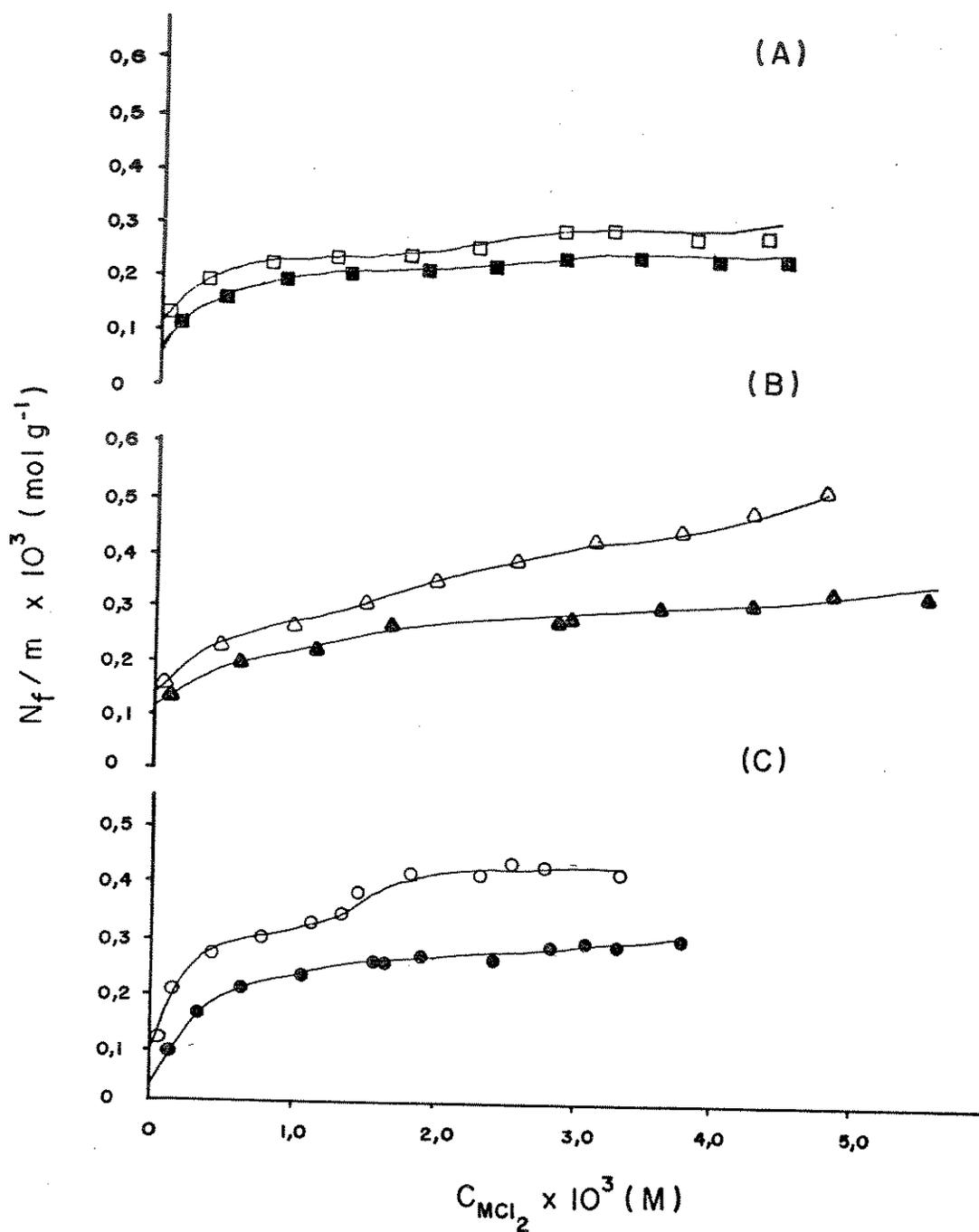


Figura 6: Isotermas de adsorção corrigida para a invasão (A) $ZnCl_2$ - □: em etanol, ■: corrigida; (B) $CdCl_2$ - △: em etanol, ▲: corrigida; (C) $CuCl_2$ - ○: em etanol, ●: corrigida

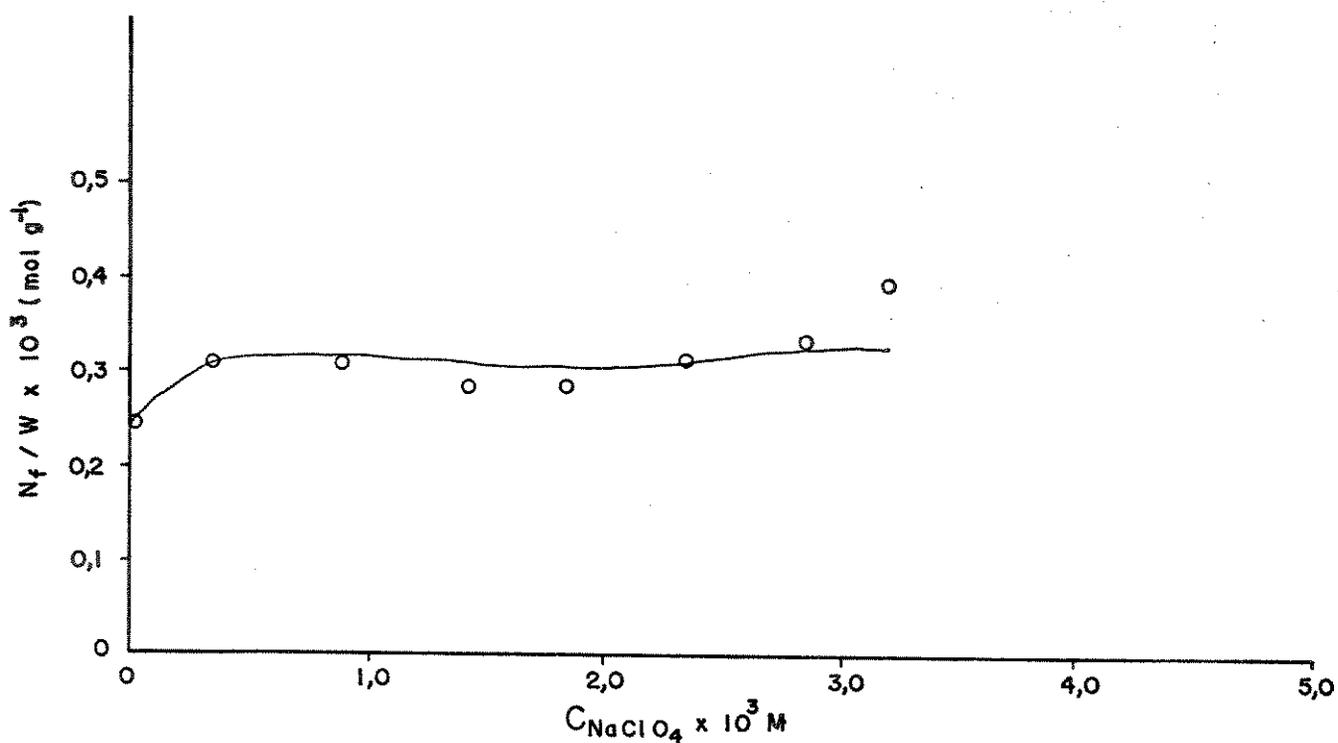


Figura 7: Isotermas de troca entre o íon perclorato e o íon cloreto na superfície metálico. Para verificarmos este fato e eliminar a formação de espécies aniônicas complexas na superfície, substituiu-se o contra-íon da superfície.

Foram feitas isotermas de adsorção para os íons $Cu(II)$ e $Co(II)$ sobre a superfície de $DABClO_4$. Primeiramente, verificou-se a viabilidade do processo de troca entre o ânion cloreto e perclorato. Construiu-se, assim, a isoterma de troca para o perclorato de sódio, obtendo-se o valor de $N_{f_{max}}/w$ de $0,32 \times 10^{-3} \text{ mol g}^{-1}$. Na figura 7 temos a isoterma de troca para o ânion perclorato (o material possui uma alta afinidade pelo ânion perclorato) e a constante de equilíbrio para o sistema tende ao infinito.

Observamos na figura 8 as isotermas de adsorção para os íons $Co(II)$ e $Cu(II)$

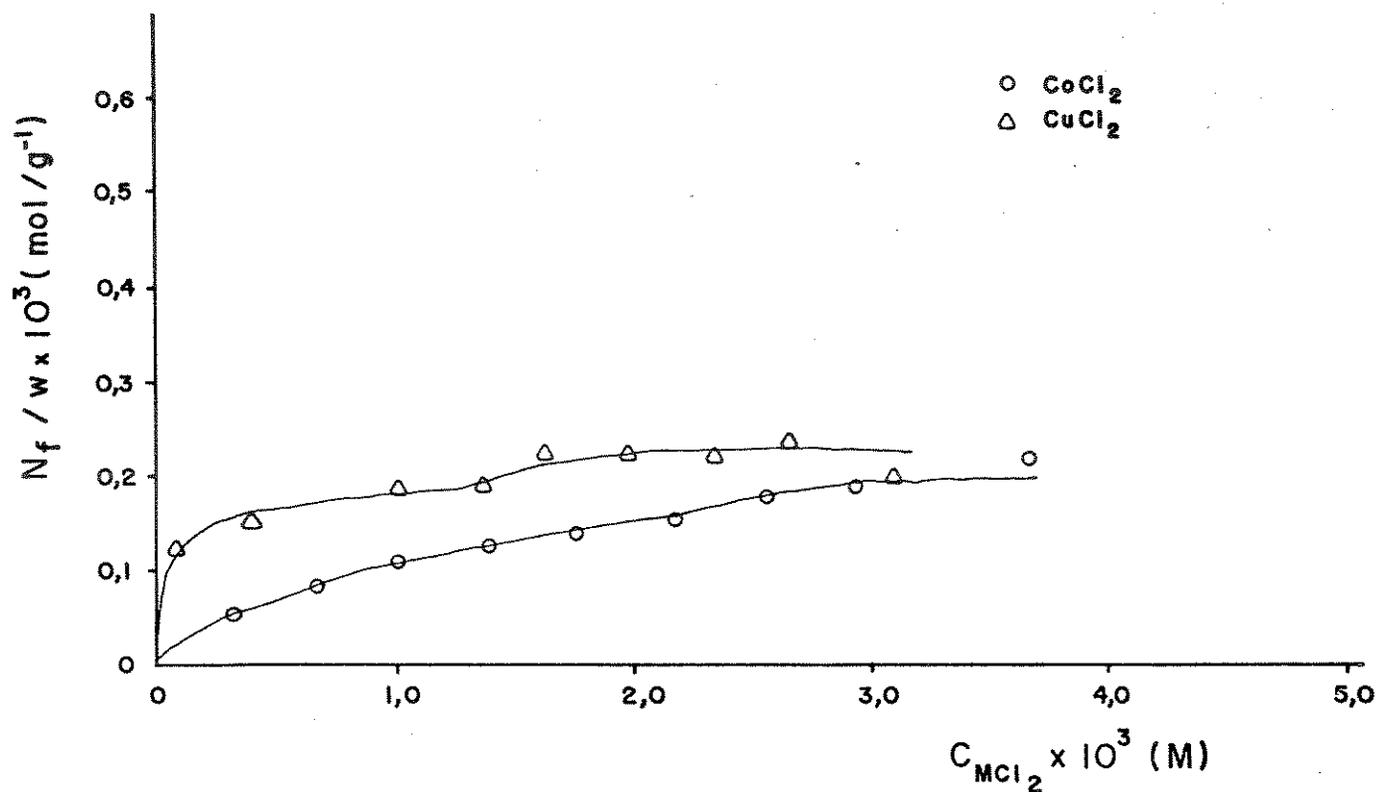


Figura 8: Isothermas de adsorção para MCl_2 sobre a superfície de $DABClO_4$

sobre a superfície de $DABClO_4$. Notamos que a capacidade específica de adsorção, nesta superfície, equivale a aproximadamente 50% da capacidade máxima de adsorção. Com uma fração ocupada de aproximadamente 0,5 a relação metal:ligante seria 1:2.

Pela relação metal:ligante pode-se supor que cada íon metálico esteja coordenado a dois nitrogênios livres da diamina ancorada.

Calculando-se os valores do coeficiente de distribuição, obteve-se os seguintes resultados: para o íon $Cu(II)$ o valor de 72 mlg^{-1} e para o íon $Co(II)$, 62 mlg^{-1} . Os valores de $N_{f_{max}}/w$ encontrados para os íons metálicos são de $0,21 \times 10^{-3}$ para o íon $Cu(II)$ e $0,19 \times 10^{-3} \text{ molg}^{-1}$ para o íon $Co(II)$ e fração ocupada de 0,60 e 0,54, respectivamente.

Comparando-se a adsorção desses íons sobre a superfície onde temos íons cloreto ancorados, observamos que ocorre uma diminuição na adsorção desses íons quando o contra-íon na superfície é substituído. Essa diminuição na adsorção indica que o ânion ancorado participa efetivamente do processo de adsorção.

Como o íon perclorato é um pobre agente coordenante, limita-se a possibilidade de participação deste íon na esfera de coordenação do íon metálico para a formação de espécies aniônicas complexas na superfície. Então, a adsorção dos íons metálicos sobre essa superfície se processa preferencialmente, pela coordenação com os nitrogênios livres da diamina.

4.6 Isoterma de Adsorção para o $Cu(ClO_4)_2$ sobre a Superfície de *DABCl*

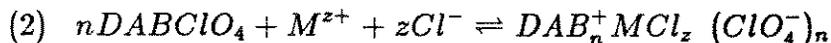
A substituição do contra-íon na superfície demonstrou um efeito marcante no processo de adsorção, assim, realizou-se também a substituição do contra-íon na solução. Preparou-se uma solução etanólica de perclorato de cobre e efetuou-se a adsorção do íon metálico sobre a superfície de *DABCl*.

A figura 9 mostra a isoterma de adsorção para o $Cu(ClO_4)_2$ sobre a superfície de *DABCl*. Podemos observar nesta que o comportamento deste sistema difere substancialmente dos sistemas até agora apresentados. À medida que aumenta-se a concentração do íon metálico

em solução, a adsorção diminui sensivelmente, tendendo para zero. Não existe, neste caso, a saturação dos sítios de adsorção.

Na região diluída o valor obtido de N_f/w é igual a $0,07 \times 10^{-3} \text{ mol g}^{-1}$ e na região mais concentrada é igual a $0,02 \times 10^{-3} \text{ mol g}^{-1}$. Podem estar atuando pelo menos dois fatores sobre o processo de adsorção, em conjunto ou isoladamente, concorrendo para o decréscimo da adsorção do íon metálico. Um destes fatores pode estar relacionado com o tipo de simetria da espécie complexa adsorvida e outro com o fato de que com o aumento da concentração do íon metálico também ocorre um aumento da concentração do íon perclorato na solução. Como foi visto anteriormente, a superfície possui uma alta afinidade por este íon, então o processo de troca aniônica poderia estar sendo favorecido sob essas condições.

Considerando-se estes dois fatores podemos atribuir o fenômeno aqui encontrado a, primeiramente, um processo de troca aniônica entre o contra-íon na superfície e o contra-íon em solução, seguida de posterior adsorção do íon metálico, ou seja:



Na região diluída a concentração de íons cloreto na superfície ainda satisfaz a concentração de íon metálico, formando espécies complexas adequadas a adsorção. À medida que a concentração do íon perclorato aumenta, a concentração de íons cloreto na superfície se torna insuficiente para suprir a necessidade dos íons metálicos, desfavorecendo assim a adsorção, pela mudança de simetria das espécies adsorvidas.

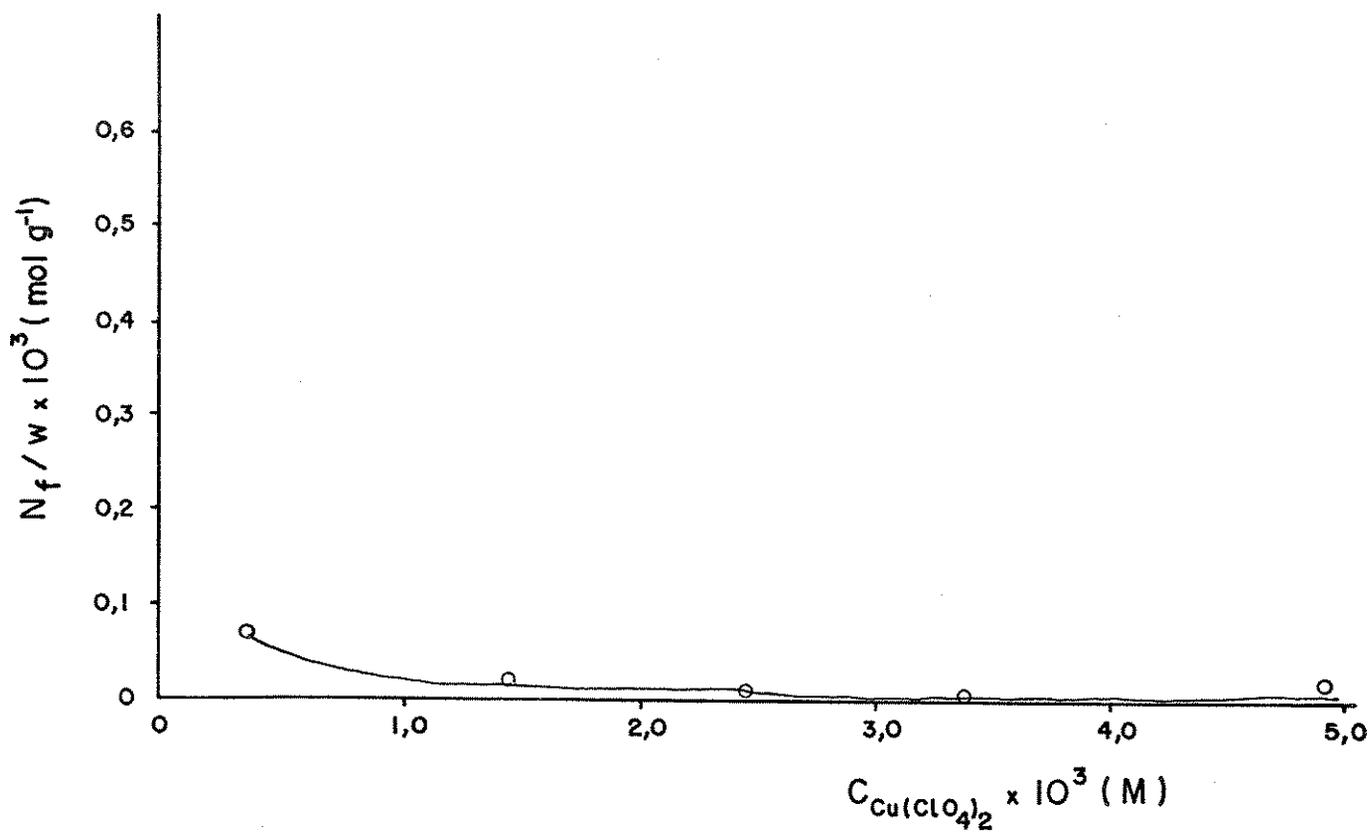
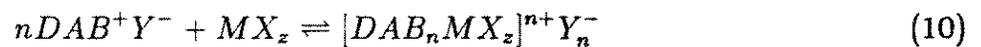
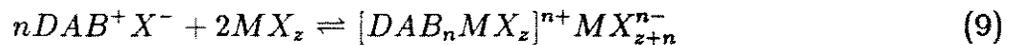
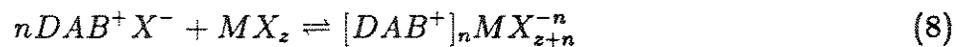


Figura 9: Isotherma de adsorção do $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ em meio etanólico de *DABCl*

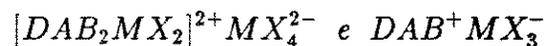
Então, na região concentrada as espécies adsorvidas deverão possuir simetria diversa das espécies adsorvidas na região diluída, já que a relação de concentração entre os ligantes desfavorece a adsorção. Esse fato indica-nos que o contra-íon ancorado à superfície é que determina a espécie complexa formada.

Os dados obtidos para as isotermas de adsorção demonstra-nos que o equilíbrio para os sistemas estudados podem ser representados pelas seguintes equações:

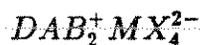


onde z é a carga do íon metálico.

Nos mecanismos de adsorção para a maioria dos sistemas, poderia ocorrer a formação de espécies ligadas à superfície via coordenação e/ou por interação eletrostática, do tipo:



ou ainda por interação puramente eletrostática:



Assim, a simples análise da relação metal:ligante não indica que tipo de espécies complexas podem estar ancoradas à superfície, podendo ocorrer a adsorção de diferentes espécies complexas para um mesmo sistema.

4.7 Adição de Ligantes a Espécies Complexas de $Cu(II)$, $Co(II)$ e $Ni(II)$ Adsorvidas

Os metais de transição formam complexos com ligantes como amônia com relativa facilidade, fato este há muito tempo conhecido [47]. Os amim complexos em solução têm simetrias bem determinadas, sendo que para o íon $Cu(II)$ o amim-complexo é o íon tetraamimcobre(II), de coloração azul, com simetria quadrado planar. Já o íon $Co(II)$ forma o íon hexaamimcobalto(II), instável, facilmente oxidado ao íon hexaamimcobalto(III) com simetria octaédrica.

Realizou-se a adsorção de amônia gasosa sobre os íons metálicos adsorvidos sobre a superfície de sílica gel. A reação processa-se rapidamente, fazendo-se passar um fluxo de amônia gasosa seca em hidróxido de potássio, através de uma suspensão etanólica contendo o sólido com o íon metálico adsorvido. A utilização do solvente se deve somente para favorecer um maior contato entre a superfície e o ligante adicionado.

As superfícies que continham íons $Cu(II)$ ancorados instantaneamente adquirem uma nova coloração, passando de amarelo para azul intenso. A solução também adquire a mesma coloração, indicando que ocorre o deslocamento de íons $Cu(II)$ da superfície para o solvente. Após a reação, a solução sobrenadante foi decantada e o sólido lavado diversas vezes com o solvente e seco em linha de vácuo. Todas as superfícies contendo $Cu(II)$ tratadas possuem a mesma coloração, mas se aquecermos as superfícies tratadas a 353 K, sob vácuo,

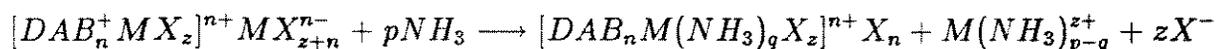
algumas diferenças são facilmente observadas.

Quando temos o sistema $(DABCl.CuCl_2)$, a amostra tratada termicamente adquire uma coloração verde, mas ao submetermos as amostras provenientes dos sistemas $(DABClO_4.CuCl_2)$ e $(DABCl.Cu(ClO_4)_2)$, a coloração da superfície não sofre mudança observável.

Para o íon $Co(II)$, após o borbulhamento de NH_3 , a superfície muda sua coloração azul para uma coloração violeta não sofrendo nenhuma mudança observável sob o efeito do aquecimento.

Para o íon $Cu(II)$ nota-se que o amim-complexo formado na superfície apresenta uma certa similaridade com o íon tetraamimcobre(II), mas para o íon $Co(II)$ este difere totalmente do íon hexaamimcobalto(III).

A seguinte equação representa a reação acima exposta:



O íon metálico adsorvido na superfície sofre uma mudança na sua esfera de coordenação, assumindo uma nova simetria, pela substituição ou adição do ligante. A determinação da simetria destas espécies foram feitas através da análise por espectroscopia eletrônica na região visível-UV e por espectroscopia de ressonância paramagnética de elétrons para as amostras contendo íons $Cu(II)$.

4.8 Espectros Eletrônicos

Um dos métodos utilizados para a elucidação estrutural dos íons metálicos complexos adsorvidos na superfície do material foi o espectro de absorção na região visível-UV. Foram submetidas a essa análise amostras contendo os complexos metálicos de $Cu(II)$, $Co(II)$ e $Ni(II)$. Os espectros foram registrados na região de 300-1500 nm, usando-se tetracloreto de carbono como meio, em cela de quartzo com 1 mm de caminho óptico. O tetracloreto de carbono foi utilizado pois o mesmo possui índice de refração próximo ao índice de refração da sílica gel, $n_D^{20} = 1,4595$ e $n_D^{20} = 1,45845$, respectivamente, minimizando-se assim o efeito do espalhamento de luz.

Existe na literatura uma grande variedade de trabalhos que registram a determinação da simetria de espécies complexas dos cloretos metálicos de $Cu(II)$, $Co(II)$ e $Ni(II)$ por espectroscopia eletrônica [48,49,50,52].

4.8.1 Espectros Eletrônicos para Íons $Cu(II)$ Adsorvidos Clorocomplexos

Embora complexos de $Cu(II)$ tetracoordenados comumente assumam uma geometria planar, o envolvimento ligante pode levar a simetrias tetraédricas largamente distorcidas [53]. A espécie $[CuCl_4]^{2-}$, pode assumir uma simetria D_{4h} como T_d [54,55,56]. Devido às distorções que a estrutura da espécie complexa pode sofrer, uma série de trabalhos têm sido realizados para a elucidação da estrutura destes complexos.

A adsorção de íons $Cu(II)$ sobre aminas imobilizadas têm demonstrado que, com

o aumento da concentração deste íon sobre a superfície, as espécies adsorvidas assumem simetrias diferentes [19]. Para a adsorção de íons $Cu(II)$ sobre a superfície modificada com 1,4-diazabicyclo(2.2.2)-octano, entretanto, as espécies adsorvidas não sofrem efeito marcante com o aumento da concentração deste íon sobre a superfície.

Na figura 10 podemos observar os espectros de absorção para o $CuCl_2$ adsorvido na superfície de $DABCl$ e $DABClO_4$ e $Cu(ClO_4)_2$ sobre a superfície de $DABCl$. Nota-se que os espectros de absorção mostram uma banda larga na região de 600-1350 nm , com máximo de absorção centrado em 900, 810 e 850 nm , respectivamente.

A região de absorção indica que as espécies complexas formadas possuem simetria tetraédrica, mas com diferentes graus de distorção. Para todas as amostras a banda de absorção para a transição $d-d$ possui um formato assimétrico, o que evidencia a superposição de bandas de diversos complexos. Para uma análise mais elucidativa realizou-se a decomposição de bandas aplicando-se o método Gaussiano [57]. Verificou-se que as bandas largas são na realidade a soma de duas ou três sub-bandas. As figuras encontram-se listadas no apêndice B.

Observa-se que há um deslocamento do máximo de absorção para região de maior frequência, quando comparamos os espectros do $DABCl.CuCl_2$ e $DABClO_4.CuCl_2$. Este deslocamento pode ser considerado como a presença de um campo cristalino mais forte e um abaixamento na simetria das espécies adsorvidas. Na tabela 3 encontram-se listadas as posições das sub-bandas de absorção para todos os sistemas.

Analisando-se as sub-bandas de absorção observamos que a banda em 869 nm no sistema $DABClO_4.CuCl_2$ também está presente no sistema $DABCl.CuCl_2$, indicando que

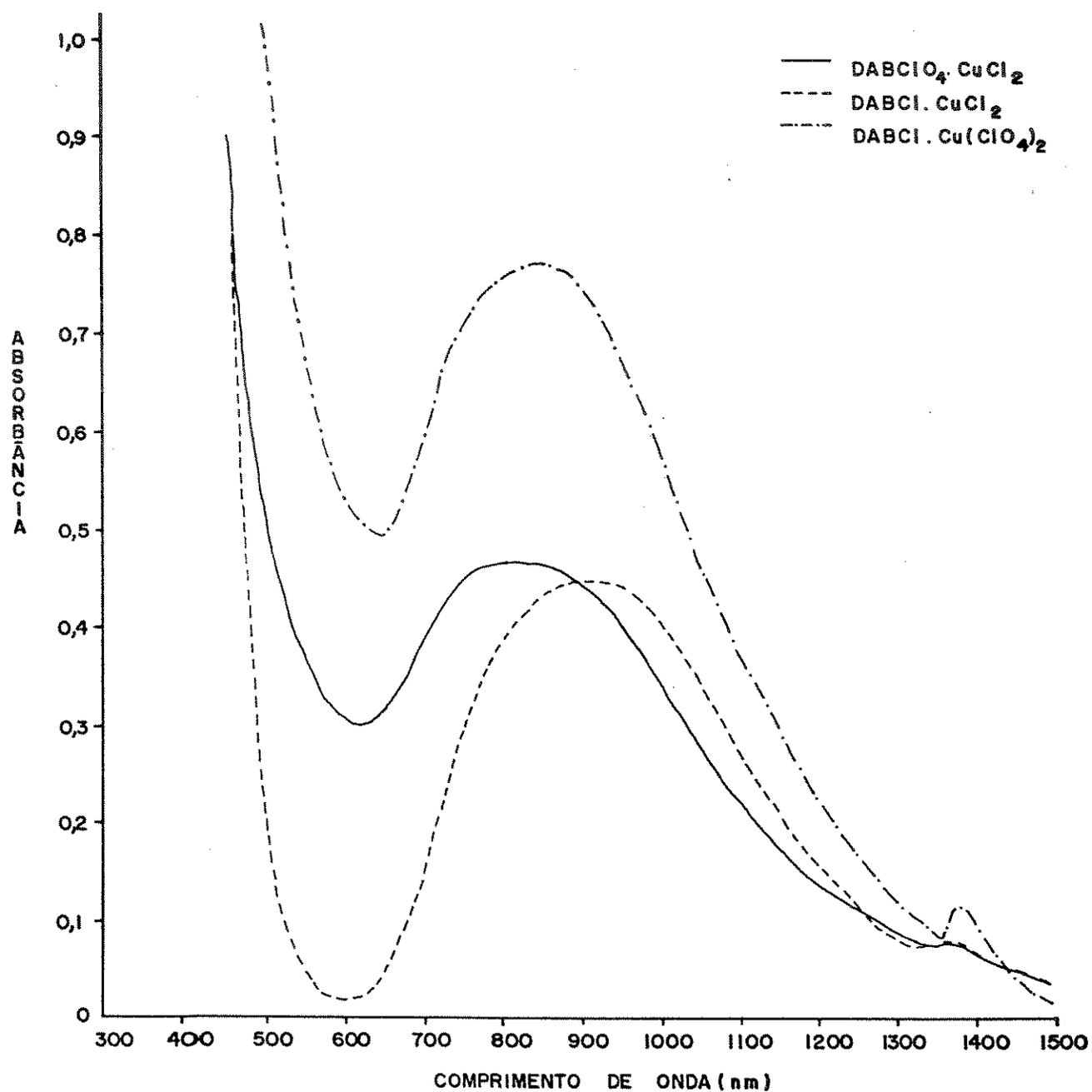


Figura 10: Espectros eletrônicos na região visível-UV para íons $Cu(II)$ adsorvidos

uma espécie de uma espécie de mesma simetria está presente nos dois sistemas. Entretanto, a banda em 1038 nm desloca-se para 1087 nm quando a superfície tem como contra-íon o perclorato.

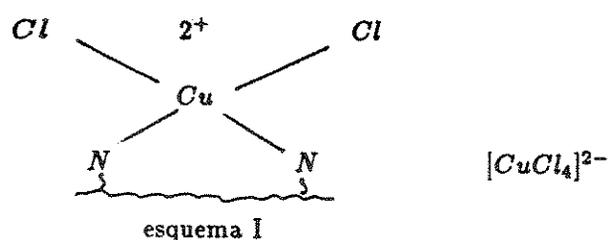
Tabela 3: Posições das sub-bandas de absorção para íons $Cu(II)$ adsorvidos

Complexo	Máximo de Absorção (nm)		
$DABCl.CuCl_2$	763	860	1038
$DABCl.Cu(ClO_4)_2$	776	960	
$DABClO_4.CuCl_2$	703	869	1087

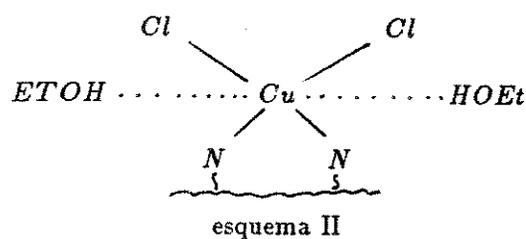
Uma simetria tetraédrica regular para o íon $Cu(II)$ é pouco comum. Geralmente este íon encontra-se em uma simetria D_{2d} , ou ainda C_{3v} [58]. Na maioria dos casos a distorção pode ser causada por efeito de Jahn-Teller, mas a semi-coordenação ou fatores estéricos podem levar o íon $Cu(II)$ a assumir diversas simetrias [25].

O íon $[CuCl_4]^{2-}$ em uma simetria D_{2d} apresenta bandas de transição $d-d$ em 1111 e 1667 nm [26]. A banda em 1111 nm é atribuída à transição ${}^2B_2 \rightarrow {}^2A_1$ e a banda em 1667 nm à transição ${}^2B_2 \rightarrow {}^2E$. Numa simetria D_{4h} as transições para esta espécie são ${}^2B_{1g} \rightarrow {}^2E_g$ em 751 nm, ${}^2B_{1g} \rightarrow {}^2B_{2g}$ em 807 nm e ${}^2B_{1g} \rightarrow {}^2A_{1g}$ em 898 nm, a simetria do íon $[CuCl_4]^{2-}$ dependerá do cátion a ele associado [51].

Considerando-se o acima exposto, no sistema $DABCl.CuCl_2$, onde temos uma relação metal ligante 1:1, as bandas em 860 e 1038 nm podem ser devidas à espécie $[CuCl_4]^{2-}$ e a banda em 764 nm ao íon $Cu(II)$, em uma simetria tetraédrica distorcida, mas com dois nitrogênios ocupando duas posições de coordenação (esquema I).



No sistema $DABClO_4.CuCl_2$ a banda em 703 nm deslocada para a região de maior frequência indica que os íons $Cu(II)$ tendem a uma configuração quadrado planar distorcida. Considerando-se que para este sistema temos uma relação metal ligante de 1:2, podemos assumir que o íon $Cu(II)$ está predominantemente coordenado a dois nitrogênios da superfície com o gradual desaparecimento da espécie $[CuCl_4]^{2-}$ (esquema II).



O sistema $DABCl.Cu(ClO_4)_2$ apresenta duas bandas em 775 e 961 nm , estando o íon $Cu(II)$ em uma simetria tetraédrica onde o íon perclorato ocupe uma posição na esfera de coordenação do íon metálico. Não podemos descartar também a possibilidade de haver a formação do composto dimérico que mostra transições em 780 e 950 nm [26,59].

Amim complexos

Existem na literatura alguns trabalhos, principalmente com o íon $Cu(II)$, sobre amim complexos em superfície de sílica gel [22,60]. Nestes trabalhos, os sítios de adsorção são em sua

maioria grupos silanóis e a adsorção é feita através de ligação coordenada do íon metálico com o oxigênio da superfície.

As figuras 11, 12 e 13 mostram os espectros de absorção na região visível-UV para os amim complexos, formados a partir da reação de amônia gasosa com o $DABCl.CuCl_2$, $DABClO_4.CuCl_2$ e $DABCl.Cu(ClO_4)_2$, respectivamente, sem aquecimento e com aquecimento a 353 K. O íon $Cu(II)$ coordena-se rapidamente com amônia gasosa como demonstrado pelo desaparecimento do espectro característico dos clorocomplexos. O deslocamento da banda de absorção para a região do espectro de maior freqüência demonstra o surgimento de uma nova espécie complexa.

Também neste caso a banda larga de absorção sugere que exista a sobreposição de espectros de espécies com diferentes simetrias. Procedeu-se à decomposição das bandas de absorção e as posições das sub-bandas encontram-se listadas na tabela 4.

A espécie formada após o borbulhamento de amônia, para o sistema $DABCl.CuCl_2$ apresenta um espectro com máximo de absorção centrado em 700 nm, após o aquecimento desta amostra, o máximo de absorção é deslocado para 750 nm. O deslocamento do máximo de absorção sob o efeito do aquecimento, para a região de menor freqüência demonstra que ocorre perda de moléculas de amônia coordenadas ao íon metálico, com a formação de espécies complexas semelhantes àquelas existentes antes da reação com o novo ligante.

Para os outros sistemas estudados o efeito do aquecimento não influencia as espécies formadas, pois não se observa mudanças consideráveis nos espectros eletrônicos.

A região do espectro de absorção para o amim complexo de cobre indica que a

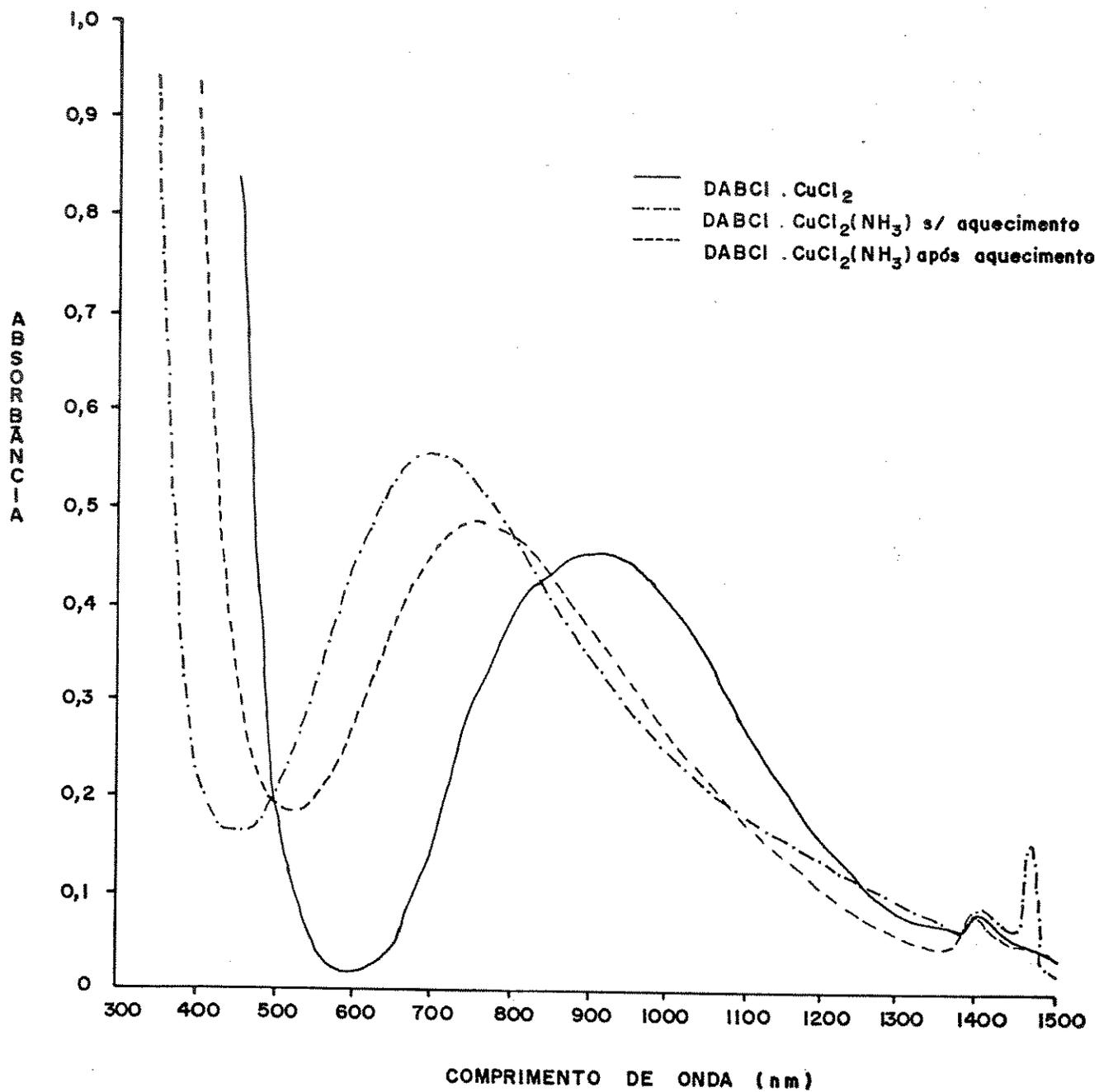


Figura 11: Espectros eletrônicos na região visível-UV para amim complexos de $Cu(II)$ sobre a superfície de $DABCl$

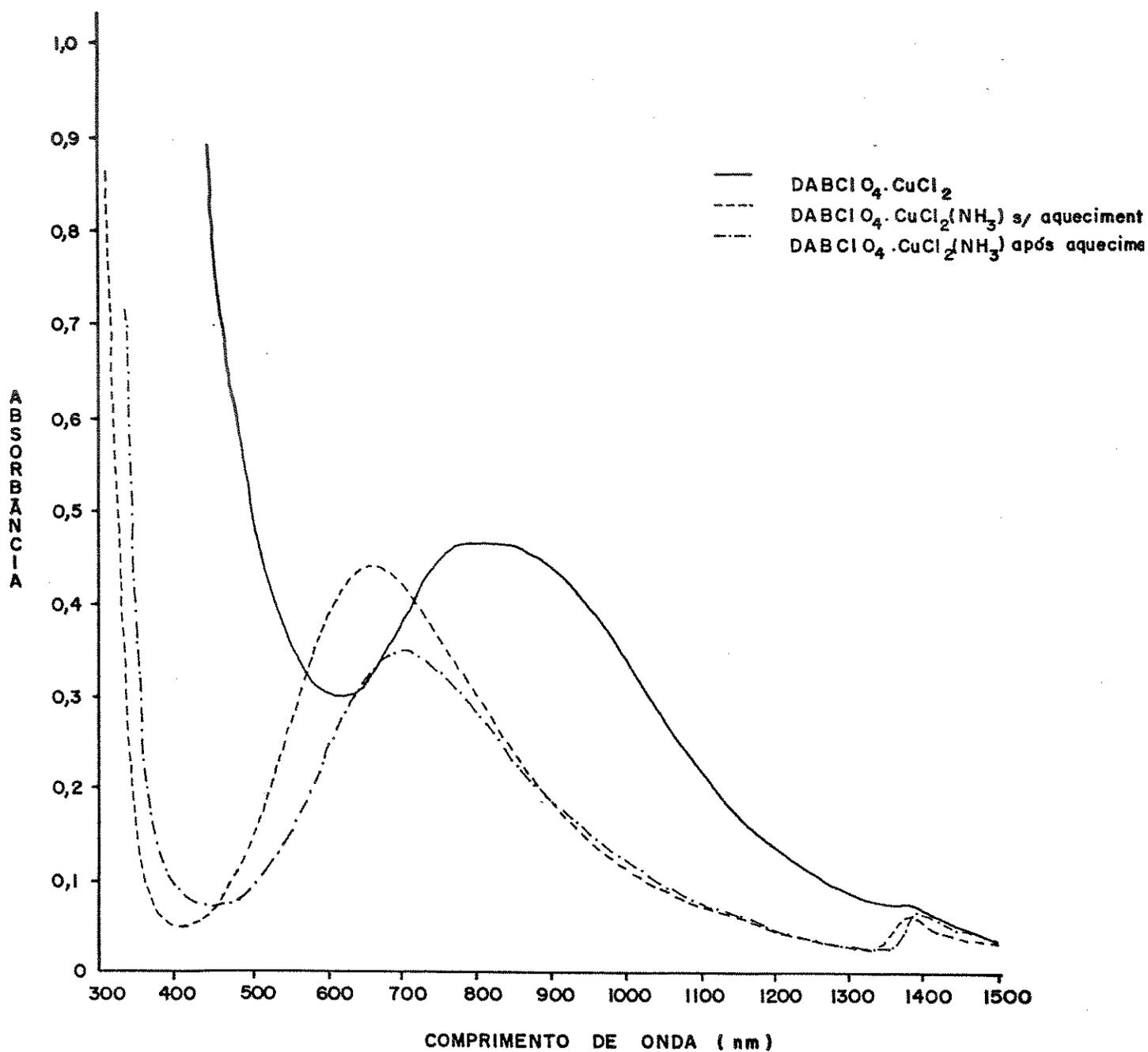


Figura 12: Espectros eletrônicos na região visível-UV para amim complexos de $Cu(II)$ sobre a superfície de $DABClO_4$

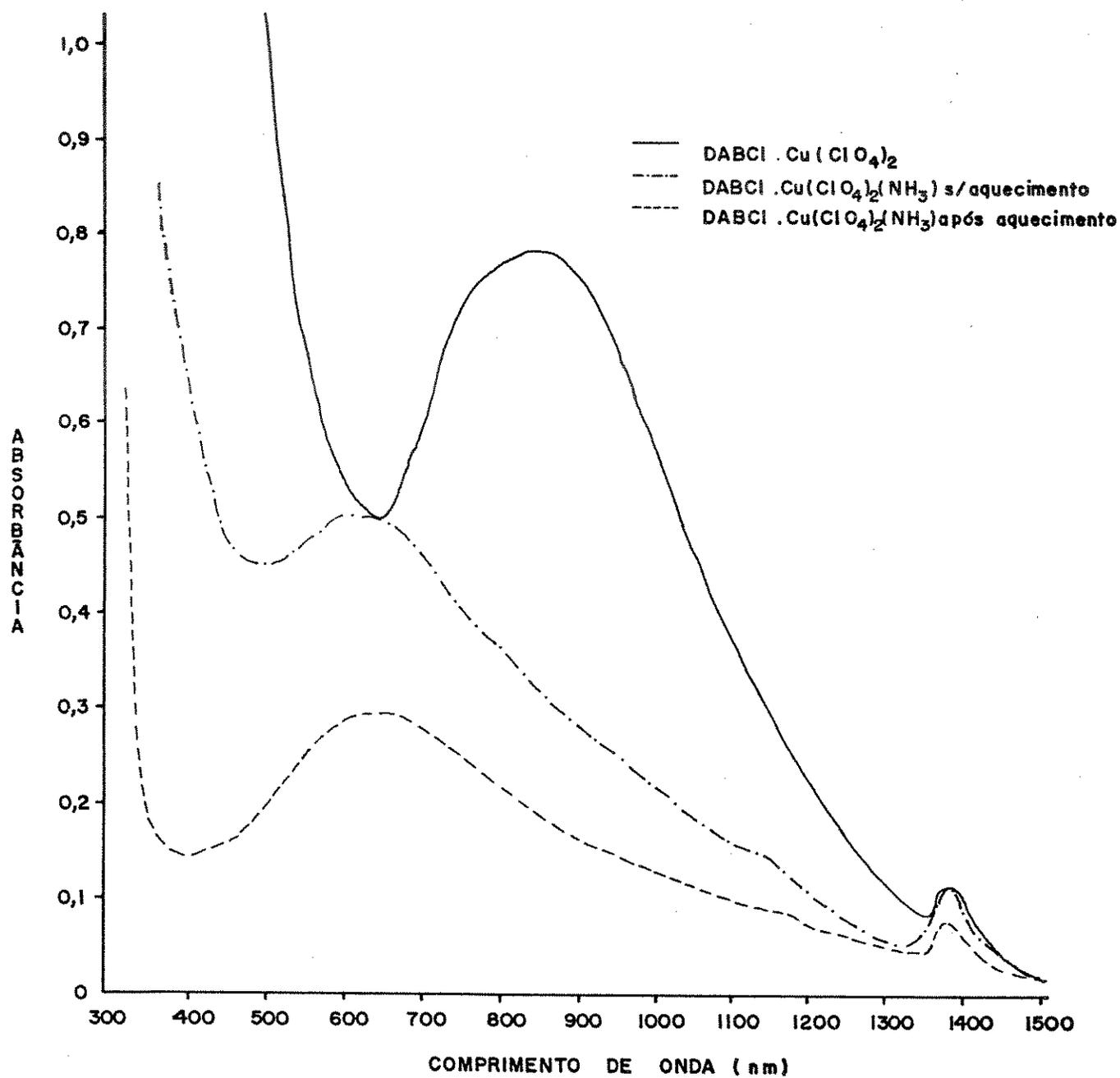


Figura 13: Espectros eletrônicos na região visível-UV para amim complexos de *Cu(II)*, a partir do *Cu(ClO₄)₂*, sobre a superfície de *DABCl*

espécie formada deve possuir uma simetria quadrado planar ou octaédrica distorcida tetragonalmente.

Tabela 4: Posições das sub-bandas de absorção para amim complexos de $Cu(II)$ adsorvidos

Complexo	Máximo de Absorção (nm)		
1. $DABCl.CuCl_2NH_3$	556	718	1055
2. $DABCl.CuCl_2NH_3$ aquec. 353 K	633	791	1038
3. $DABCl.Cu(ClO_4)_2NH_3$	550	703	1005
4. $DABCl.Cu(ClO_4)_2NH_3$ aquec. 353 K	534	709	1067
5. $DABClO_4.CuCl_2NH_3$	623	737	1064
6. $DABClO_4.CuCl_2NH_3$ aquec. 353 K	623	731	1065

Após o aquecimento, principalmente para o sistema $DABCl.CuCl_2(NH_3)$, ocorre o surgimento de espécies complexas com estrutura tetraédrica distorcida, mas para todos os amim complexos formados nas diferentes superfícies a simetria das espécies são semelhantes.

Como podemos observar pela posição das sub-bandas para as espécies formadas em 3. e 5., o aquecimento não provoca uma mudança considerável na posição das sub-bandas, o que indica que mesmo sob o efeito do aquecimento as espécies complexas não sofrem alteração da simetria. Já para o sistema 1. após o aquecimento as espécies formadas na superfície sofrem um rearranjo em sua simetria.

4.8.2 Espectros Eletrônicos para Íons $Co(II)$ Adsorvidos Clorocomplexos

Os espectros eletrônicos das espécies complexas do íon $Co(II)$ adsorvidas sobre a superfície de sílica gel modificada, mostram bandas de absorção na região do espectro característica de espécies complexas com simetria tetraédrica.

Os espectros para os clorocomplexos de $Co(II)$ adsorvidos podem ser observados na figura 14, apresentando-se como uma banda larga na região de 400-750 nm . Nota-se que ocorre um deslocamento das bandas de absorção para frequências maiores quando comparamos os sistemas $DABCl.CoCl_2$ e $DABClO_4.CoCl_2$. Entretanto o deslocamento das bandas de absorção não é apreciável. Na tabela 5 podemos observar as bandas de absorção para os sistemas acima mencionados.

Tabela 5: Posição das bandas de absorção para íon de $Co(II)$ adsorvido

Complexo	Máximo de Absorção (nm)			
$DABCl.CoCl_2$	597	630	668	690
$DABClO_4.CoCl_2$	566	603	629	693

O íon $[CoCl_4]^{2-}$ apresenta duas transições em 2092 e 690 nm , que podem ser assinaladas como as transições ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1(F)(\nu_2)$ e ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1(P)(\nu_3)$, respectivamente [49]. Estas transições podem ser deslocadas pela interação do ânion complexo com o cátion ligante.

Podemos então concluir que, para os sistemas estudados, as bandas de absorção em 690 e 693 nm podem ser atribuídas à transição ν_3 para o íon $[CoCl_4]^{2-}$, presente nas duas superfícies. A formação desta espécie complexa na superfície implicaria em uma relação

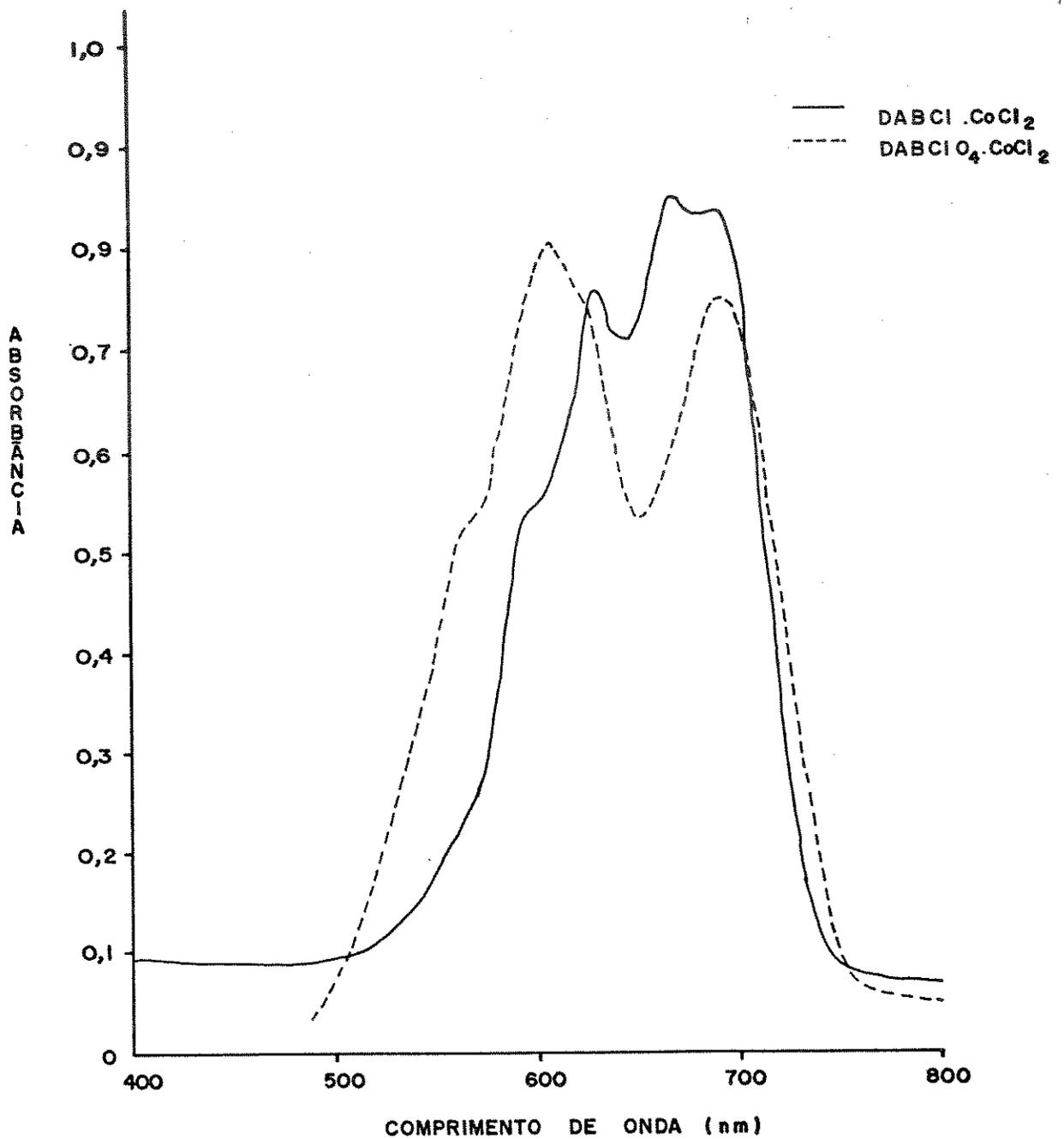


Figura 14: Espectros eletrônicos na região visível-UV para íons $Co(II)$ adsorvidos

metal:ligante igual a 1:2, o que não é observado para o sistema $DABCl.CoCl_2$. Como para este sistema a relação metal ligante é igual a 1:1 podemos supor que existam outras espécies complexas presente na superfície.

Alguns estudos têm relatado que as bandas de absorção em 599, 630 e 650 nm podem ser atribuídas à transição para 4P em uma simetria C_{3v} [48]. São conhecidos complexos do tipo CoL_2X_2 onde L é uma amina, que ocorre o abaixamento da simetria tetraédrica [49,61]. Em complexos deste tipo, com simetria C_{2v} , a transição $^2A_2 \rightarrow ^2T_1(F)$ desdobra-se em três transições, como também a transição $^4A_2 \rightarrow ^4T_1(P)$ [61].

Considerando o acima exposto, podemos então esperar que ocorra a formação de espécies complexas $[CoCl_4]^{2-}$ e espécies complexas do tipo CoL_2X_2 , com simetria C_{2v} , onde L é o nitrogênio livre da diamina terciária ancorada.

No sistema $DABClO_4.CoCl_2$ a banda de absorção para o íon $[CoCl_4]^{2-}$ apresenta-se em 693 nm , mas as bandas de absorção correspondentes à espécie CoL_2X_2 sofrem um deslocamento para a região de maior frequência, indicando um envolvimento do ligante diferente para essa espécie, provavelmente com a substituição de ligantes por um ligante com propriedades doadoras mais intensas.

Amim complexos

O íon $Co(II)$ forma uma série de amimcomplexos, onde geralmente este íon metálico encontra-se em um estado de oxidação mais elevado. O íon $Co(II)$ adsorvido pela superfície forma rapidamente complexos com amônia gasosa mantendo-se estável.

Na figura 15 podemos observar os espectros eletrônicos na região visível-UV para os amimcomplexos de $Co(II)$ adsorvidos. O deslocamento da banda de absorção para uma frequência maior, quando comparamos com os espectros para os clorocomplexos, indica que ocorre uma substituição dos ligantes na esfera de coordenação do íon metálico. Entretanto, como o deslocamento das bandas de absorção não foi considerável, o íon metálico deverá manter seu arranjo geométrico, ocorrendo somente um maior desdobramento dos níveis de energia pela substituição dos ligantes.

Na tabela 6 podemos observar a posição das bandas de absorção para os amimcomplexos adsorvidos. Foram feitas algumas considerações a respeito do íon $Co(II)$, que em uma simetria quadrado planar apresenta uma absorção próxima a 500 nm [41], mas os espectros obtidos não indicam este tipo de simetria para os amimcomplexos ancorados à superfície.

Tabela 6: Posição das bandas de absorção para os amim complexos do íon $Co(II)$ adsorvidos

Complexo	Máximo de Absorção (nm)				
$DABCl.CoCl_2NH_3$	489	531	585	630	674
$DABClO_4.CoCl_2NH_3$		532	598	654	

As amostras contendo os amim complexos de $Co(II)$ foram aquecidas a uma temperatura de 353 K , mas os espectros resultantes não apresentaram nenhuma alteração, indicando que os amim complexos de $Co(II)$ se mantêm intactos.

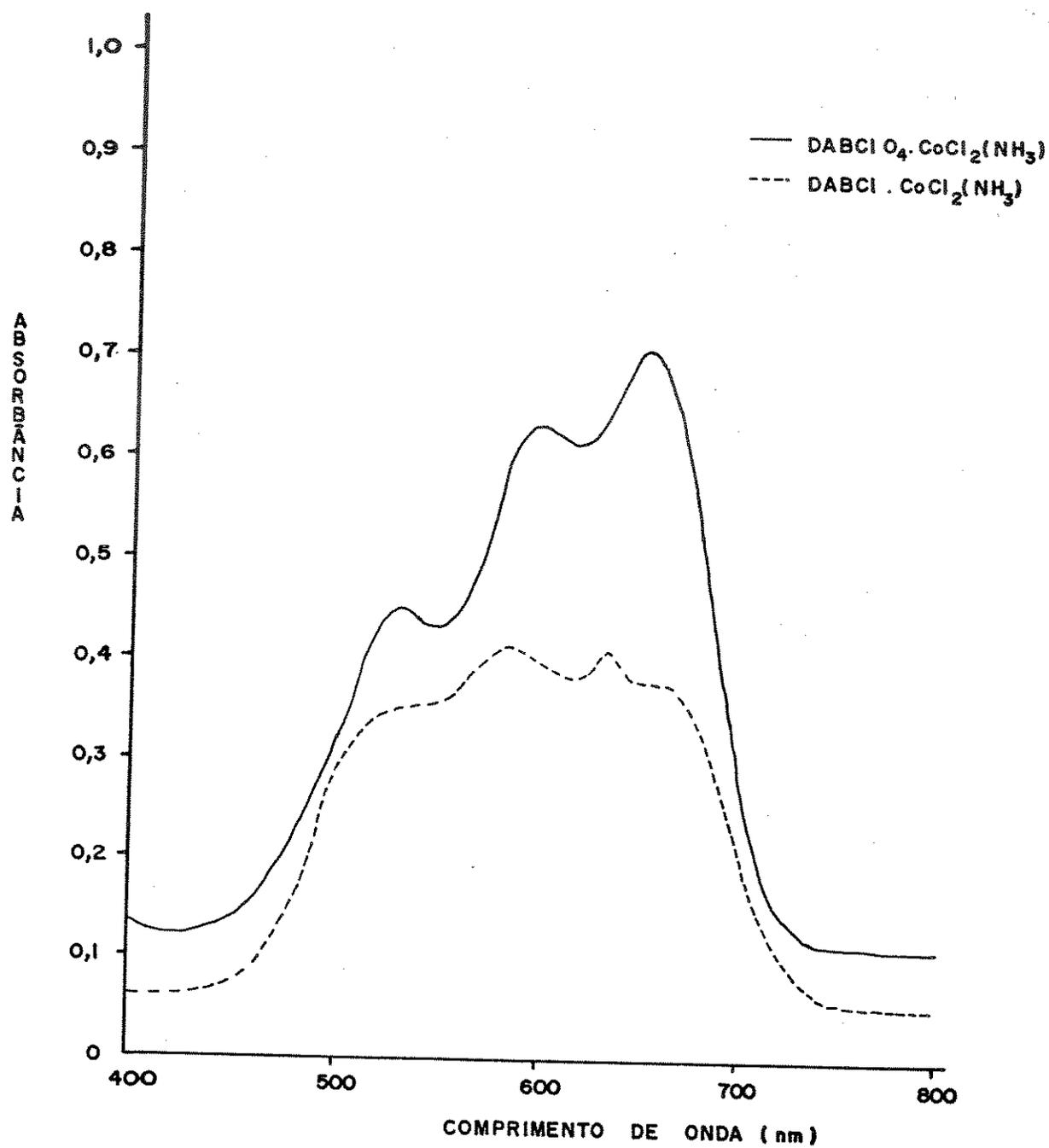


Figura 15: Espectros eletrônicos na região visível-UV para amim complexos de Co(II) adsorvidos

4.8.3 Espectros Eletrônicos para Íons $Ni(II)$ Adsorvidos

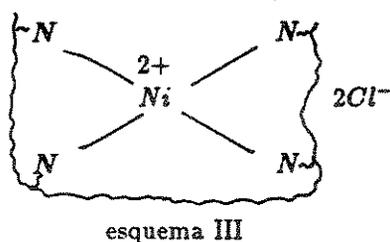
Cloro complexos

O íon $Ni(II)$ forma complexos planares rapidamente em presença de aminas saturadas. Quando um ânion com propriedades doadoras moderada, como haletos, e um cátion ligantes estão presentes, tanto o ânion como o cátion ligante podem coordenar [56]. As interações $Ni-X$ são relativamente fracas e podem ser compensadas pela força da ligação Ni -amina [48].

O espectro de absorção para o sistema $DABCl.NiCl_2$, como podemos observar pela figura 16, apresenta-se como uma banda larga centrada em 650 nm . São observadas transições $d-d$ em 468, 491, 571, 634 e 699 nm , as duas últimas absorções podem ser atribuídas a transições proibidas por spin, em um complexo com simetria quadrado planar, que para o íon $Ni(II)$ é característica nesta região do espectro [62].

Para um complexo de $Ni(II)$ em uma simetria quadrado planar (D_{4h}) spin baixo, são esperadas três transições $^1A_{1g} \rightarrow ^1B_{1g}$, $^1A_{1g} \rightarrow ^1A_{2g}$ e $^1A_{1g} \rightarrow ^1E_g$ [27,62], que podemos então atribuir às absorções em 571, 491 e 468 nm , respectivamente. E as bandas em 634 e 699 nm podem ser atribuídas às transições $^1A_{1g} \rightarrow ^3A_{2g}$ e $^1A_{1g} \rightarrow ^3E_g$ proibidas por spin.

Podemos supor, pelo espectro de absorção para o cloreto de níquel adsorvido sobre a superfície de $DABCl$, que na espécie complexa formada o íon metálico encontra-se coordenado a quatro grupos organofuncionais no mesmo plano do metal, o que levaria à formação de um complexo quadrado planar, segundo o esquema III.



A formação de uma espécie complexa com esta simetria provocaria uma distorção dos grupos ligantes ancorados a superfície de sílica gel. Este fato justificaria a baixa afinidade que o íon $Ni(II)$ apresenta pela fase sólida.

Amim complexos

O íon $Ni(II)$ forma complexo com amônia com relativa facilidade. Este amim complexo de $Ni(II)$ apresenta-se em uma simetria octaédrica. Borbulhando-se amônia gasosa sobre o cloreto de níquel adsorvido, observa-se que o complexo formado apresenta bandas de absorção em 499, 571 e 612 nm (figura 16).

Comparando-se os espectros de absorção, antes e após a reação com a amônia gasosa, notamos que houve uma mudança considerável na posição das bandas de absorção. Portanto, para o íon $Ni(II)$ a adsorção de amônia gasosa não altera a simetria da espécie adsorvida.

A princípio poderíamos supor que a espécie complexa adsorvida não reage com o novo ligante adicionado, mas podemos observar que os espectros de absorção diferem principalmente com relação às intensidades das bandas de absorção, com o desaparecimento da banda em 699 nm .

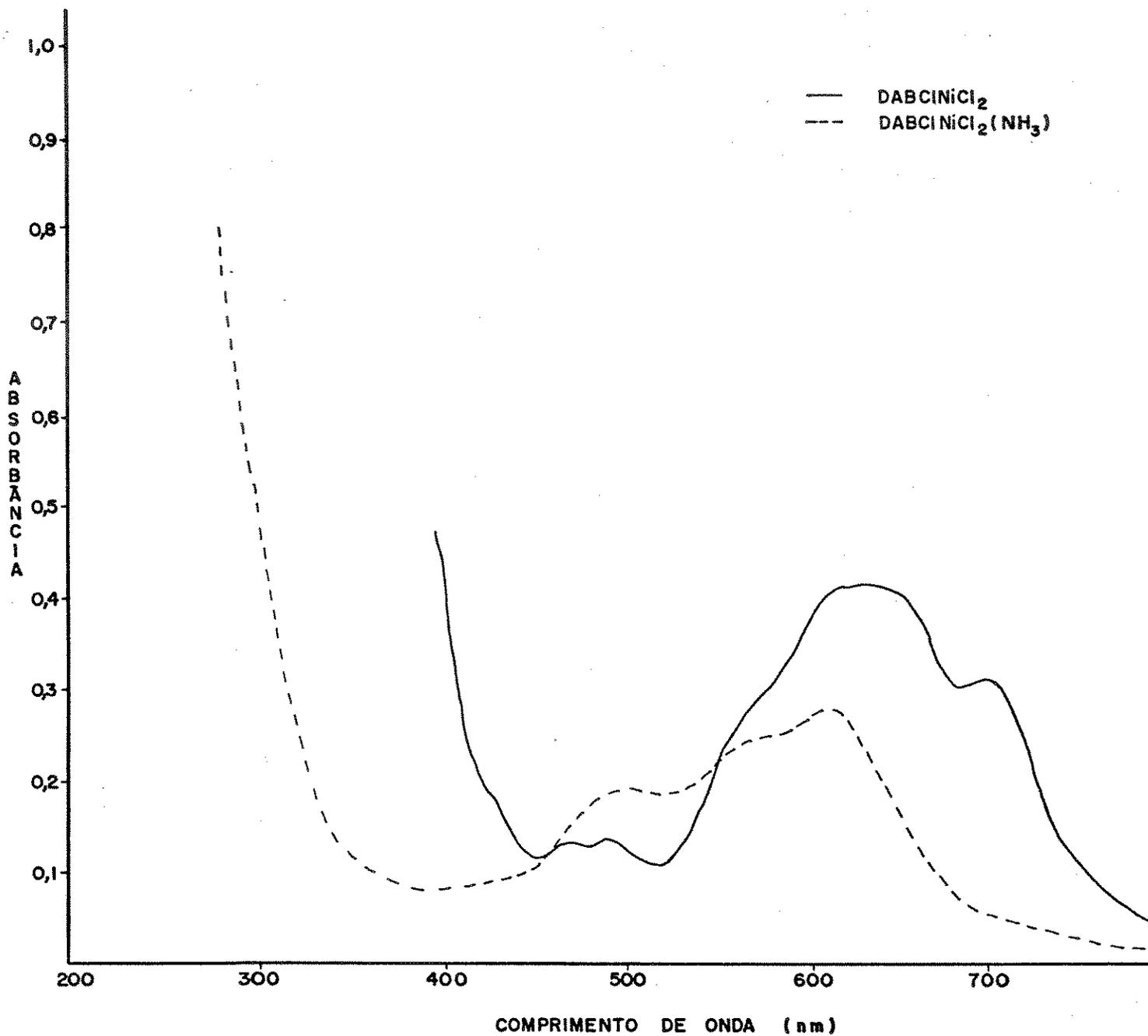
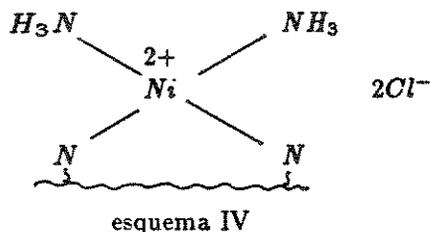


Figura 16: Espectros eletrônicos na região visível-UV para o íon $Ni(II)$ e amim complexo adsorvidos

Podemos então propor que as espécies diferenciam-se somente quanto aos ligantes nitrogenados, mas a simetria quadrado planar ainda permanece inalterada (esquema IV).



4.9 Análise Termogravimétrica

A estabilidade térmica do material funcionalizado pode ser observada pela análise termogravimétrica (ATG), expressa em termos da percentagem de perda de massa em função do aumento da temperatura.

Na figura 17 encontram-se as curvas de ATG para o material funcionalizado e para a sílica pura. Comparando-se as duas curvas de ATG notamos que elas apresentam algumas diferenças. A primeira perda de massa, que ocorre em 343 K, é comum às duas curvas e pode ser associada à perda de moléculas de água e gases adsorvidos na superfície de sílica gel. Observa-se para o *DABCl* uma segunda e grande perda de massa com relação à sílica gel pura. Esta perda de massa está associada à decomposição do grupamento orgânico ligado à superfície. Verifica-se também que o material funcionalizado mantém-se estável até uma temperatura de 547 K.

Realizou-se também a análise termogravimétrica para algumas amostras contendo amim complexos de *Cu(II)* e *Co(II)* adsorvidos, para a verificação da estabilidade dos com-

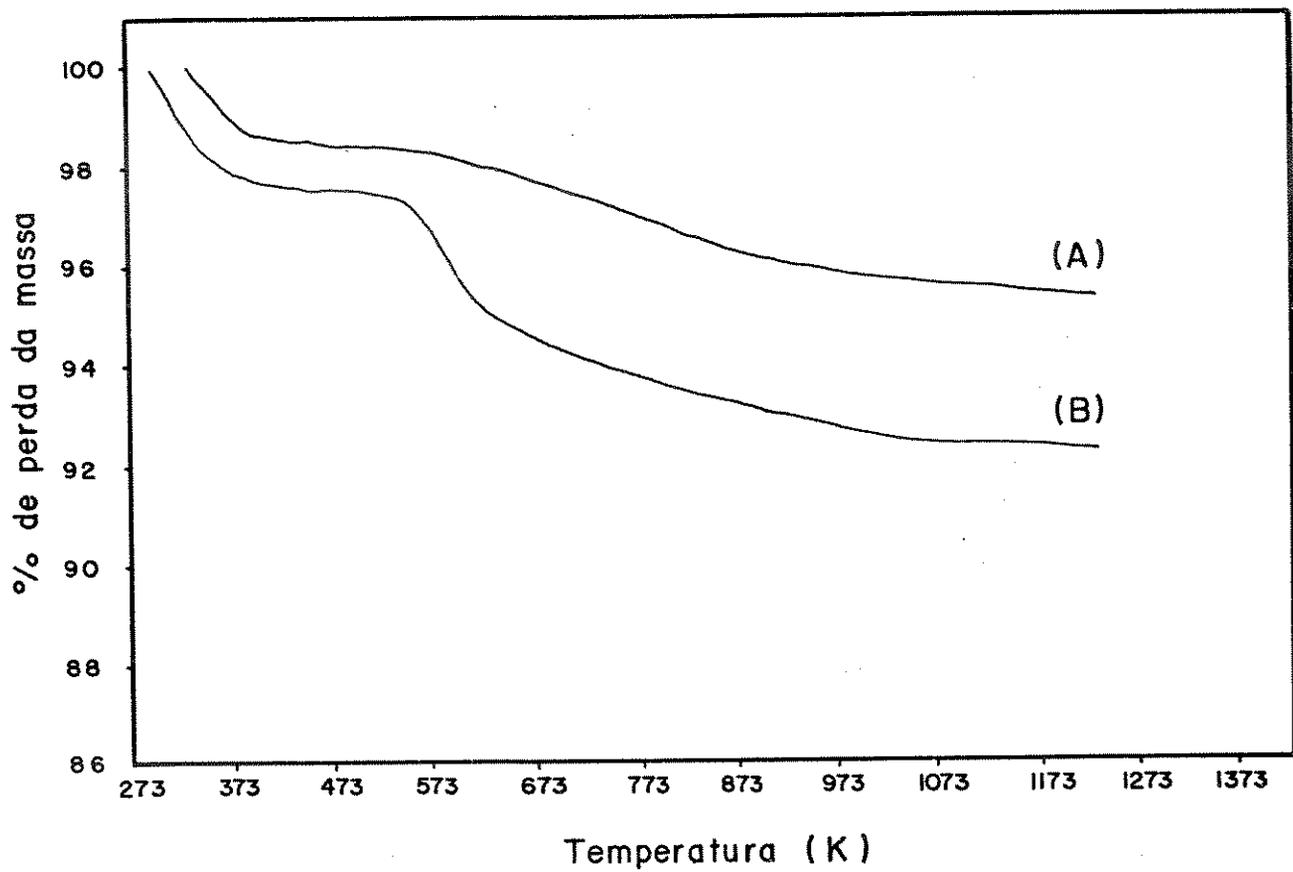


Figura 17: Curvas termogravimétricas. (A) sílica pura; (B) *DABCl*

plexos ancorados na superfície.

As curvas de ATG para os sistemas estudados podem ser observadas nas figuras 18 e 19. Nota-se que os resultados apresentados para essas amostras assemelham-se bastante com o encontrado para a superfície funcionalizada.

A primeira perda de massa para os complexos ancorados, de maneira semelhante aos dois primeiros sistemas, se deve à perda de moléculas de água e gases adsorvidos na superfície. A segunda perda de massa ocorre na mesma faixa de temperatura de decomposição do grupamento orgânico. Essas observações levam à conclusão que os amim complexos adsorvidos não se decompõem, ocorrendo a destruição do complexo formado juntamente com a decomposição do grupamento orgânico ancorado.

Encontram-se na literatura alguns trabalhos onde verificou-se as mudanças estruturais em complexos metálicos acompanhadas pela análise das curvas de ATG [63,64]. Entretanto, nas condições dos experimentos realizados com os amim complexos adsorvidos não foi verificada mudança apreciável na coordenação destas espécies.

4.10 Ressonância Paramagnética de Elétrons

O íon $Cu(II)$ possui uma configuração d^9 com um elétron desemparelhado e constitui um sistema interessante para o estudo de ressonância paramagnética de elétrons (RPE) [25]. A técnica de RPE tem sido utilizada para o estudo da coordenação e ligação de complexos do íon $Cu(II)$ com ligantes nitrogenados adsorvidos sobre sílica gel e outros suportes porosos [6,19,65,66,67].

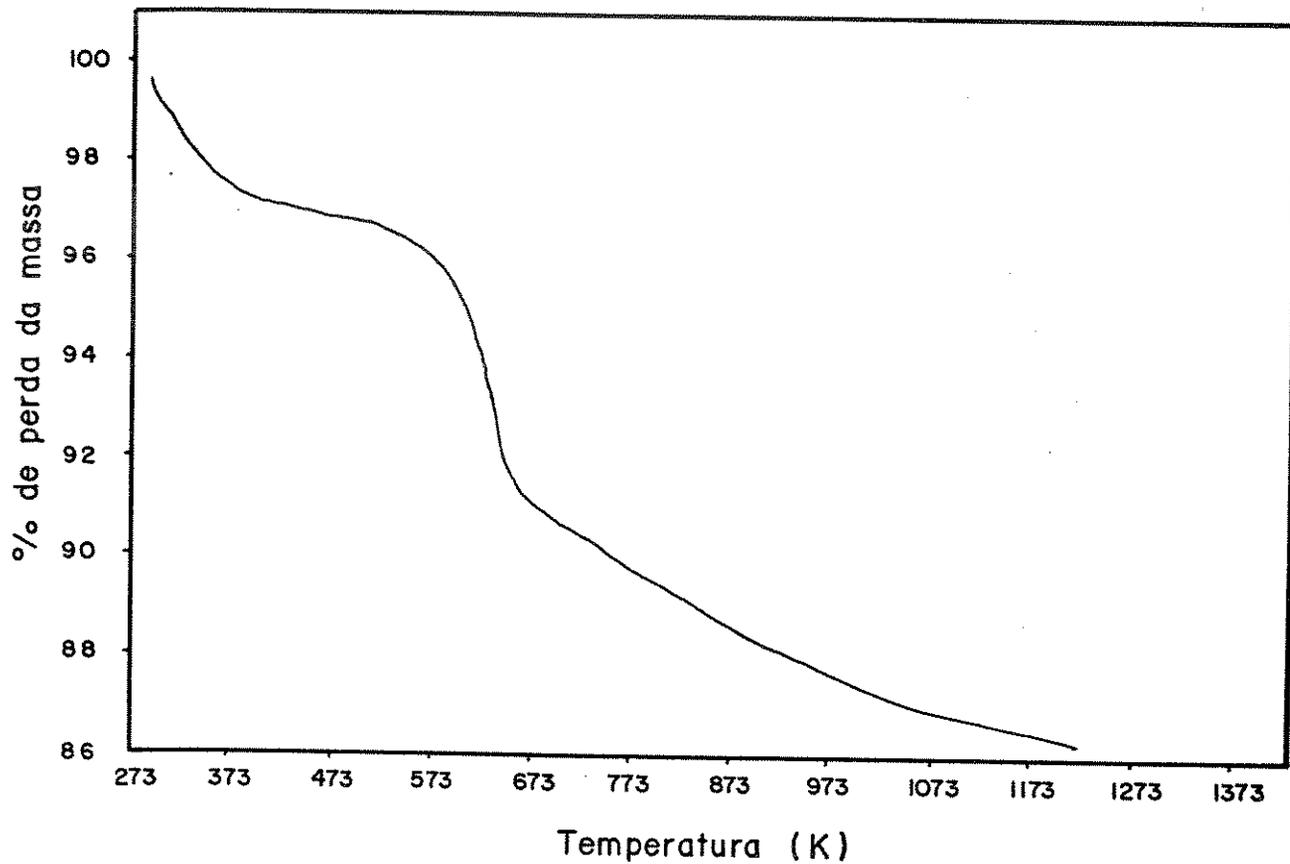


Figura 18: Curva termogravimétrica para o amim complexo de $Cu(II)$ adsorvido sobre *DABCI*

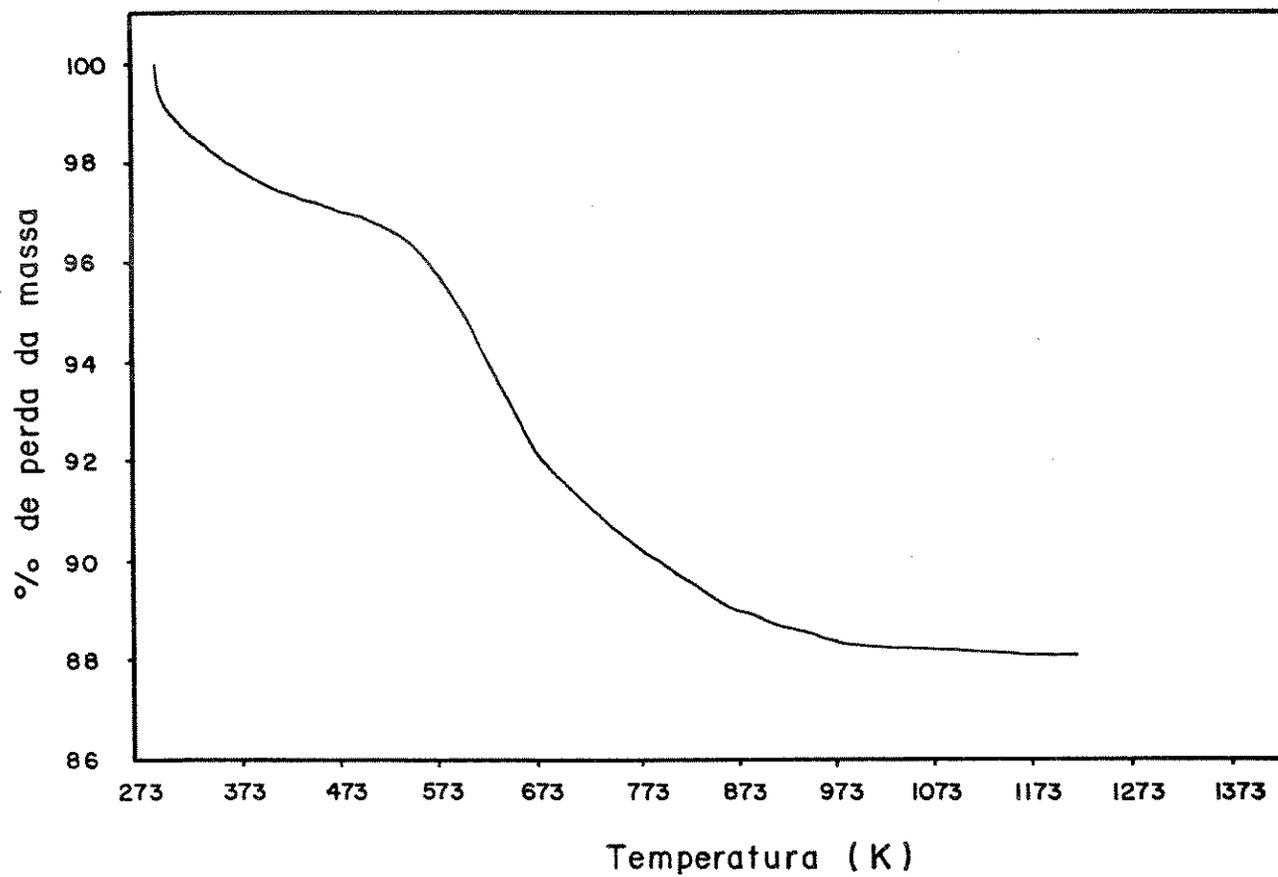


Figura 19: Curva termogravimétrica para o amim ocmplexo de $Co(II)$ adsorvido sobre *DABCI*

Devido à versatilidade deste íon metálico em assumir diversas simetrias e sofrer diferentes graus de distorção, a análise por espectroscopia eletrônica, para alguns sistemas, tem gerado muitas controvérsias. A técnica de ressonância paramagnética de elétrons mostra-se então, extremamente adequada para a elucidação estrutural das espécies complexas de $Cu(II)$.

Todas as amostras obtidas com a adsorção de íons $Cu(II)$ sobre a superfície da sílica gel modificada com 1,4-diazabicyclo(2.2.2)octano foram submetidas à análise por ressonância paramagnética de elétrons, tanto à temperatura ambiente como à temperatura do nitrogênio líquido.

4.10.1 RPE para os Íons $Cu(II)$ Adsorvidos em Superfície de $DABCl$ e $DABClO_4$

Os sistemas $DABCl.CuCl_2$, $DABCl.Cu(ClO_4)_2$ e $DABClO_4.CuCl_2$, foram submetidos à análise por RPE verificando-se assim o efeito do contra-íon, na superfície e na solução, sobre a simetria das espécies formadas na superfície. Realizou-se também a análise do sistema $DABClO_4.Cu(ClO_4)_2$ onde o contra-íon, na superfície e na solução, possui pobres propriedades coordenantes.

Em todos os sistemas estudados, o espectro de RPE obtido apresenta-se como uma sobreposição de espectros distintos, o que indica que ocorre a formação de mais de uma espécie complexa na superfície. Mas, a partir das medidas realizadas à temperatura do nitrogênio líquido foi possível determinar os valores de g , a separação hiperfina paralela e, em alguns casos, a interação super-hiperfina entre o spin nuclear dos nitrogênios ($I = 1$) e o spin

eletrônico do íon $Cu(II)$. Estes parâmetros caracterizam os complexos e suas simetrias vistos por RPE.

Na figura 20 podemos observar os espectros de RPE para os sistemas acima citados. Nota-se que o tipo de espectro é uma função do contra-íon presente tanto na superfície como em solução. Na tabela 7 encontram-se listados os parâmetros associados aos espectros de RPE para os cloro complexos de $Cu(II)$ adsorvidos.

Estudos do Cs_2CuCl_4 [68] consideram que cloro complexos de $Cu(II)$ são caracterizados por altos valores de g (2,25-2,40) e baixos valores de A_{\parallel} (25-100 G), sendo os valores de A_{\perp} difíceis de serem obtidos pela forma pouco resolvida da região perpendicular de um espectro de pó[69].

Tabela 7: Parâmetros de RPE para os cloro complexos de $Cu(II)$ adsorvidos na superfície de sílica gel modificada

Sistema	g_{\parallel}	g_{\perp}	g_3	A_{\parallel}	A_{\perp}	A_N	N
	g_1	g_2		(G)	(G)	(G)	
1. $DABClCuCl_2$	2,227	2,086		80 ± 5			
2. $DABClO_4CuCl_2$	2,340	2,076	2,051	151 ± 5			
3. $DABClCu(ClO_4)_2$	2,245	2,101		98 ± 5			
4. $DABClO_4Cu(ClO_4)_2$	2,301	2,068		155		12 ± 2	3
	2,268	2,068		185			

Em um campo ligante fraco, um sítio tetragonalmente distorcido produz em experimento de RPE um espectro axial com $g_{\parallel} > g_{\perp} > g_o$ [70], onde g_o é o g do elétron livre ($g_o = 2.0023$).

Os valores de g_{\parallel} e g_{\perp} para os sistemas $DABCl.CuCl_2$ e $DABCl.Cu(ClO_4)_2$ su-

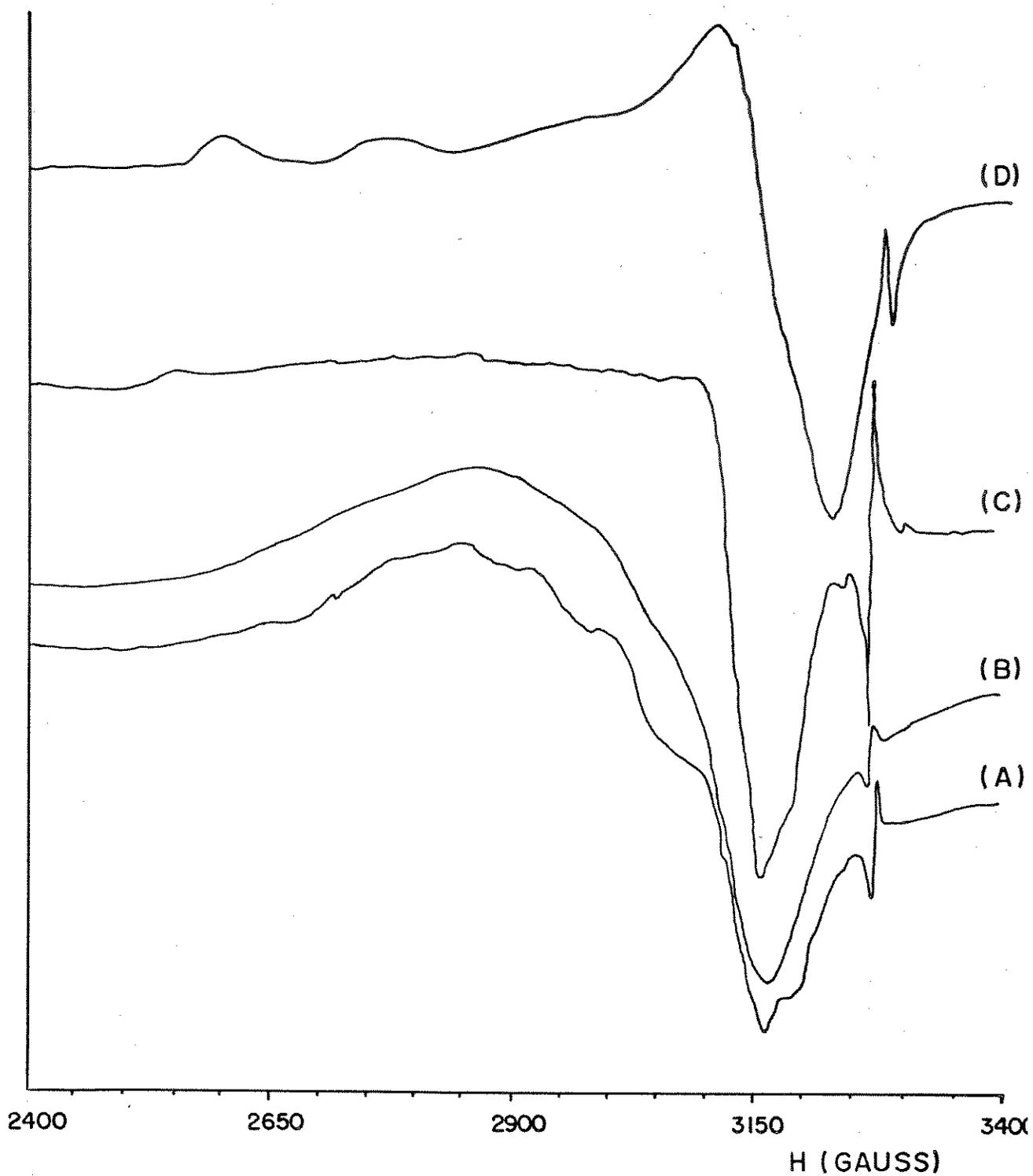


Figura 20: Espectros de ressonância paramagnética de elétrons. (A) $DABCl.CuCl_2$; (B) $DABCl.Cu(ClO_4)_2$; (C) $DABClO_4.CuCl_2$; (D) $DABClO_4.Cu(ClO_4)_2$

gerem que o íon $Cu(II)$ encontra-se em uma simetria tetraédrica, reforçado também pelos valores de $A_{\parallel} < 100$ gauss. Os dois sistemas encontram-se em uma simetria tetraédrica distorcida, porém os maiores valores dos parâmetros de RPE para o sistema $DABClCu(ClO_4)_2$ refletem uma distorção maior para esse sistema.

Complexos tetraédricos de $Cu(II)$ apresentam uma linha larga de absorção (ΔH) devido ao acoplamento spin-órbita entre o estado fundamental e o estado excitado (desdobramento do estado $^2T_{2g}$) [25], isto pode ser minimizado através da diminuição da temperatura.

Podem existir também interações spin-spin entre dois ou mais íons metálicos. Dois mecanismos explicam esse processo, uma interação dipolo - dipolo entre os íons e uma interação de troca, através do intercâmbio dos spins eletrônicos. Nenhum desses efeitos é dependente da temperatura mas ambos são inversamente proporcionais à distância. Uma interação de troca forte resulta quando íons idênticos estão agrupados em pares isolados. O efeito então é de um sistema de um único spin com $S = 1$ ou 0 (acoplamento ferro ou anti-ferromagnético).

O espectro de RPE para o sistema $DABCl.Cu(ClO_4)_2$ apresenta-se com uma forma de uma larga absorção, não resolvendo todas as componentes. Aqui observa-se um espectro onde a interação de troca ocorre provavelmente devido à presença de íon $Cu(II)$ relativamente próximos.

O sistema $DABClO_4.CuCl_2$ possui A_{\parallel} igual a $151 G$, que difere substancialmente dos outros dois sistemas. Os parâmetros g resolvem-se nas componentes g_1 , g_2 e g_3 , o que indica que a espécie complexa adsorvida não possui simetria axial. Esse tipo de espectro é característico para uma espécie complexa onde o íon $Cu(II)$ encontra-se em uma simetria

quadrado planar com distorção rômbrica. As linhas da interação hiperfina para nitrogênio sobre a componente perpendicular ao campo não se resolvem, não sendo possível a determinação do número de nitrogênios coordenados ao íon metálico.

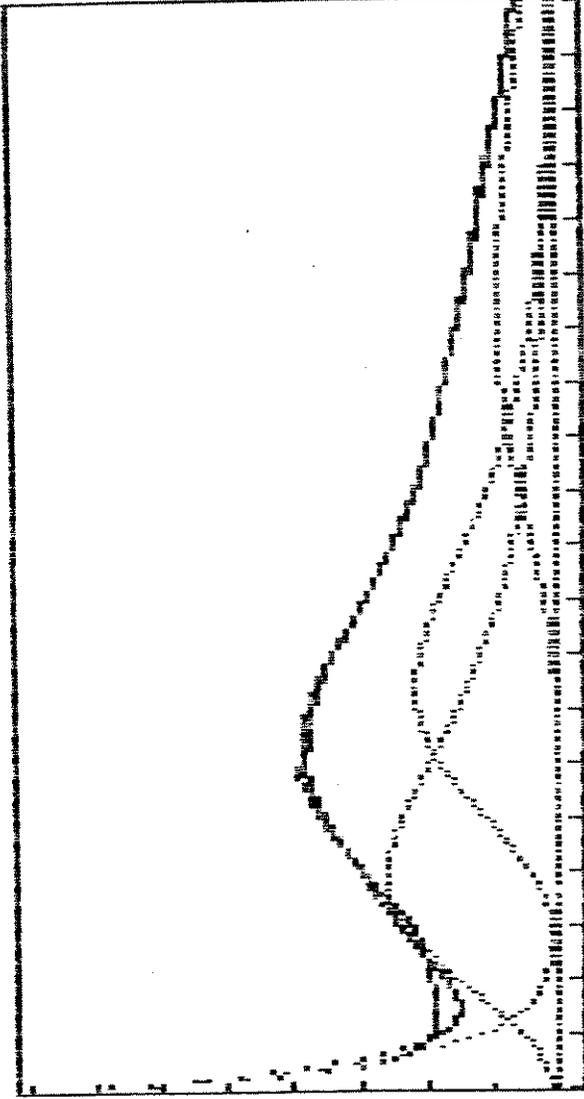
Como mencionado anteriormente, todos os espectros apresentam-se como uma sobreposição de espectros, mas a separação desses espectros, na maioria dos casos, não pode ser feita. No sistema $DABClO_4.Cu(ClO_4)_2$, entretanto, foi possível a determinação dos parâmetros de RPE para os dois espectros, onde ambos encontram-se bem resolvidos.

Schoonheydt e outros [6] estudaram a adsorção de complexos de $Cu(II)$ com amônia e etilenodiamina sobre o zeólito do tipo A. Os autores atribuem os parâmetros $g_{\parallel} = 2,3087$, $g_{\perp} = 2,067$ e $A_{\parallel} = 151 G$ à espécie $(O_I)_3Cu$ para a adsorção de $Cu(NH_3)_4^{2+}$, ou seja, o íon $Cu(II)$ ligado à superfície por três oxigênios dos grupos silanóis. Mas não encontram-se resolvidas as linhas de nitrogênio para o complexo quadrado planar formado na superfície.

Através da 2ª derivada do espectro, para o sistema $DABClO_4.Cu(ClO_4)_2$, na região perpendicular, encontram-se resolvidas as 7 linhas de nitrogênio. Para as 7 linhas de interação hiperfina associam-se três nitrogênios. O aparecimento dessas linhas na região perpendicular do espectro indica que os nitrogênios encontram-se no plano de uma espécie complexa com simetria quadrado planar, manifestada pelos valores de g_{\parallel} e g_{\perp} e pela separação entre as linhas de 155 G.

155.1

INTENSIDADE



12.5

332

1356

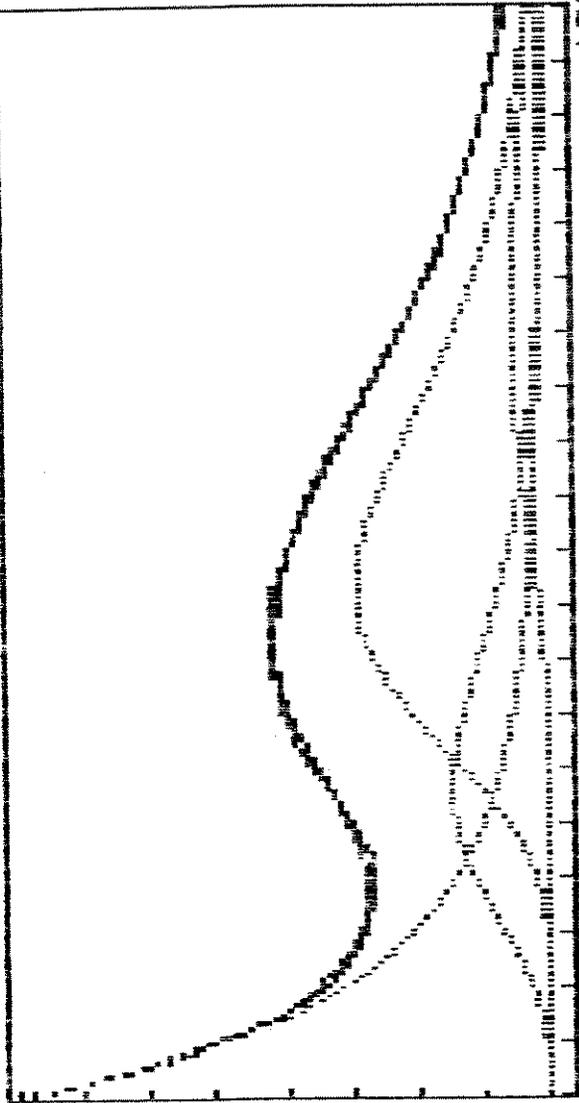
COMPRIMENTO DE ONDA - NM

DESVIO= 2.8656 NIVEL= 0 ARQUIVO: cobre-6.dat Prog.: SFG

F1	Amplitudes	Larguras	Posicoes	Areas
F2	632	10	257	7920.855
F3	50.4	8.4	534	530.597
F4	42.2	5	709	264.4463
	17.6	3.7	1067	81.6149

Sel: <F1>...<F6>/ +<Fn>: <Ins>/ SAIDA: <End>/ Ac:(Home)
Avanco rapido: (a)plitude (l)argura (p)osicao Ap:/ (n)ivel

224.69



19.2

446

1354

COMPRIMENTO DE ONDA - NM

Prog.: SFG

ARQUIVO: cobre-7.dat

DESVIO= 1.894725

NIVEL= 0

Areas
14260.81
245.0452
394.3383
53.79164

Posicoes
291
703
869
1087

Larguras
15.3
4.7
3.8
2.9

Amplitudes
743.7
41.6
82.8
14.8

Ac:(Home)

Ap:(Del)/

SAIDA: (End)/

+<Fn>: <Ins>/

Sel: <F1>...<F6>/

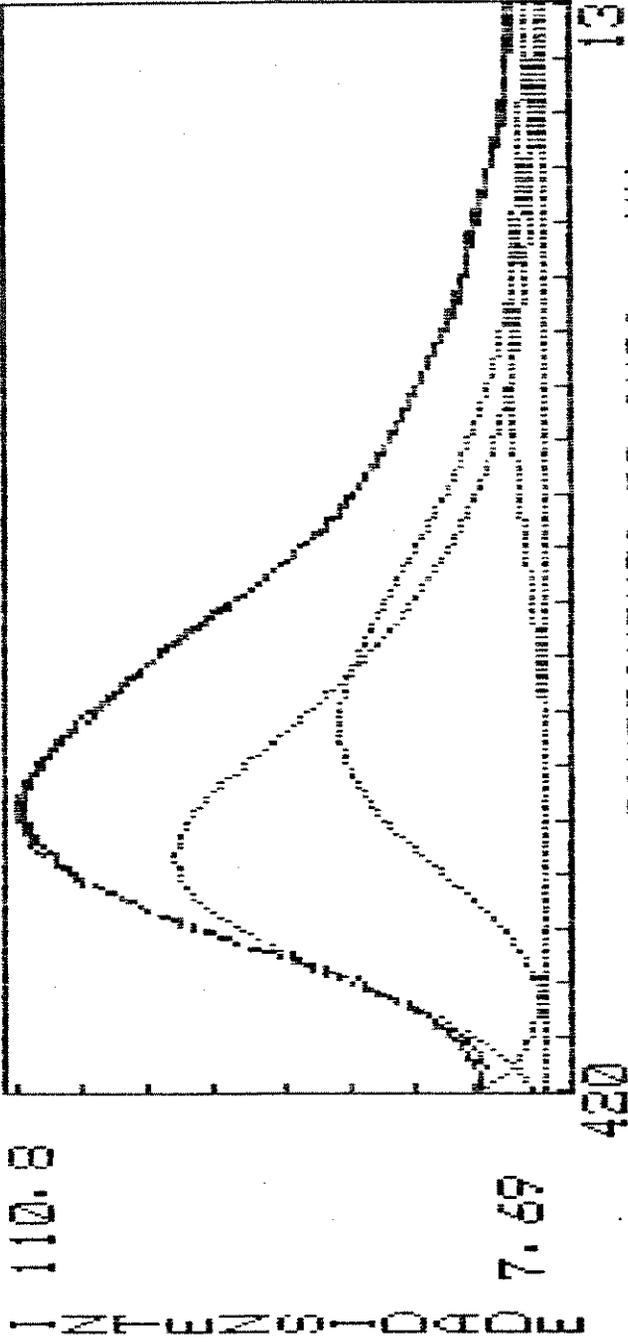
(n)ivel

(p)osicao

(l)argura

(a)plitude

Avanco rapido: (a)plitude



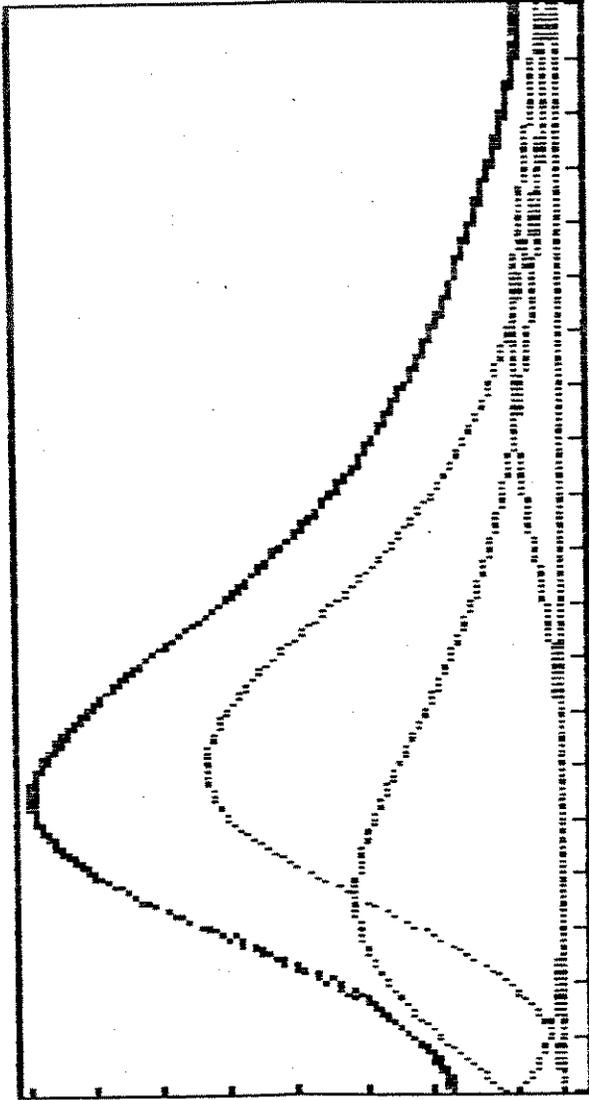
DESVIO= 1.154158 NIVEL= 0 ARQUIVO: cobre-8.dat Prog.: SFG

F1	Amplitudes	Larguras	Posicoes	Areas
F2	1600.2	11	245	22060.84
F3	77	5.9	623	569.3742
F4	44.1	4.8	737	265.2985
	7.2	3.5	1064	31.58316

Sel: <F1>...<F6>/ +<Fn>: <Ins>/ SAIDA: <End>/ Ac:(Home)
 Avanco rapido: (a)mplitude (l)argura (p)osicao (n)ivel

88.9

INTENSIDADE



7.09

464

1356

COMPRIMENTO DE ONDA - NIM

DESVIO= .7692944

NIVEL= 0

ARQUIVO: cobre-9.dat

Prog.: SFG

Amplitudes

Larguras

Posicoes

Areas

F1 1700.1

F2 35.3

F3 59

F4 8.2

11.2

7

4.6

251

731

1065

23864.23

309.6904

340.1456

29.80347

29.80347

Ac: (Home)

Sel: <F1>...<F6>/

+<Fn>: <Ins>/

SAIDA: <End>/

Ap: /

Avanco rapido: (a)plitude

(l)argura

(p)osicao

(n)ivel

4.10.2 Espectros de RPE para os Amim Complexos de $Cu(II)$ Adsorvidos

Foram realizados os espectros de ressonância paramagnética de elétrons para os complexos formados na superfície de $DABCl.CuCl_2$, $DABCl.Cu(ClO_4)_2$ e $DABClO_4.CuCl_2$, após a adsorção de amônia gasosa, sem e com tratamento térmico das amostras a uma temperatura de 353 K por duas horas.

Para todos os sistemas durante o borbulhamento de amônia, o solvente (etanol) adquiriu coloração azul indicando que parte do íon metálico na superfície é deslocado para a solução, como verificado anteriormente, devido às constantes de estabilidade destes complexos na superfície ou em solução [47]. Fez-se, então, a análise de RPE para a solução após o borbulhamento de amônia.

Na figura 21 encontram-se os espectros de RPE para os sistemas contendo os amim complexos de $Cu(II)$ adsorvidos. Com excessão do sistema $DABCl.CuCl_2(NH_3)$, os demais sistemas são semelhantes. Na figura 22 podemos observar os espectros de RPE para as mesmas amostras após o tratamento térmico, onde todos os sistemas apresentam o mesmo espectro.

Na tabela 8 encontram-se listados os parâmetros de RPE para as superfícies contendo os amim complexos adsorvidos, antes e após o tratamento térmico como também para a solução resultante do borbulhamento de amônia gasosa.

Analisando-se os parâmetros de RPE para a solução onde $g_{\parallel} = 2,247$, $g_{\perp} = 2,052$ e $A_{\parallel} = 174 G$, verificou-se que os mesmos são característicos da espécie quadrado planar $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ [6]. As nove linhas com $A_N = 12G$ podem ser identificadas como núcleos

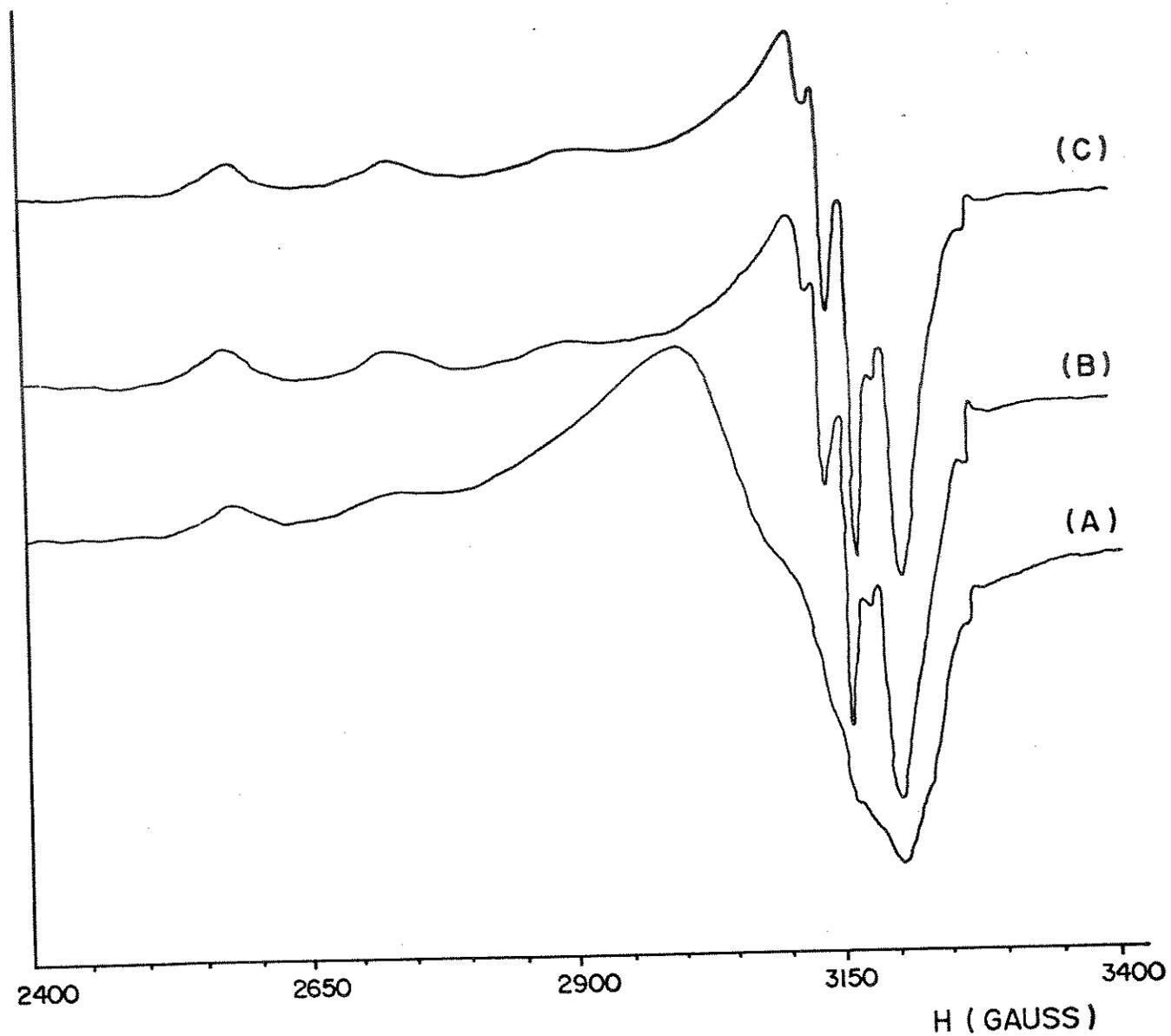


Figura 21: Espectros de ressonância paramagnética de elétrons. (A) $DABCl.CuCl_2.NH_3$; (B) $DABClO_4.CuCl_2.NH_3$; (C) $DABCl.Cu(ClO_4)_2.NH_3$

Tabela 8: Parâmetros de RPE para os amim complexos de $Cu(II)$ adsorvidos

Sistema	g_{\parallel}	g_{\perp}		A_{\parallel}	A_{\perp}	A_N	N
	g_1	g_2	g_3	(G)	(G)	(G)	
1. $DABClCuCl_2NH_3$	2,284	2,082		166±3	21±5		
		2,121					
2. $DABClCuCl_2NH_3$	2,304	2,073		158±5	19±5		
aquec. 353 K	2,267	2,073		200±5	19±5		
3. $DABClO_4CuCl_2NH_3$	2,302	2,066		160	22±5		
	2,270	2,066		185	22±5		
4. $DABClO_4CuCl_2NH_3$	2,303	2,065		160		12±2	3
aquec. 353 K	2,268	2,065		186		12±2	3
5. $DABClCu(ClO_4)_2NH_3$	2,303	2,067		160	22±5		
	2,267	2,067		188	22±5		
6. $DABClCu(ClO_4)_2NH_3$	2,301	2,066		160		12±2	3
aquec. 353 K	2,269	2,066		185		12±2	3
7. Solução	2,247	2,052		174		12,6	4

equivalentes de 4 nitrogênios, isto é, das moléculas de amônia coordenadas no plano equatorial.

Podemos observar que, para todos os sistemas, antes e após o tratamento térmico, os espectros obtidos compõem-se da sobreposição de dois espectros, o que indica a formação de mais de uma espécie na superfície.

Nos sistemas $DABClO_4.CuCl_2(NH_3)$ e $DABCl.Cu(ClO_4)_2(NH_3)$ as espécies complexas formadas são idênticas e não sofrem o efeito do aumento de temperatura. Mesmo após serem aquecidas à 353 K as espécies mantêm sua simetria inalterada.

Considerando o sistema $DABCl.CuCl_2(NH_3)$, observa-se que a simetria das espécies ancoradas à superfície sofre uma ligeira alteração quando o mesmo é submetido ao aumento da temperatura. O tratamento térmico desta amostra leva à formação na superfície de espécies complexas com a mesma simetria das espécies formadas nos outros sistemas.

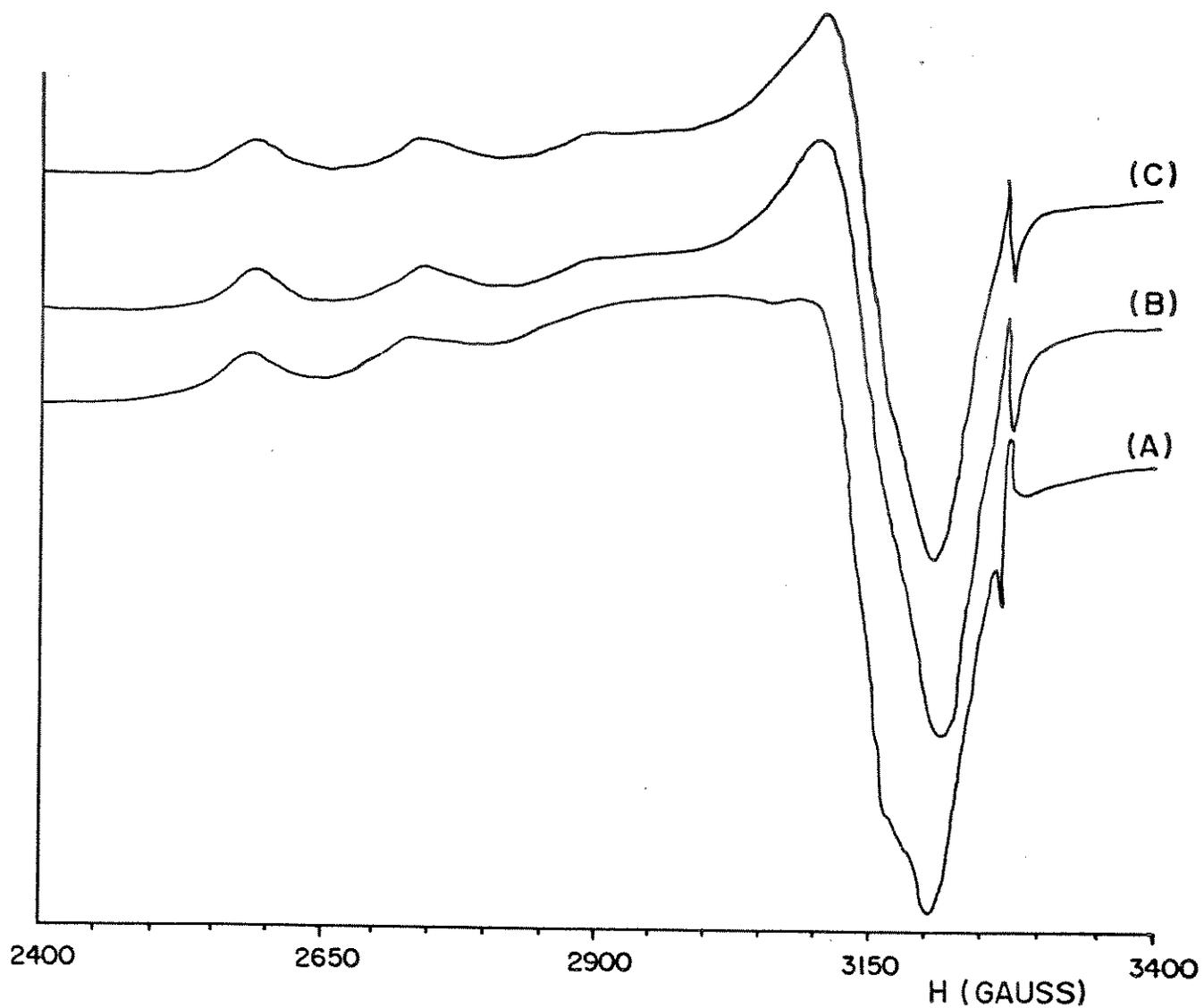


Figura 22: Espectros de ressonância paramagnética de elétrons para amim complexos após tratamento térmico. (A) $DABCl.CuCl_2.NH_3$; (B) $DABClO_4.CuCl_2.NH_3$; (C) $DABCl.Cu(ClO_4)_2.NH_3$

Os altos valores de A_{\parallel} são característicos de uma simetria tetragonal, os valores de g indicam uma simetria quadrado planar (D_{4h}) para as duas espécies formadas na superfície, nos sistemas onde íons perclorato estão presentes. Os valores de A_N para complexos $Cu-NH_3$ encontram-se na faixa de 12 - 14 G [71,72].

Nestes dois sistemas, após o tratamento térmico, as linhas de nitrogênio se resolvem na componente perpendicular ao campo, em sete linhas ($A_N = 12 G$), o que demonstra a formação de espécies coordenadas a três nitrogênios no plano equatorial.

Comparando-se as espécies formadas pela adsorção de amônia gasosa com o sistema $DABClO_4.Cu(ClO_4)_2$, notamos que as mesmas possuem a mesma simetria, o que sugere a preferência do íon metálico por ligantes nitrogenados.

No sistema $DABCl.CuCl_2(NH_3)$ as espécies complexas diferem das espécies formadas nos outros sistemas. Uma das espécies apresenta somente um valor de g e a interação hiperfina não está resolvida.

No limite da simetria axial é bastante fácil se obter informações dos valores de g e A , já que um octaédrio com alongamento dos eixos axiais apresenta $g_{\parallel} > g_{\perp}$ $A_{\perp} < A_{\parallel}$ entre 120 - 200 G [73]. A espécie com $g_{\parallel} = 2,284$ e $g_{\perp} = 2,082$ possui valores comparáveis a complexos em simetria octaédrica distorcida pelo alongamento dos eixos axiais [25].

5 Conclusões

A modificação da superfície da sílica gel realizou-se pela substituição do hidrogênio ácido dos grupos silanóis pelo agente modificador. A síntese do agente modificador foi evidenciada pela análise através de espectroscopia i.v. e RMN ^1H , demonstrando que a diamina terciária reage rapidamente com o 3-cloropropiltrimetoxissilano, com a formação de um produto que possui um nitrogênio quaternário.

A sílica gel funcionalizada foi caracterizada por espectroscopia i.v., determinação do cloro ionizado, análise de nitrogênio e determinação da área superficial específica. Ocorreu um decréscimo na área superficial específica após a modificação da superfície, característica pelo recobrimento dos poros na superfície. O *DABCl* apresentou bandas de absorção no i.v. características do grupamento funcional livre, apresentando um grau de funcionalização de $0,35 \text{ mmol.g}^{-1}$, resultado esse concordante com a análise de nitrogênio e do cloro ionizado.

O *DABCl* possui a capacidade de adsorver íons *Cu(II)*, *Co(II)*, *Ni(II)*, *Zn(II)*, *Cd(II)* e *Hg(II)* de soluções etanólicas. Apesar da adsorção dos cloretos desses íons metálicos mostrar-se seletiva para os íons *Cu(II)* e *Cd(II)*, na realidade, o material não demonstra seletividade frente aos íons metálicos.

Como o processo de adsorção desses cloretos metálicos está associado a um processo de invasão do material, o material parece ser seletivo. Mas, determinando-se a invasão do material, pela lavagem da superfície com o solvente, verificou-se que os íons *Cu(II)* e *Cd(II)* são adsorvidos, aproximadamente, na mesma proporção em que se encontram os outros íons

metálicos.

Apesar do material não ser seletivo, o ligante ancorado não perde sua capacidade coordenante e o material adsorve os íons metálicos significativamente, com excessão para o íon $Ni(II)$.

Verificou-se que o processo de invasão do material é uma função da concentração: quanto maior a concentração do íon metálico na solução inicial maior será a quantidade de espécies neutras que serão adsorvidas fisicamente pelo suporte. Este efeito também depende do íon metálico envolvido.

Para os cloretos metálicos estudados, a invasão de espécies neutras na matriz sólida foi maior para o $Cd(II)$ seguido pelo $Cu(II)$ e sendo quase desprezível para o $Zn(II)$. Então, quando a adsorção do íon metálico mantém-se abaixo da capacidade máxima de adsorção do material, o processo de adsorção é preferencial ao processo de invasão.

O íon $Ni(II)$ foi o único íon metálico, dentre os estudados, adsorvido em quantidades desprezíveis. Este comportamento está associado à maior interação deste íon metálico com o solvente, como também à simetria pouco favorável que este íon metálico assume ao ser adsorvido.

$Ni(II)$, quando complexado ao ligante livre, em meio etanólico, assume uma simetria tetraédrica [48,78], entretanto, ao ser adsorvido sobre a superfície contendo o ligante ancorado, este íon assume uma simetria quadrado planar. Para esta simetria seriam necessários sítios de adsorção específicos, onde a distância entre os grupos funcionais ancorados seja adequada, o que limita sua adsorção.

O material funcionalizado possui uma alta afinidade pelo íon perclorato, que troca facilmente com os íons cloreto na superfície, portanto, o material atua como um trocador aniônico.

A substituição do íon cloreto na superfície pelo íon perclorato ($DABClO_4$) leva a um decréscimo na adsorção dos cloretos de $Cu(II)$ e $Co(II)$ em cerca de 50%. Por estes experimentos pode-se concluir que, durante o processo de adsorção dos cloretos metálicos, ocorre a adsorção de mais de uma espécie complexa. Então, o equilíbrio de adsorção não é determinado pela formação de uma única espécie na superfície e sim pelo conjunto de um ou mais equilíbrios.

Substituindo-se o contra-íon na solução por um ânion com propriedades coordenantes menos intensas, a adsorção do íon $Cu(II)$ é drasticamente afetada. O decréscimo na quantidade do íon metálico adsorvido com o aumento da concentração do íon metálico está associado à formação de espécies complexas com diversas simetrias na superfície.

Quando a adsorção do perclorato de cobre se dá na superfície de $DABClO_4$, a análise por ressonância paramagnética de elétrons demonstrou que a espécie complexa formada possui uma simetria quadrado planar, onde o íon metálico encontra-se coordenado a três nitrogênios do ligante ancorado.

Considerando este fato pode-se imaginar que, durante o processo de adsorção do perclorato de cobre sobre a superfície de $DABCl$, ocorra a migração do ânion ancorado à superfície para a solução, associando-se a esfera de coordenação do íon metálico e a espécie complexa formada adsorvida pela superfície. Com o aumento da concentração de íon perclo-

rato na solução, já que o mesmo possui uma alta afinidade pela superfície, começa a ocorrer um processo de troca aniônica. Como a quantidade de ligantes, íons cloretos, não é suficiente para satisfazer a quantidade de íons cobre em solução, a espécie adsorvida é diferente daquela formada na região diluída, passando o sistema a se comportar como se o ânion na superfície e na solução fossem o mesmo.

Com o conjunto de dados obtidos através das isotermas de adsorção, podemos dizer que o ânion presente na superfície determinará a espécie complexa formada, sendo esta uma função da relação entre o contra-íon em solução e na superfície.

Os espectros eletrônicos demonstraram que os íons $Co(II)$ e $Cu(II)$, adsorvidos na superfície de $DABCl$, encontram-se em uma simetria tetraédrica distorcida. Os espectros demonstraram, também, que ocorre a formação de mais de uma espécie complexa na superfície.

A substituição do contra-íon na superfície, altera a simetria das espécies complexas de $Cu(II)$, mas o íon $Co(II)$ não exibe o mesmo comportamento. A mudança de simetria das espécies complexas de $Cu(II)$ pode estar associada à facilidade deste íon em assumir diversas simetrias [45].

Durante o processo de adsorção ocorre a formação de mais de uma espécie complexa de $Cu(II)$ com simetria tetraédrica, para os sistemas $DABCl.CuCl_2$ e $DABCl.Cu(ClO_4)_2$, com diferentes graus de distorção, o que ficou evidenciado pelos resultados obtidos através dos espectros eletrônicos e dos resultados de RPE. Mas, para o sistema $DABClO_4.CuCl_2$ a espécie complexa formada possui simetria quadrado planar.

Para o processo de adsorção do íon $Co(II)$ temos uma situação semelhante às

do íon $Cu(II)$, sendo que a espécie complexa formada no sistema $DABClO_4.CoCl_2$ ainda mantém a mesma simetria.

As espécies complexas adsorvidas podem sofrer reações de adição de ligantes na superfície. A reação dos íons metálicos de $Cu(II)$, $Co(II)$ e $Ni(II)$ com amônia gasosa ocorre com relativa facilidade, formando na superfície amim complexos que possuem simetria característica. Através da análise por RPE, para o íon $Cu(II)$, e por espectroscopia eletrônica, foi possível a determinação da simetria das espécies formadas na superfície.

O íon $Cu(II)$ adsorvido altera a simetria tetraédrica distorcida para uma simetria octaédrica distorcida tetragonalmente ou quadrado planar, dependendo do contra-íon presente na superfície. Entretanto, o íon $Co(II)$ mantém a simetria tetraédrica, ocorrendo apenas a substituição dos ligantes na sua esfera de coordenação.

O amim complexo de $Ni(II)$ formado sobre a superfície não altera a simetria a espécie complexa adsorvida, as diferenças entre os dois espectros eletrônicos se deve somente à substituição dos ligantes nitrogenados.

Sobre o efeito do aumento de temperatura os amim complexos não sofrem mudanças apreciáveis em sua simetria, este fato pode ser observado tanto pelos resultados de RPE como pela análise termogravimétrica, onde não foram observadas mudanças apreciáveis.

Com os resultados aqui expostos pudemos observar o efeito da superfície sobre as espécies complexas formadas de íons metálicos. Quando comparamos a formação das espécies complexas desses íons metálicos com os ligantes livres em solução, as simetrias são bem diferentes quando consideramos o ligante na superfície. A superfície também exerce um efeito

sobre a estabilidade das espécies complexas, visto que muitas das quais são instáveis quando em solução.

O material funcionalizado mostrou-se bastante estável mantendo-se inalterado durante um longo período, bem como as espécies complexas adsorvidas.

Esse trabalho pode ser considerado como uma pequena contribuição para o estudo do processo de adsorção de íons metálicos em solução, pelo conhecimento do arranjo estrutural dessas espécies nos sítios de adsorção, contribuindo assim para melhor entendermos o processo de adsorção.

Referências

- [1] CIOLA, R., *Fundamentos da Catálise*, 1ª Ed., EDUSP, São Paulo (1981).
- [2] ITO, T. e KENJO, Y., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **41**, 614 (1968).
- [3] OSCIK, J., *Adsorption*, John Wiley & Sons, New York (1982).
- [4] LISICHKIN, G.V., KUDRYAUTSEV, G.V. e NESTERENKO, P.N., *J. Anal. Chem. - USSR* **38**, 1684 (1983).
- [5] VOLKOV, V.I., GRINOR EVA, G.A., MUROMTSEV, V.I., NIKOLAEV, N.I. e POPKOV, Yu.M., *Russ. J. Phys. Chem.* **53**, 137 (1979).
- [6] SCHOONHEYDT, R.A., PEIGNEUR, P. e UYTTERHOEVEN, J.B., *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* **73**, 2551 (1977).
- [7] BRAUN, T. e FARAG, A.B., *Talanta* **19**, 129 (1972).
- [8] SILVA, M.A.A., *Síntese e Imobilização de Complexos de Co(II) com Grupos 3-Propilimidazol Ancorados em (SiO₂)_n*, Tese de Mestrado, Instituto de Química da UNICAMP, Campinas, SP (1984).
- [9] ANDREOTTI, E.I.S., *Sílica Gel Funcionalizada com Piperazina - Propriedades de Adsorção de Íons Metálicos em Meio Etanólico*, Tese de Mestrado, Instituto de Química da UNICAMP, Campinas, SP (1989).
- [10] SILVA, E.O., *Estudo das Propriedades de Troca Iônica do Silicofosfato de Zircônio (IV)*, Tese de Mestrado, Instituto de Química da UNICAMP, Campinas, SP (1988).
- [11] GUSHIKEM, Y. e MOREIRA, J.C., *J. Colloid Interface Sci.* **107**, 70 (1985).
- [12] AIROLDI, C., GUSHIKEM, Y. e ESPINOLA, J.C.P., *Colloids Surf.* **17**, 316 (1986).
- [13] SESHORI, T. e HAUPT, H.J., *Anal. Chem.* **60**, 47 (1988).
- [14] IAMAMOTO, M. e GUSHIKEM, Y., *J. Colloid Interface Sci.* **129**, 162 (1989).
- [15] TANAKA, K., SHINODA, S., TAKAI, N., TAKAHASHI, H. e SAITO, Y., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **53**, 1242 (1980).
- [16] LEAL, O., AMDERSON, D.L., BOWMAN, R.G., BASOLO, F. e BURWELL Jr., R.L., *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 5125 (1975).
- [17] PAZ ZALDIVAR, G.A., *Propriedades de Adsorção dos Cloretos Metálicos sobre Superfície de Sílica Gel Modificada*. Tese de Mestrado, Instituto de Química da UNICAMP, Campinas, SP (1986).

- [18] GOLUBEV, V.B., KUDRYAVTSEV, G.V., LISICHKIN, G.V. e MIL'CHENCKO, D.V., *Russ. J. Phys. Chem.* **59**, 1674 (1985).
- [19] FILIPOV, A.P., ZYATKOVSKII, V.M. e KARPENKO, I.A., *Teoret. Exp. Chem.* **17**, 278 (1981).
- [20] SKOPENKO, V.V., LISHIKO, T.P., SUKHAN, T.A., TROFIMCHUK, A.K. e TRACHEVSKII, V.V., *Russ. J. Inorg. Chem.* **26**, 1331 (1981).
- [21] von ZELEWSKY, A. e BEMTGEN, J-M, *Inorg. Chem.* **21**, 1771 (1982).
- [22] TOMINAGA, H., KANEKO, M. e ONO, Y., *J. Catal.* **50**, 400 (1977).
- [23] WOO, S.I. e HILL Jr., C.G., *J. Mol. Catal.* **15**, 309 (1982).
- [24] BURGGRAF, L.W., KENDALL, D.S., LEYDEN, D.E. e PERN, E.J., *Anal. Chim. Acta* **129**, 19 (1981).
- [25] HATHAWAY, B.J. e BILLING, D.E., *Coord. Chem. Revs.* **5**, 143 (1970).
- [26] SMITH, D., *Coord. Chem. Revs.* **21**, 93 (1976).
- [27] LEVER, A.B.P., *Inorganic Electronic Spectroscopy*, Elsevier Publishing Cia, New York (1968).
- [28] POOLE Jr., C.P. e FARACH, H. A., *The Theory of Magnetic Resonance*, John Wiley & Sons, New York, (1983).
- [29] CADOGAN, D.F., SAWYER, D.T., *Anal. Chem.* **42**, 190 (1970).
- [30] ILER, R.K., *The Chemistry of Silica*, John Wiley & Sons, New York (1979).
- [31] FRYE, J.S., HAWKINS, B.L., MACIEL, G.E., *J. Catal.* **98**, 44 (1986).
- [32] VOGEL, A.I., *Análise Inorgânica Quantitativa*, 4ª Ed., Guanabara Dois, Rio de Janeiro, RJ (1981).
- [33] BRUNAUER, S., EMMETT, P.H. e TELLER, E., *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 309 (1938).
- [34] FLASCHKA, H.A., *EDTA Titrations - An Introduction to Theory and Practice*, 2ª Ed., Pergamon Press, Oxford (1967).
- [35] KUBOTA, L., MOREIRA, J.C. e IONASHIKO, M., *Ecl. Quim.* **11-12**, 89 (1988).
- [36] PINE, S.H., CHENEY, J., CATTO, B. e PETERSEN, J.D., *J. Org. Chem.* **39**, 130 (1974).
-
- [37] THORP, J.M., *J. Phys. Chem.* **66**, 1986 (1962).

- [38] ANDERSON, J.H. e WICKERSHAN, K.A., *Surf. Sci.* **2**, 252 (1964).
- [39] BOURDAT, M., *Chemtech*, 370 (1974).
- [40] LEYDEN, D.E. e LUTTRELL, G.H., *Anal. Chem.* **47**, 1612 (1975).
- [41] TUNDO, P., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 641 (1977).
- [42] SINDORF, D.W. e MACIEL, G.E., *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 3767 (1983).
- [43] UNGER, K.K., BECKER, N., ROUMELIOTIS, P., *J. Chromat.* **125**, 115 (1976).
- [44] IRVING, H. e WILLIAMS, R.J.P., *J. Chem. Soc.*, 3192 (1953).
- [45] GAZO, J., BERSUKER, I.B., GARAJ, J., KABESOVÁ, M., KOHOUT, J., LANGFELDEROVÁ, H., MELNIK, M., SERÁTOR, M. e VALACH, F., *Coord. Chem. Rev.* **19**, 253 (1976).
- [46] IAMAMOTO, M.S., *Adsorção de Ânions Complexos sobre a Superfície da Sílica Quimicamente Modificada com o Íon Piridínio*, Tese de Doutorado, Instituto de Química da UNICAMP, Campinas, SP (1989).
- [47] HELFFERICH, F., *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 3237 (1962).
- [48] GERLOCH, M. e MANNING, M.R., *Inorg. Chem.* **20**, 1051 (1981).
- [49] LEVER, A.B.P. e NELSON, S.M., *J. Chem. Soc. (A)*, 859 (1966).
- [50] GOODGAME, D.M.L., GOODGAME, M. e COTTON, F.A., *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 4161 (1961).
- [51] HITCHMAN, M.A. e CASSIDY, P.J., *Inorg. Chem.* **17**, 1682 (1978).
- [52] GARRET, B.B., GOEDKEN, V.L. e QUAGLIANO, J.V., *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 489 (1970).
- [53] GEOFFROY, M., WERMEILLE, M., BUCHECKER, C.O., SAUVAG, J.P. e BERNARDINELLI, G., *Inorg. Chim. Acta* **167**, 157 (1990).
- [54] RILEY, M.J. e HITCHMAN, M.A., *Inorg. Chem.* **26**, 3205 (1987).
- [55] HITCHMAN, M.A. e CASSIDY, P.J., *Inorg. Chem.* **18**, 1745 (1979).
- [56] QUAGLIANO, J.V., BANERJEE, A.K., GOEDKEN, V.L. e VALLARINO, L.M., *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 482 (1970).
- [57] MELLO, W.L.B. e NASCIMENTO, O.R., submetido à publicação.

- [58] DEETH, R.J., HITCHMAN, M.A., LEHMANN, G. e SACHS, H., *Inorg. Chem.* **23**, 1310 (1984).
- [59] SCOTT, B., GEISER, V., WILLETT, R.D., PTYAL, B., LANDEE, C.P, GREENEY, R.E., MANFREDINI, T., PELLACANI, G.C., CORRADI, A.B. e BATTAGLIA, L.P., *Inorg. Chem.* **27**, 2454 (1988).
- [60] LOBOV, B.I., SHUTAYA, N.I., BEKMAN, V.V., *Russ. J. Phys. Chem.* **59**, 899 (1985).
- [61] FERGUSON, J., em *J. Chem. Phys.* **32**, 528 (1960).
- [62] HITCHMAN, M.A. e BREMMER, J.B., *Inorg. Chim. Acta.* **27**, L61 (1978).
- [63] NAGASE, K., YOKOBAYASHI, H. e SONE, K., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **49**, 1563 (1976).
- [64] YOKOBAYASHI, H., NAGASE, K. e SONE, K., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **51**, 2569 (1978).
- [65] TANCREDO, A., MOREIRA, J.C., GUSHIKEM, Y. e NASCIMENTO, O.R., *Colloids Surf.* **19**, 41 (1986).
- [66] MARTINI, G. e BURLAMACCHI, L., *J. Phys. Chem.* **83**, 2505 (1979).
- [67] ICHIKAWA, T., YOSHIDA, H., KEVAN, L., *J. Chem. Phys.* **75**, 2485 (1981).
- [68] SHARNOFF, M., *J. Chem. Phys.* **42**, 3383 (1965).
- [69] BENCINI, A., BERTINI, I., GATTESCHI, D. e SCOZZAFAVA, A., *Inorg. Chem.* **17**, 3194 (1978).
- [70] PENFIELD, K.W., GAY, R.R., HIMMELWRIGHT, R.S., EICKMAN, N.C., NORRIS, V.A., FREEMAN, H.C. e SOLOMON, E.I., *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 4382 (1981).
- [71] VANSANT, E.F. e LUNSFORD, J.H., *J. Phys. Chem.* **76**, 2860 (1972).
- [72] MARTINI, G. e BASSETTI, V., *J. Phys. Chem.* **83**, 2511 (1979).
- [73] BERTINI, I., GATTESCHI, D. e SCOZZAFAVA, A., *Coord. Chem. Revs.* **29**, 67 (1979).
- [74] MOREIRA, J.C. e GUSHIKEM, Y., *Anal. Chim. Acta.* **176**, 263 (1985).
- [75] GUSHIKEM, Y. e IAMAMOTO, M.S., *J. Colloid Interf. Sci.* **134**, 275 (1990).
- [76] TAKAYANAGI, H., TOKUDA, H., UEHIRA, H., FUJIMURA, K. e ANDO, T., *J. Chromat.* **356**, 15 (1986).
- [77] CAPKA, M. e HETFLEJS, J., *Coll. Czech. Chem. Commun.* **39**, 154 (1974).
- [78] ZHAN, R.Y., NARAYANA, M. e KEVAN, L., *J. Phys. Chem.* **89**, 831 (1985).
- [79] ROZELL, W.J. e WOOD, J.S., *Inorg. Chem.* **16**, 1827 (1977).

Apêndice A

Tabela 1: Dados obtidos para a isoterma de adsorção do $CoCl_2$ sobre $DABCl$ em meio etanólico anidro

W (g)	$*Na \times 10^4$ (mol)	$\frac{N_I}{w} \times 10^3$ (mol.g ⁻¹)	α	$C \times 10^3$ (M)	log Kd
0,20080	0,361	0,131	0,37	0,190	2,83
0,19936	0,722	0,202	0,58	0,637	2,50
0,19925	1,083	0,245	0,70	1,191	2,31
0,20028	1,443	0,270	0,77	1,804	2,18
0,20020	1,804	0,277	0,79	2,501	2,04
0,19930	2,165	0,277	0,79	3,228	1,93
0,19986	2,526	0,296	0,85	3,869	1,88
0,19929	2,887	0,295	0,84	4,597	1,81
0,19985	3,248	0,313	0,89	5,243	1,78

* Na - n^o de mol adicionado

Tabela 2: Dados obtidos para a isoterma de adsorção do $CuCl_2$ sobre $DABCl$ em meio etanólico anidro

W (g)	$Na \times 10^4$ (mol)	$\frac{N_I}{w} \times 10^3$ (mol.g ⁻¹)	α	$C \times 10^3$ (M)	log Kd
0,20036	0,374	0,181	0,52	0,022	3,92
0,19644	0,747	0,323	0,93	0,226	3,15
0,19931	1,121	0,398	1,15	0,655	2,78
0,20039	1,494	0,444	1,29	1,208	2,57
0,20037	1,868	0,475	1,37	1,834	2,41
0,20041	2,242	0,544	1,58	2,302	2,41
0,19870	2,615	0,603	1,75	2,833	2,33
0,19953	2,989	0,592	1,71	3,615	2,21
0,19961	3,362	0,587	1,70	4,380	2,13
0,19943	3,736	0,609	1,76	5,042	2,08

Tabela 3: Dados obtidos para a isoterma de adsorção do $NiCl_2$ sobre $DABCl$ em meio etanólico anidro

W (g)	$Na \times 10^4$ (mol)	$\frac{N_I}{w} \times 10^3$ (mol.g ⁻¹)	α	$C \times 10^3$ (M)	log Kd
0,20099	0,277	0,036	0,10	0,411	1,93
0,20039	0,554	0,045	0,13	0,930	1,68
0,20028	0,831	0,043	0,13	1,492	1,46
0,19891	1,109	0,034	0,10	2,080	1,22
0,20166	1,386	0,044	0,13	2,600	1,22
0,20029	1,663	0,050	0,14	3,128	1,20
0,19937	1,940	0,066	0,19	3,619	1,26
0,20060	2,217	0,061	0,18	4,190	1,16
0,20053	2,494	0,078	0,23	4,677	1,22
0,19925	2,769	0,088	0,26	5,192	1,22

Tabela 4: Dados obtidos para a isoterma de adsorção do $ZnCl_2$ sobre $DABCl$ em meio etanólico anidro

W (g)	$Na \times 10^4$ (mol)	$\frac{N_I}{w} \times 10^3$ (mol.g ⁻¹)	α	$C \times 10^3$ (M)	log Kd
0,20015	0,298	0,136	0,39	0,053	3,41
0,20025	0,596	0,198	0,57	0,401	2,69
0,20075	0,900	0,222	0,64	0,910	2,39
0,20012	1,192	0,246	0,71	1,400	2,24
0,20091	1,490	0,252	0,73	1,967	2,11
0,19981	1,789	0,271	0,79	2,492	2,04
0,20031	2,086	0,306	0,89	2,946	2,02
0,20097	2,384	0,306	0,89	3,538	1,94
0,20020	2,682	0,299	0,87	4,166	1,86
0,20028	2,980	0,315	0,91	4,701	1,83

Tabela 5: Dados obtidos para a isoterma de adsorção do $HgCl_2$ sobre $DABCl$ em meio etanólico anidro

W (g)	$Na \times 10^4$ (mol)	$\frac{N_f}{w} \times 10^3$ (mol.g ⁻¹)	α	$C \times 10^3$ (M)	$\log Kd$
0,10162	0,242	0,171	0,50	0,136	3,10
0,10022	0,484	0,207	0,60	0,553	2,57
0,09975	0,726	0,233	0,68	0,987	2,37
0,10039	0,968	0,236	0,68	1,463	2,21
0,10121	1,210	0,249	0,72	1,970	2,10
0,10025	1,452	0,270	0,78	2,364	2,06
0,10022	1,694	0,226	0,65	2,936	1,89
0,10125	1,936	0,233	0,68	3,400	1,84
0,10023	2,420	0,276	0,80	4,288	1,81

Tabela 6: Dados obtidos para a isoterma de adsorção do $CdCl_2$ e para a isoterma corrigida para invasão

W (g)	$Na \times 10^4$ (mol)	$\frac{N_f}{w} \times 10^3$ (mol.g ⁻¹)	$C \times 10^3$ (M)	α	W'' (g)	$\frac{N_f''}{w} \times 10^3$ (mol.g ⁻¹)	$I_m \times 10^3$ (mol.g ⁻¹)	$*C \times 10^3$ (M)	$\log Kd''$
0,20184	0,344	0,159	0,048	0,46	0,10083	0,144	0,015	0,108	3,12
0,19910	0,689	0,233	0,452	0,67	0,10038	0,199	0,034	0,587	2,53
0,20122	1,033	0,273	0,967	0,79	0,10060	0,229	0,044	1,144	2,30
0,20110	1,377	0,313	1,498	0,90	0,09939	0,268	0,045	1,679	2,20
0,20036	1,722	0,354	2,026	1,02	0,10040	0,281	0,073	2,887	1,99
0,20105	2,066	0,389	2,568	1,13	0,10006	0,292	0,097	2,958	1,99
0,20006	2,411	0,425	3,120	1,23	0,10025	0,306	0,119	3,596	1,93
0,20040	2,755	0,438	3,754	1,27	0,10083	0,309	0,129	4,271	1,86
0,20069	3,099	0,477	4,286	1,38	0,09993	0,336	0,141	4,852	1,84
0,20000	3,433	0,517	4,800	1,49	0,09973	0,330	0,187	5,548	1,77

Tabela 7: Dados obtidos para a isoterma de adsorção do $ZnCl_2$ e para a isoterma corrigida para invasão

W (g)	$N_a \times 10^4$ (mol)	$\frac{N_f}{w} \times 10^3$ (mol.g ⁻¹)	$C \times 10^3$ (M)	α	W'' (g)	$\frac{N_f''}{w} \times 10^3$ (mol.g ⁻¹)	$I_m \times 10^3$ (mol.g ⁻¹)	$*C \times 10^3$ (M)	$\log Kd''$
0,19778	0,274	0,128	0,043	0,37	0,10180	0,115	0,013	0,094	3,09
0,19984	0,548	0,193	0,324	0,56	0,10088	0,163	0,030	0,444	2,56
0,19867	0,822	0,222	0,762	0,64	0,10046	0,194	0,028	0,874	2,35
0,20107	1,096	0,235	1,246	0,68	0,10083	0,213	0,022	1,334	2,20
0,19869	1,370	0,241	1,782	0,70	0,09852	0,214	0,027	1,889	2,05
0,20072	1,645	0,256	2,261	0,74	0,10100	0,223	0,033	2,393	1,97
0,20041	1,919	0,287	2,687	0,83	0,10021	0,242	0,045	2,867	1,93
0,20021	2,193	0,292	3,219	0,84	0,10068	0,245	0,047	3,408	1,86
0,20036	2,467	0,279	3,817	0,81	0,10044	0,239	0,040	3,978	1,78
0,19994	2,738	0,285	4,336	0,83	0,09914	0,245	0,040	4,496	1,74

Tabela 8: Dados obtidos para a isoterma de adsorção do $CuCl_2$ e para a isoterma corrigida para invasão

W (g)	$N_a \times 10^4$ (mol)	$\frac{N_f}{w} \times 10^3$ (mol.g ⁻¹)	$C \times 10^3$ (M)	α	W'' (g)	$\frac{N_f''}{w} \times 10^3$ (mol.g ⁻¹)	$I_m \times 10^3$ (mol.g ⁻¹)	$*C \times 10^3$ (M)	$\log Kd''$
0,19997	0,248	0,118	0,025	0,34	0,10149	0,096	0,022	0,113	2,93
0,20061	0,497	0,212	0,145	0,61	0,10152	0,169	0,043	0,317	2,73
0,20117	0,746	0,269	0,410	0,78	0,09919	0,213	0,056	0,635	2,53
0,20056	0,995	0,302	0,778	0,87	0,10047	0,234	0,068	1,051	2,35
0,20012	1,143	0,326	1,181	0,94	0,10129	0,258	0,068	1,578	2,21
0,20036	1,343	0,338	1,331	0,98	0,10099	0,256	0,083	1,659	2,19
0,20068	1,492	0,381	1,455	1,10	0,10137	0,269	0,112	1,905	2,15
0,19733	1,741	0,415	1,844	1,20	0,10080	0,266	0,149	2,432	2,04
0,19981	1,989	0,410	2,342	1,19	0,10107	0,285	0,125	2,842	2,00
0,20073	2,138	0,431	2,548	1,25	0,10029	0,294	0,136	3,094	1,98
0,19893	2,238	0,426	2,781	1,23	0,10096	0,290	0,136	3,322	1,94
0,19975	2,487	0,414	3,319	1,20	0,09861	0,298	0,116	3,782	1,90

Tabela 9: Dados obtidos para a isoterma de troca do $NaClO_4$ sobre $DABCl$

W (g)	$Na \times 10^4$ (mol)	$\frac{N_I}{w} \times 10^3$ (mol.g ⁻¹)	$C \times 10^3$ (M)
0,10109	0,249	0,247	0
0,10000	0,499	0,314	0,370
0,09992	0,748	0,311	0,876
0,10089	0,998	0,280	1,430
0,10280	1,247	0,272	1,936
0,09937	1,497	0,316	2,367
0,10042	1,746	0,340	2,809
0,09980	1,995	0,404	3,184

Tabela 10: Dados obtidos para a isoterma de adsorção do $CoCl_2$ sobre $DABCl$ em meio etanólico anidro

W (g)	$Na \times 10^4$ (mol)	$\frac{N_I}{w} \times 10^3$ (mol.g ⁻¹)	$C \times 10^3$ (M)	α	$\log Kd$
0,10136	0,207	0,053	0,306	0,15	2,24
0,09970	0,413	0,085	0,656	0,25	2,11
0,10344	0,619	0,110	1,011	0,32	2,04
0,10092	0,826	0,129	1,391	0,38	1,97
0,09846	1,032	0,142	1,786	0,43	1,90
0,10013	1,239	0,154	2,171	0,44	1,85
0,10231	1,445	0,183	2,516	0,53	1,86
0,09977	1,652	0,187	2,930	0,54	1,81
0,10031	2,065	0,219	3,690	0,63	1,77

Tabela 11: Dados obtidos para a isoterma de adsorção do $CuCl_2$ sobre $DABClO_4$ em meio etanólico anidro

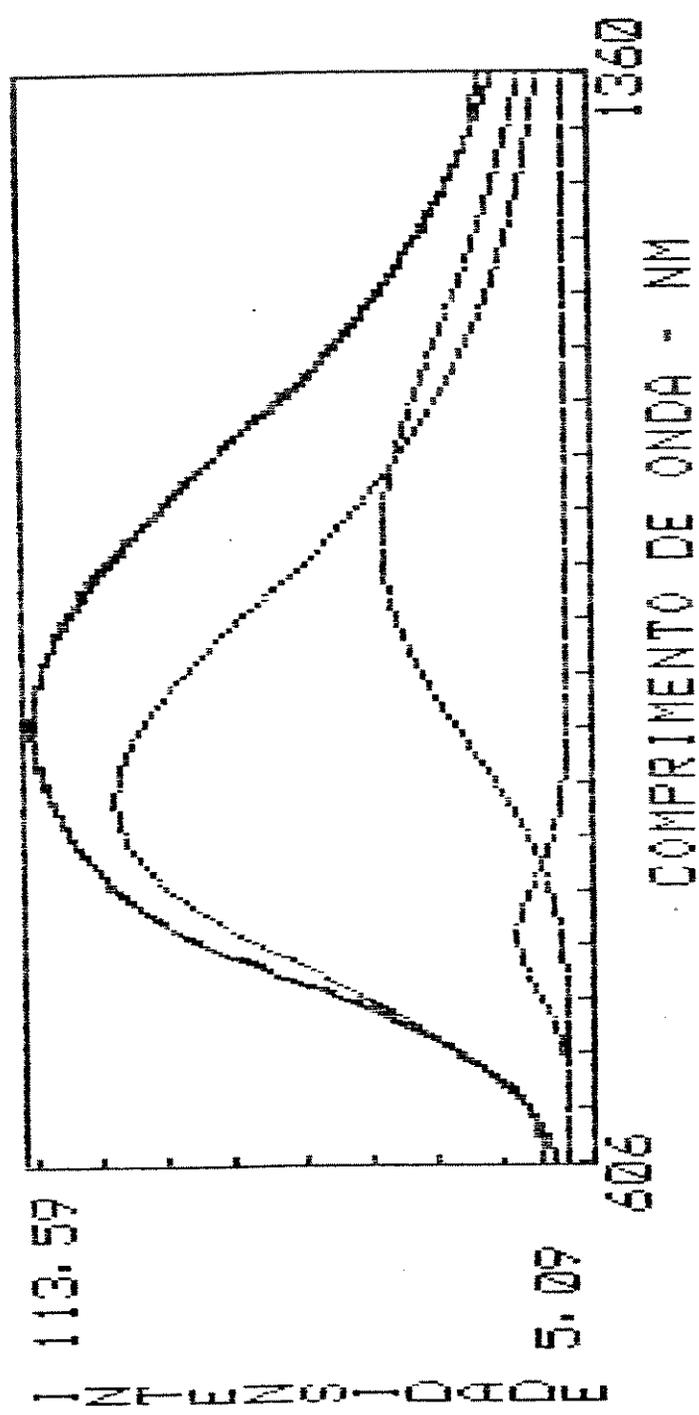
W (g)	$Na \times 10^4$ (mol)	$\frac{N_f}{w} \times 10^3$ (mol.g ⁻¹)	$C \times 10^3$ (M)	α	log Kd
0,10158	0,174	0,129	0,086	0,37	3,18
0,09966	0,348	0,159	0,380	0,46	2,62
0,10035	0,696	0,190	1,009	0,55	2,28
0,10049	0,870	0,189	1,360	0,55	2,14
0,10006	1,044	0,227	1,634	0,65	2,14
0,10037	1,218	0,225	1,983	0,65	2,06
0,10094	1,392	0,217	2,344	0,63	1,97
0,10122	1,565	0,236	2,654	0,68	1,95
0,10081	1,739	0,195	3,088	0,56	1,80

Tabela 12: Dados obtidos para a isoterma de adsorção do $Cu(ClO_4)_2$ sobre $DABCl$ em meio etanólico anidro

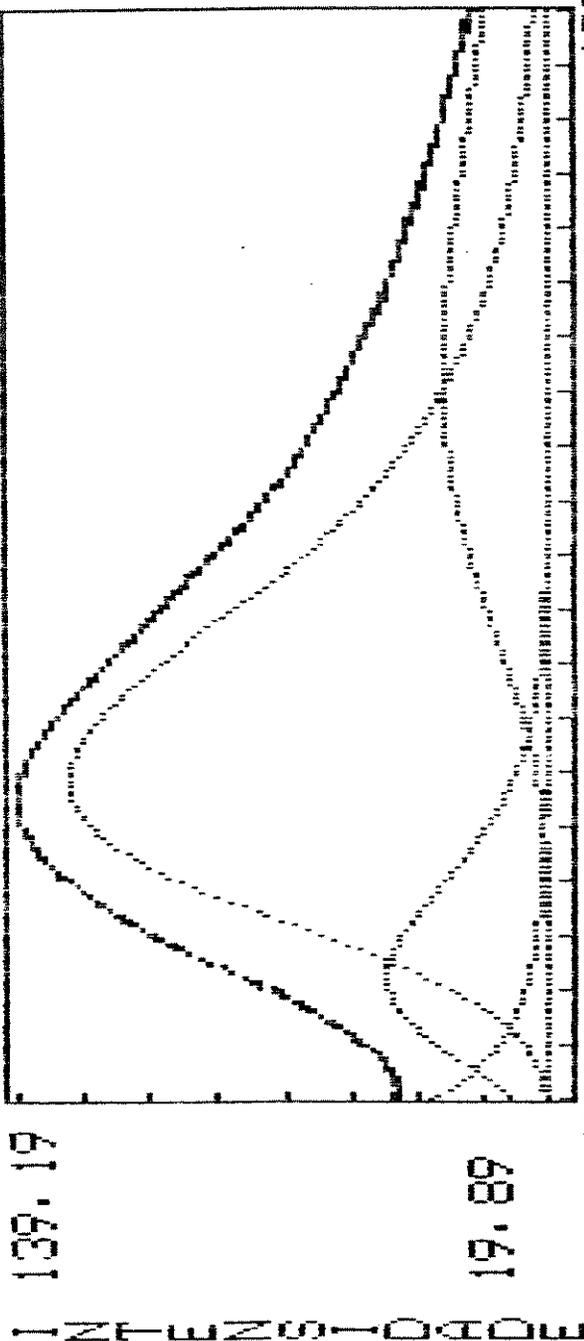
W (g)	$Na \times 10^4$ (mol)	$\frac{N_f}{w} \times 10^3$ (mol.g ⁻¹)	$C \times 10^3$ (M)	α	log Kd
0,09812	0,247	0,069	0,358	0,20	2,28
0,10035	0,740	0,020	1,440	0,06	1,14
0,10028	1,233	0,010	2,447	0,03	0,60
0,10087	1,727	0,041	3,370	0,12	1,09
0,10069	2,467	0,024	4,883	0,07	0,70

Apêndice B

<u>Nome do arquivo</u>	<u>Nome do Composto</u>
cobre-1.dat	$DABCl.CuCl_2$
cobre-2.dat	$DABCl.CuCl_2.NH_3$
cobre-3.dat	$DABCl.CuCl_2.NH_3$ (aquecido)
cobre-4.dat	$DABCl.Cu(ClO_4)_2$
cobre-5.dat	$DABCl.Cu(ClO_4)_2.NH_3$
cobre-6.dat	$DABCl.Cu(ClO_4)_2.NH_3$ (aquecido)
cobre-7.dat	$DABClO_4.CuCl_2$
cobre-8.dat	$DABClO_4.CuCl_2(NH_3)$
cobre-9.dat	$DABClO_4.CuCl_2(NH_3)$ (aquecido)



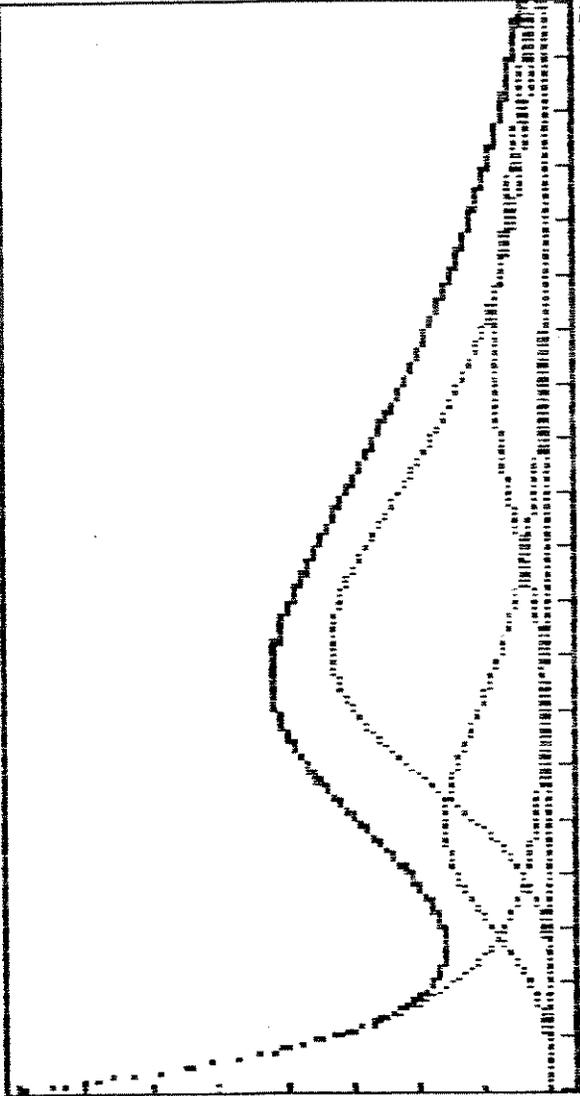
DESVIO= .9403632 NIVEL= 0 ARQUIVO: cobre-1.dat Prog.: SFG
 Amplitudes Larguras Posicoes Areas
 F1 10.9 1.4 763 19.12536
 F2 96 3.6 860 433.1404
 F3 40 2.7 1038 135.3564
 Sel: <F1>...<F6>/ +<Fn>: <Ins>/ SAIDA: <End>/ Ap:/ Ac:(Home)
 Avanco rapido: (a)mplitude (l)argura (p)osicao (n)ivel



COMPRIMENTO DE ONDA - NM

DESVIO= .7386929 NIVEL= 0 ARQUIVO: cobre-2.dat Prog.: SFG
 Amplitudes Larguras Posicoes Areas
 F1 2106.3 14.4 233 38013.49
 F2 43.2 4.7 556 254.47
 F3 125.7 5 718 787.699
 F4 28.1 4.2 1055 147.9145
 Sel: <F1>...<F6>/ +<Fn>: <Ins>/ SAIDA: <End>/ Ac:(Home)
 Avanco rapido: (a)mplitude (l)argura (p)osicao (n)ivel

INTENSIDADE



1354

378

COMPRIMENTO DE ONDA - NM

Prog.: SFG

ARQUIVO: cobre-3.dat

NIVEL= 0

DESUIO= 1.308202

Areas
39176.11
283.1079
507.9624
87.98166

Posicoes
248
633
791
1038

Larguras
14.3
4.9
4.2
3

Amplitudes
2185.9
46.1
96.5
23.4

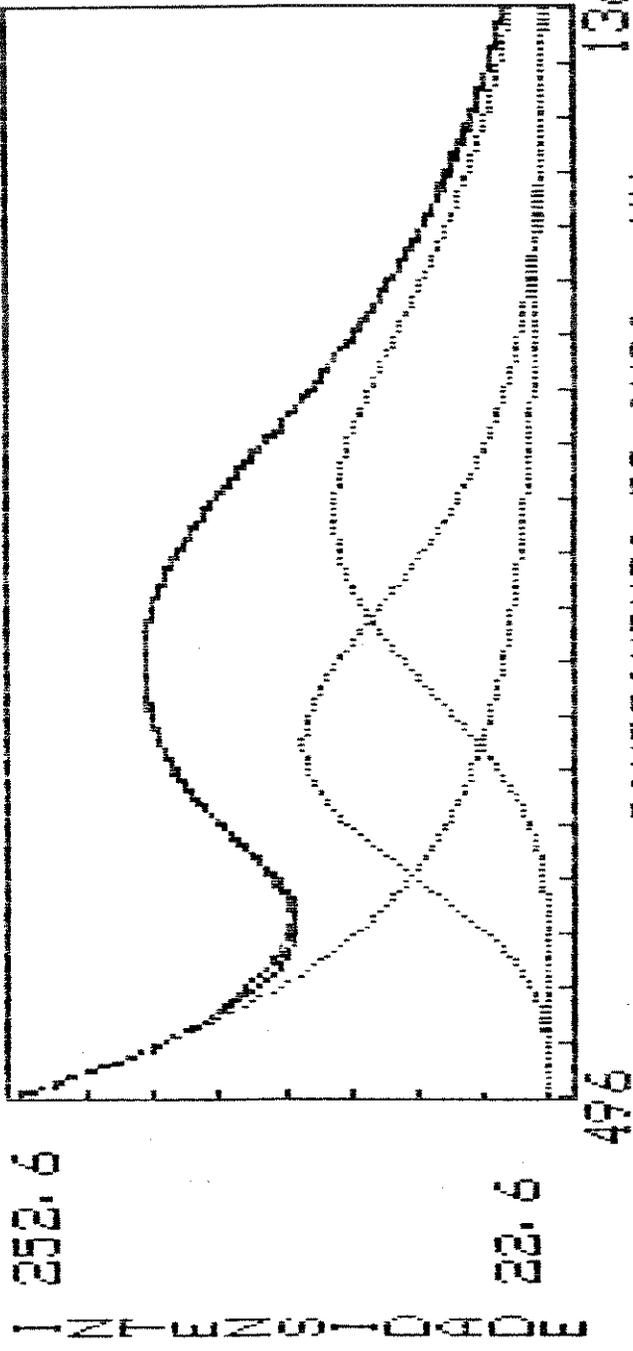
Ap: /
(n)ivel

SAIDA: <End>/
(p)osicao

+<Fn>: <Ins>/
(l)argura

Sel: <F1>...<F6>/
Avanço rápido: (a)mplitude

F1
F2
F3
F4



COMPRIMENTO DE ONDA - NM

DESVIO= 2.015909 NIVEL= 0 ARQUIVO: cobre-4.dat Prog.: SFG
 Amplitudes Larguras Posicoes Areas
 F1 501.8 12.3 367 7735.542
 F2 118.5 3.7 776 549.5094
 F3 103.3 3.3 960 427.2374
 Sel: <F1>...<F6>/ +<Fn>: <Ins>/ SAIDA: <End>/ Ap:/ Ac:(Home)
 Avanco rapido: (a)plitude (l)argura (p)osicao (n)ivel