

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

*hste exemplar com nome de
a Redação, Triângulo de
Tere Defendi do José
Celso Moreira e Aprovado
pel Comissários Julgados
campinas, os de maio de 1985*

ADSORÇÃO DE HALETOS METÁLICOS EM SÍLICA FUNCIO-
NALIZADA COM GRUPOS 3-PROPILIMIDAZOL: ESTUDO DO
SISTEMA E APLICAÇÃO EM PRECONCENTRAÇÃO DE METAIS.

TESE DE DOUTORADO

JOSÉ CELSO MOREIRA

Orientador:- Prof. Dr. Yoshitaka Gushikem

CAMPINAS

1985

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

A Rosalina

José Ricardo, Fernando César e
Fabiana, pelo sacrifício e com-
preensão na convivência diária.

Ao Prof. Dr. Yoshitaka Gushikem ,
pesquisador que acredita naqueles que o pro
curam como orientador e torna-se um amigo
sincero, a gratidão deste seu aluno.

AGRADECIMENTOS

Aos professores e colegas de pós-graduação da UNICAMP, pela amizade e conhecimentos adquiridos.

Aos colegas do Departamento de Química Tecnológica e de Aplicação do Instituto de Química de Araraquara - UNESP, pelo apoio e facilidades concedidas.

A Direção do Instituto de Química da UNICAMP, permitindo a utilização de seus laboratórios, equipamentos e toda infraestrutura necessária.

Aos Professores Doutores Aldo Tancredo e Otacir Rangel Nascimento, pela valiosa colaboração nos trabalhos de EPR.

Aos colegas, particularmente, Marco Aurélio Álvares da Silva, Angelo Capri Neto e Benjamim Gonçalves Milagres, pelas colaborações diretas no desenvolvimento deste trabalho.

A Neusa Maria Couto de Moraes, Paulo Roberto Queiroz e Carlos Roland Kaiser pelo apoio técnico.

A direção e técnicos do Centro de Pesquisa da Rhodia S.A. em Paulínia, pelas análises efetuadas.

As direções das Usinas Santa Cruz, Zanin e Maringá, na região de Araraquara, pelas amostras de álcool oferecidas.

A CAPES, pelas bolsas concedidas.

Ao Antonio Carlos Moreira, Alexandre Benze Neto e Rosângela Franco Gomes de Assunção, pelos serviços de desenho e datilografia.

A todos, que direta ou indiretamente tenham contribuído para o desenvolvimento deste trabalho.

Finalmente e, principalmente à DEUS TODO PODEROSO, pela vida, fé e saúde concedidas.

Í N D Í C E

	Pág.
SUMÁRIO	i
SUMMARY	ii
ABREVIACÕES E SÍMBOLOS UTILIZADOS	iii
 I - INTRODUÇÃO	 1
I.1 - Características gerais sobre sílica gel e modifi- cação de sua superfície	 1
I.1.1 - Sílica gel	1
I.1.2 - Funcionalização de superfícies de sílica gel	10
I.1.3 - Formação de complexos metálicos suporta- dos.....	15
I.1.4 - Métodos usados na caracterização da síli- ca funcionalizada	20
I.1.5 - Aplicação de sílica funcionalizada em cromatografia e em preconcentração de me- tais	25
I.2 - Processos de Adsorção em Solução	33
I.2.1 - Influência das propriedades do adsorvente e do soluto na adsorção	36
I.2.2 - Adsorção de eletrólitos em adsorventes po- lares	36
I.3 - Considerações sobre o grupo imidazol e seus com- plexos metálicos	37
I.3.1 - O grupo imidazol.....	37
I.3.2 - Complexos metálicos envolvendo 1-H imida- zol e N-alquilimidazol.....	39
I.3.3 - O grupo imidazol suportado	47
I.4 - Objetivos do trabalho	49

II - PARTE EXPERIMENTAL	52
II.1 - Solventes e reagentes utilizados	52
II.2 - Funcionalização da sílica gel	53
II.3 - Adsorção de haletos metálicos em IPG	54
II.4 - Análises do material funcionalizado e de seus complexos suportados	55
II.4.1 - Microanálises	55
II.4.2 - Determinação de sítios básicos	55
II.4.3 - Determinação de áreas específicas	55
II.4.4 - Espectros vibracionais	55
II.4.5 - Espectros de EPR.....	56
II.5 - Aplicação do IPG em preconcentração de metais....	56
II.5.1 - Preconcentração de íons metálicos indivi duais	56
II.5.2 - Preconcentração de misturas de íons metá licos	57
II.5.3 - Preconcentração de metais em etanol car burante hidratado	58
III - RESULTADOS E DISCUSSÕES	59
III.1 - Algumas observações sobre as sínteses do IPG e sobre suas análises	59
III.2 - Determinação de áreas específicas	61
III.3 - Adsorção de haletos metálicos	64
III.3.1 - Adsorção de CuCl_2 etanólico em amos tras de IPG e em diferentes temperatu ras	64
III.3.2 - Adsorção de haletos metálicos pelo IPG em acetona ou etanol	69
III.4 - Espectros Infravermelhos	82
III.5 - Espectros de EPR do sistema CuCl_2 (IPG).....	91
III.6 - Preconcentração de íons metálicos individuais..	98
III.7 - Retenção e eluição de misturas de íons	105
III.8 - Preconcentração de metais a partir de etanol carburante hidratado	106

IV - CONCLUSÕES	111
V - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	113

small text line

SUMÁRIO

A superfície de sílica gel modificada com o grupo imidazoil propil foi usada para absorver MX_2 ($M=Mn, Ni, Cu, Zn$ e Cd ; $X=Cl, Br$ e I) e $FeCl_3$ a partir de solução de etanol e acetona. A capacidade de adsorção e a intensidade de adsorção foram determinadas usando-se a equação de Langmuir. As influências do solvente, temperatura e grau de funcionalização na adsorção foram também estudados. Os espectros de infravermelho da sílica funcionalizada foram obtidos entre $1700-1300\text{cm}^{-1}$. As bandas de vibração do anel imidazol foram deslocadas para frequências mais altas devido às interações do metal com o nitrogênio da base.

Informações de espectroscopia de EPR permitiram assinalar uma simetria local para o complexo de $CuCl_2$ com grupos imidazoil propil na superfície da sílica gel.

As experiências de preconcentração foram desenvolvidas usando-se técnicas cromatográficas de coluna de vidro. Os experimentos de adsorção foram realizados empregando-se íons metálicos e misturas desses íons a partir de soluções alcoólicas. O método foi também usado em preconcentração de vários cátions metálicos encontrados em álcool carburante hidratado. As análises dos íons metálicos presentes nas misturas foram feitas através de espectrometria de absorção atômica.

SUMMARY

Silica gel surface modified with imidazolylpropil group was used to absorb MX_2 ($M=Mn, Ni, Cu, Zn$ and Cd ; $X= Cl, Br$ and I) and $FeCl_3$ from ethanol and acetone solution. The adsorption capacity and the intensity of the absorption were determined by using Langmuir equation. The influences of the solvent, temperature and degree of functionalization on the adsorption were also studied. The infrared spectra of the functionalized silica were recorded between $1700-1300cm^{-1}$. The bands of the imidazole skeletal vibrations are shifted to brighter frequencies upon metal to base nitrogen interaction.

Informations from EPR spectroscopy permitted to assign a local symmetry of $CuCl_2$ imidazolylpropil surface complex.

The preconcentration experiments were developed using glass chromatographic column technique. The adsorption experiments were carried out employing individuals metals ions and mixtures of these from alcoholic solutions. The method was also used in preconcentration of several metals cations found in hydriacted fuel alcohol. The analysis of metals ions present in mixtures were made through atomic absorption spectrometry.

ABREVIACÕES E SÍMBOLOS UTILIZADOS

IPG	= imidazoilpropilgel
TPP	= tetrafenilporfirina
HIm	= imidazol
EDTA	= etilenodiaminotetracetato (sal sódico)
en	= etilenodiamina
Ph	= grupo fenil
Me	= grupo metil
MeO	= grupo metoxi
Et	= grupo etil
EtO	= grupo etoxi
L	= grupo ligante
n	= número de ligantes
M	= íon metálico ou molaridade
Å	= unidade Angstrom
m	= unidade metro
g	= unidade grama
l	= unidade litro
min	= unidade minuto
T	= temperatura absoluta
°C	= temperatura centígrada
cm ⁻¹	= número de onda
σ	= superfície da sílica ou ligação química
RMN	= Ressonância Magnética Nuclear
EPR	= Ressonância Paramagnética Eletrônica
ref.	= referência
sol.	= solução
d	= densidade
SF	= sílica funcionalizada
SP	= sílica não-funcionalizada
R	= constante dos gases

Q	= quantidade de calor
n^s	= número de moles de sítios de adsorção por grama de material adsorvente
K'	= intensidade de adsorção
$\Delta H_{diss.}^{\theta}$	= entalpia padrão de dissolução
S	= spin eletrônico
I	= spin nuclear
Δ	= variação de
~	= aproximação

I - INTRODUÇÃO

I.1 - Características gerais sobre Sílica gel e modificação de sua superfície

I.1.1 - Sílica gel

As sílicas podem assumir diferentes formas, abrangendo variedades cristalinas e diversos tipos de materiais amorfos. As três formas cristalinas mais comuns são quartzo, cristobalita e tridimita. Sílica gel pode ser considerada como produto de condensação de ácido silícico e possui características amorfas. Entretanto, devido sua alta porosidade e área superficial, supõe-se que, a presença de alguma estrutura regular organizada, embora parcial no material polimérico, esta tomaria mais comumente a forma da cristobalita (1).

As características adsorventes da sílica gel são resultantes da natureza de sua superfície, que é determinada pelo seu método de formação. Por exemplo, quando moléculas de metasilicato de sódio são tratadas com ácido clorídrico, obtém-se moléculas monoméricas de ácido silícico, as quais imediatamente começam a se polimerizar formando macromoléculas de ácido silícico. Essas moléculas são estruturalmente irregulares e suas dimensões, controlam a área superficial e o volume dos poros da sílica. Quando a polimerização se completa, as partículas resultantes se agrupam. Em seguida, a água-mãe se separa e o hidrogel se contrai formando um material consistente, que pode ser isolado e purificado. Durante um aquecimento a 120°C , ocorre uma condensação suplementar e o hidrogel se converte no produto também conhecido pela denominação de xerogel (1,4).

O tamanho e o volume dos poros e ainda a área superficial da sílica gel são fortemente afetados pelas condições de preparação. O pH do meio reagente e o subsequente tratamento do hidrogel são alguns dos fatores que afetam as propriedades da sílica (1-4).

1 - Caracterização e propriedades da Sílica gel

A sílica gel é constituída por um material duro e poroso, formada de partículas com formas irregulares, podendo ser trituradas e selecionadas granulometricamente. Também são obtidas sílicas com formas esféricas, utilizando-se determinados métodos de preparação, para serem empregadas como fases estacionárias em cromatografia ou como suportes de catalisadores (4).

O diâmetro de poros em diversos tipos de sílica gel é de 20-150Å e apresentam área específica de 300-800 m².g⁻¹ (3,5). Entretanto, existem tipos de sílica em pó ou sílica pirogênica (cabosil, aerosil) que não são porosas (6).

Amostras de sílica gel comercial de boa qualidade contém impurezas tais como íons de sódio, cálcio, alumínio, ferro (III) e titânio (IV) na ordem de 0,01-0,05% cada uma (7).

A caracterização de uma determinada amostra de sílica através de parâmetros, como: tamanho de partículas, diâmetro médio dos poros, volume específico dos poros e área da superfície total, são de fundamental importância na utilização desses materiais. Quando usadas como catalisador, por exemplo, a superfície disponível para os reagentes e a distribuição do tamanho dos poros, controlam a conversão dos reagentes nos produtos (8).

O método mais empregado para determinar a área da superfície total de materiais adsorventes foi elaborado por Brunauer, Emmett e Teller e, é conhecido por método BET (9). Esse método se baseia na determinação do volume de nitrogênio adsorvido a diversas pressões, na temperatura do nitrogênio líquido. O cálculo é feito através da equação BET. Determina-se o volume de N₂ necessário para formar uma camada monomolecular sobre o material adsorvido.

Para determinar o diâmetro médio do poro e a distribuição do tamanho do poro, o método mais direto é a medida do volume de um líquido (mercúrio) que não molhe o adsorvente que é

forçado sob pressão dentro dos capilares. Para isso, empregam-se porosímetros de alta pressão. No cálculo usam-se equações apropriadas para o método, e, por meio de gráfico, obtém-se dados que permitem encontrar o raio do poro (8).

A determinação do volume do poro pode ser feita através de emprego de líquido inerte, ou com o método mercúrio-hélio. O primeiro é mais simples e utiliza somente adsorção e pesagem de amostras, enquanto que o segundo, requer equipamento apropriado.

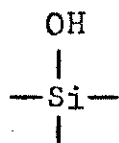
As superfícies de sílica gel são recobertas por grupos hidroxilas que exercem importantes funções nos processos de adsorção. As propriedades superficiais da sílica são de grande importância teórica e prática e, conseqüentemente, esses materiais tem sido objeto de pesquisa.

Os parâmetros que requerem definição para a descrição satisfatória das propriedades da superfície são: a concentração, a coordenação e a estereoquímica dos grupos hidroxilas superficiais (10). Alguns dos métodos empregados nesses estudos são os métodos termogravimétricos (11), espectroscopia vibracional (3, 6, 12-16); RMN (21), métodos cristalográficos e estatísticos (17), modificação da superfície com agentes químicos (10, 13, 18, 22) e, com uso de isótopos (6, 19, 23, 24).

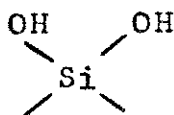
Desses estudos, vários pesquisadores conseguiram avaliar as concentrações de grupos -OH nas superfícies das sílicas gel. Em alguns casos essas concentrações foram determinadas em diversos tipos de sílicas e em diferentes temperaturas (3, 4, 10, 15). O teor máximo desses grupos em sílica porosa à temperatura de ativação de 200°C é 8,0-9,0 $\mu\text{moles.m}^{-2}$ (4, 13, 25), ou ainda, 8,0-13,0 $\mu\text{moles.m}^{-2}$, à temperatura de 150°C, correspondendo a 4,5-8,0 grupos -OH/nm² (26). Também encontram-se concentrações de 7,0-9,5 $\mu\text{moles.m}^{-2}$, correspondentes a 4,2-5,7 grupos -OH/nm² (19). As atribuições desses valores são discutidas na literatura em termos de métodos empregados nas determinações (26).

Vários modelos foram propostos para os grupos hidroxilas

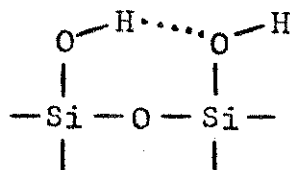
superficiais. Os dois modelos mais importantes são: grupos hidroxilas livres e grupos hidroxilas pareados (geminais e vicinais) (3,4). Esses grupos estão representados abaixo:



A



B



C

Grupo hidroxila livre

Grupos hidroxilas pareados

Numa concentração total de grupos $-\text{OH}$ de $8,0 \mu\text{moles.m}^{-2}$, encontram-se cerca de $4,3 \mu\text{moles.m}^{-2}$ de grupos hidroxilas livres (A) e $3,7 \mu\text{moles.m}^{-2}$ de grupos hidroxilas pareados (B e C). São encontrados, também, concentrações de $2,5 \mu\text{moles.m}^{-2}$ de grupos livres e $5,2 \mu\text{moles.m}^{-2}$ de grupos pareados, numa concentração total de $7,7 \mu\text{moles.m}^{-2}$ (10).

Os diferentes tipos de grupos hidroxilas existentes na superfície das sílicas, constituindo os grupos silanol, são identificados, principalmente, através de espectroscopia infravermelha (3,6,13,16). As bandas de vibração de estiramento dos grupos hidroxilas livres são assinaladas a 3750 cm^{-1} e, nas proximidades de 3550 cm^{-1} , as bandas correspondentes às vibrações de estiramento dos grupos hidroxilas ligados por pontes de hidrogênio(4).

As interações de moléculas de água com a superfície de sílica gel têm sido objeto de muita polêmica e, os diferentes pontos de vista são discutidos na literatura (1). Um dos mais interessantes é o que trata de adsorção de água na superfície da sílica, utilizando-se de um modelo de multicamadas (27-30).

O modelo que está representado na Figura 1 sugere meios para remoção de água de cada camada. Esses estudos foram baseados, principalmente, em métodos termogravimétricos (30). Outros modelos formados por duplas camadas de adsorção, empregados para solventes polares não-aquosos, também foram propostos (31,32). Considerações sobre esses modelos serão dadas no próximo item.

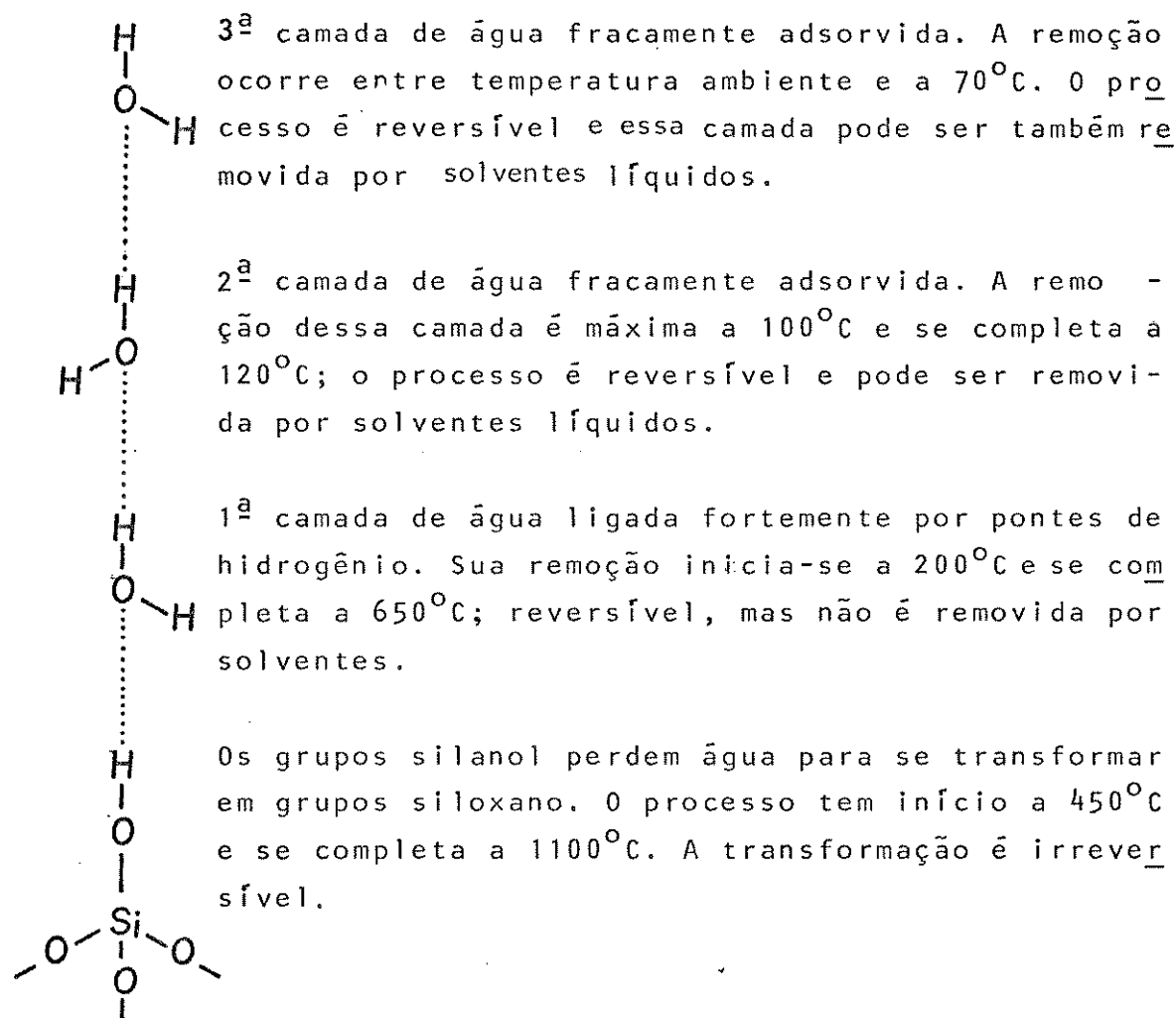


Figura 1: Modelo de multicamadas de água adsorvida na superfície da sílica (ref. 30).

A presença de moléculas de água na superfície do gel pode dificultar a adsorção de agentes químicos, nessa superfície.

No processo de ativação da sílica gel, tem-se a remoção de algumas de suas camadas aquosas. Vários pesquisadores sugerem que, ativação com tratamento térmico a 150°C para remoção de água adsorvida, não provoca danificação na estrutura porosa do material (20,33,34).

2 - Interações de solventes polares e apolares com superfícies de sílica gel ativada

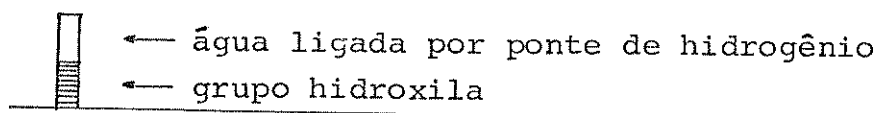
Esses estudos foram feitos, empregando-se misturas de solventes polares ou apolares em hidrocarbonetos. Por exemplo, uma mistura clorofórmio-heptano em contato com sílica ativada, produz uma camada de clorofórmio em sua superfície. Scott e Kucera (1,31) determinaram isotermas de adsorção em sílica de alguns solventes fracamente polares ou apolares, tais como: cloreto de butila, clorofórmio e benzeno. Verificaram que, as curvas de adsorção obtidas a partir de resultados experimentais, seguem o modelo de monocamadas e, portanto, aplicam-se a equação de Langmuir. Desses estudos, perceberam ainda que, cada solvente, formando uma única camada sobre a sílica apresentava, aproximadamente, o mesmo número de moléculas ($\sim 6,4 \times 10^{20}$) por grama de sílica. Os sítios ativos responsáveis pela adsorção, foram considerados como sendo os grupos hidroxilas na superfície adsorvente, cujo número determinado, através de método termogravimétrico, era de cerca de $8,5 \times 10^{20}$. Dessa maneira, concluíram que, nem todos os grupos -OH superficiais, eram acessíveis aos solventes.

Quando ocorre interação de um solvente polar com a superfície da sílica, pode-se ter ligações através de pontes de hidrogênio, entre as partículas deste solvente com as de água preexistentes no adsorvente. Então, as moléculas do solvente polar ficam mais firmemente ligadas e, adquirem forma análoga a da se

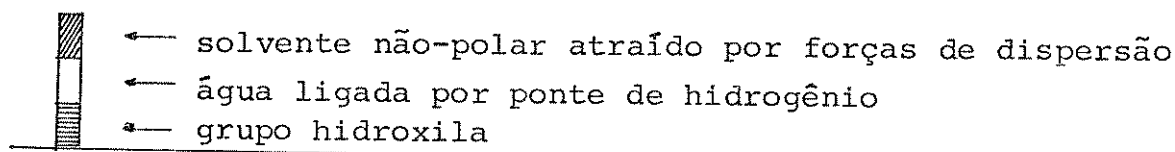
gunda camada aquosa, formadas nas paredes da sílica (Figura 1). Esse modelo de adsorção de dupla camada foi experimentalmente demonstrado por Scott e Kucera (32), empregando-se os solventes acetato de etila, tetrahidrofurano e metiletilacetona, em sílica. Os pesquisadores verificaram que, nesse caso os resultados não seguem o modelo de monocamadas, previsto pelas isotermas de Langmuir. Cada sistema de dupla camada contém, aproximadamente, o mesmo número de moléculas de solvente ($\sim 6,9 \times 10^{20}$) formando cada camada. Este valor pode ser comparado com o valor médio do número de moléculas de solvente apolar, em sistemas de monocamadas.

As diferentes interações envolvendo os dois tipos de solventes, e em diferentes condições, são ilustradas na Figura 2.

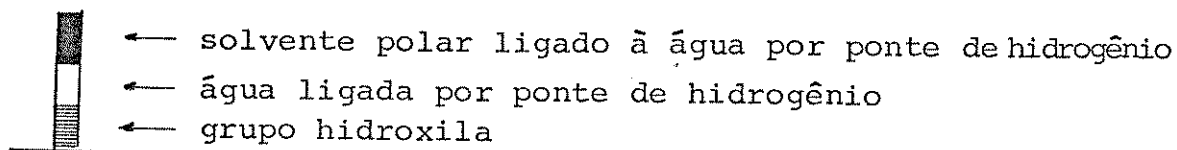
A) Sílica gel ativada



B) Sílica gel em contato com solvente não-polar



C) Sílica gel em contato com solvente polar em baixas concentrações



D) Sílica gel em contato com solvente polar em altas concentrações

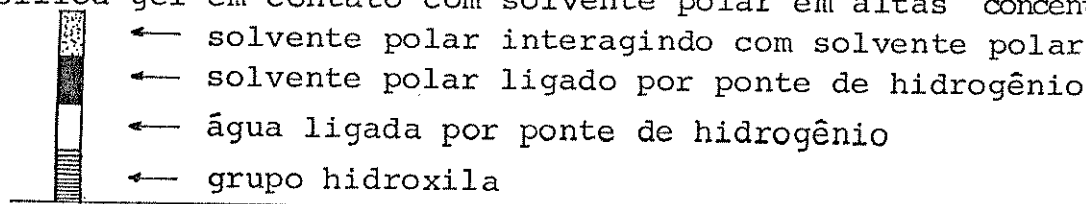


Figura 2: Formação de multicamadas em sílica gel ativada quando em contato com vários solventes(ref.1)

De acordo com o modelo de multicamadas pode-se considerar que, os grupos silanol constituem os sítios originais de adsorção. São provavelmente desativados, primeiramente, por uma camada de água (A), ou então, por uma camada de solvente apolar (B) ou polar (C) e, finalmente (se a concentração do solvente for suficientemente grande), por uma segunda camada de solvente polar (D).

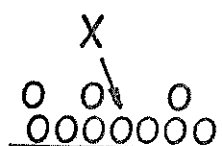
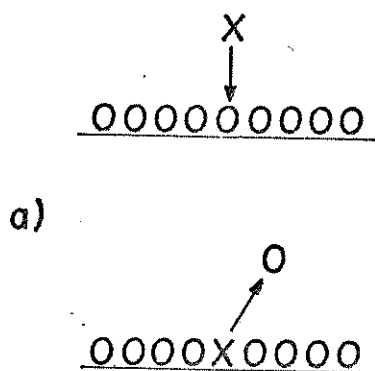
3 - Interação de solutos com a superfície da sílica quando em contato com solvente

As partículas de um soluto podem interagir com a superfície de sílica gel, recoberta com moléculas de solvente de duas maneiras (1) e são ilustradas na Figura 3:

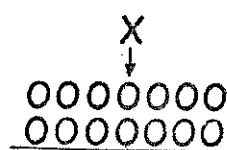
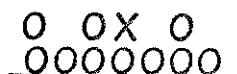
a) Se as moléculas de um solvente apolar estão fracamente ligadas, o soluto pode deslocar o solvente e interagir diretamente com os grupos silanol hidratados (Figura 3a).

b) Se as moléculas de um solvente polar estão mais fortemente ligadas, por pontes de hidrogênio, então, as partículas do soluto podem se associar diretamente com as de solvente. Nesse caso, se a segunda camada de solvente polar estiver completa, pode-se ter uma interação com associação e deslocamento (Figuras 3b e 3c).

X = SOLUTO
O = SOLVENTE



b)



c)

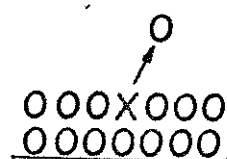


Figura 3: Diferentes tipos de interações de um soluto com a superfície de sílica gel (ref. 1,32)

(a) interação por deslocamento; (b) interação por associação; (c) interação por associação e deslocamento

As interações do tipo 3a, foram verificadas, empregando-se sílica ativada a 200°C, soluções (em heptano) de cloreto de butila, como solvente, e de anisol. como soluto. Usando-se o método de cromatografia de coluna, foi possível observar que as moléculas de anisol eram capazes de deslocar as de cloreto de butila, adsorvidas na superfície da sílica gel. Quando se empregavam soluções contendo baixas concentrações de cloreto de butila, somente uma pequena porção da superfície, era coberta pelo solvente. Nessas condições, o soluto (anisol) podia interagir diretamente com os sítios ativos da sílica, sem deslocar o solvente (1).

As interações dos tipos 3b e 3c foram verificadas por Scott e Kucera (31), empregando-se o solvente polar acetato de etila dissolvido em heptano. Como soluto usaram anisol, nitrobenzeno, m-dimetoxibenzeno e acetato de benzila. Cada soluto, em heptano, era progressivamente adicionado ao sistema. Determinaram as concentrações de soluto e de solvente após cada adição e, calcularam as massas de soluto e de solvente adsorvidas na sílica. Os pesquisadores concluíram que, o anisol, o nitrobenzeno e o m-dimetoxibenzeno não deslocavam o acetato de etila da fase estacionária, mas associavam-se a ele. Isso era devido à maior polaridade do acetato de etila. Entretanto, o soluto acetato de benzila que tem polaridade semelhante à do acetato de etila, conseguia deslocar este último da primeira camada, e, associava diretamente com os grupos silanol hidratados (3c). Se a concentração do solvente polar na fase estacionária fosse baixa, ocorreria o processo de associação (3b).

I.1.2 - Funcionalização de superfícies de Sílica gel

A modificação de superfícies de adsorventes porosos via ligação química com grupos organofuncionais, tem sido extensivamente utilizada por muitos pesquisadores e, em diferentes campos de trabalho. Dentre as principais aplicações, destaca-se seu uso

como fase estacionária em cromatografia (20,46-50), como catalisadores suportados (36-38), em preconcentração de íons metálicos (39), em imobilização de enzimas (40), nas modificações de superfícies de eletrodos (41), no tratamento de fibras de vidro (42) e em outras aplicações (43,44).

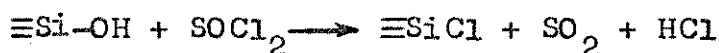
A função mecânica do suporte é importante para um determinado processo. Por exemplo, em catálise, o suporte serve de base para o componente catalítico e produz outros efeitos desejáveis, tais como tamanho de partícula, estrutura, área específica, porosidade, calor específico, condutividade térmica, etc. (8).

O adsorvente inorgânico mais usado como suporte é a sílica gel. A reatividade desse material é devida à presença dos grupos silanol superficiais que possibilitam a introdução de grupos organofuncionais ligados covalentemente à superfície da sílica. A estrutura do componente orgânico constitui a fase quimicamente ligada e, pode ser de natureza monomérica ou polimérica.

Os principais tipos de ligações envolvendo a superfície da sílica e as moléculas orgânicas ancoradas são (3,45):

A) Ligação do tipo $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{C}\equiv$

Os grupos silanol, constituem ácidos fracos na superfície da sílica, e podem ser esterificados com álcoois à temperaturas elevadas (51-53). Deuel e Wartmann (54) produziram numa primeira etapa sílica clorada e, numa segunda etapa a reação com álcoois:



O tipo de ligação obtida não é estável à hidrólise.

B) Ligação do tipo $\equiv\text{Si}-\text{NH}-\text{C}\equiv$

As ligações desse tipo são resistentes à hidrólise no intervalo de pH entre 4 e 8. Podem ser obtidas reagindo-se sílica clorada com aminas orgânicas primárias ou secundárias (55).

C) Ligação do tipo $\equiv\text{Si}-\text{C}\equiv$

Esse tipo de ligação é mais resistente à hidrólise e apresenta maior estabilidade térmica. Alguns dos grupos funcionais introduzidos na parte orgânica das sílicas modificadas são: $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{CN}$, $-\text{NO}_2$ e $-\text{PPh}_2$. Estes podem atuar como "modificadores" de seletividade dos materiais, quando utilizados como fases estacionárias em cromatografia. As áreas requeridas para os grupos orgânicos ancorados variam entre 55 e $400\text{\AA}^2$ (46).

Os principais métodos utilizados para obtenção de ligações do tipo $\equiv\text{Si}-\text{C}\equiv$ são:

1- Tratamento de superfície de sílica clorada com reagente de Grignard (47).

A sílica clorada, obtida pela reação do gel com SOCl_2 , SiCl_4 ou TiCl_4 , pode ser usada no tratamento com reagente de Grignard que possibilita a ligação do grupo R desejado à sua superfície:



2- Reação de sílica clorada com outros organometálicos (56-59).

O método é semelhante ao anterior, e a reação geral do processo envolvendo compostos de lítio é:



3- Reação de sílica clorada, sódio metálico e haletos orgânicos (Reação de Wurtz).

Esse método foi utilizado por Locke e colaboradores (47), empregando-se sílica clorada, brometo de butila e sódio metálico. O produto obtido foi empregado em cromatografia.



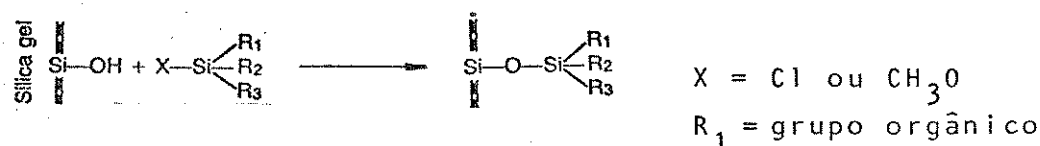
4- Reação de silanização de organoclorosilanos ou de organoalcoxisilanos com sílica gel.

Reações envolvendo moléculas de organoclorosilanos ou de organoalcoxisilanos com sílica gel constituem o método mais usado para se introduzir grupos funcionais unidos através de ligações covalentes. O processo começou a ser utilizado para fins cromatográficos, em 1966, por Abel e colaboradores (60).

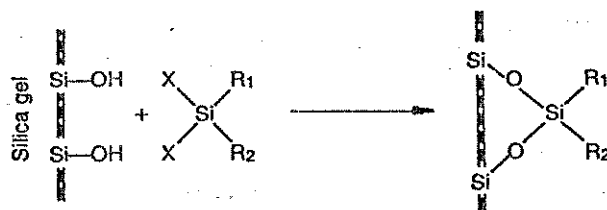
As fases ligadas, obtidas a partir dessas reações com organosilanos são bastante resistentes à hidrólise, devido à formação de ligações do tipo $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}^1-\text{R}$ (20).

Na figura 4 é apresentado um esquema que resume os diferentes tipos de reações envolvendo moléculas de mono-, di- e tricloro organosilanos ou organoalcoxisilanos com sílica gel.

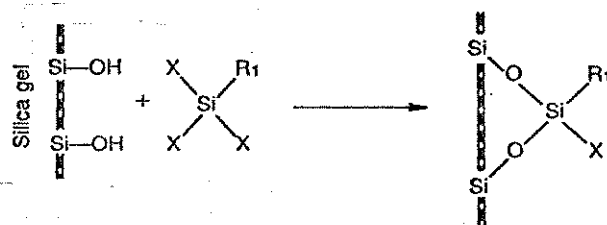
a) MONOFUNCIONAL



b) BIFUNCIONAL



c) TRIFUNCIONAL



d) POLIMERIZAÇÃO

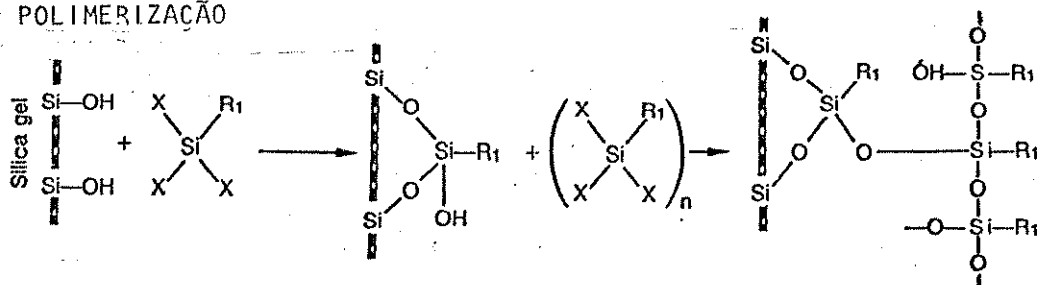


Figura 4: Reações de cloro- ou alcóxissilanos com sílica gel (ref. 20)

Devido às razões estéricas, somente dois dos três grupos tricloro- ou trialcóxi- podem reagir simultaneamente com os grupos silanol superficiais, como se pode observar na figura 4c. Entretanto, os grupos cloro- ou alcóxi- que permanecem no organosilano podem ser facilmente hidrolizados formando grupos hidróxilas que, por sua vez, podem reagir com excesso de reagente, resultando na formação de uma fase polimérica, como se observa na figura 4d (20,45).

Existem dois métodos básicos para se introduzir o grupo funcional desejado na superfície da sílica (45):

a) Se as moléculas dos organosilanos já contêm os grupos funcionais, e estes não são competitivos na reação de silanização, utiliza-se o método descrito acima.

b) O grupo funcional é introduzido no grupo orgânico previamente ancorado. Para excluir a influência dos grupos silanol que não reagiram, faz-se uma re-silanização com hexametildisilazano. Em seguida, um ou mais hidrogênios do grupo alquila ancorado são substituídos por átomos de halogênios. Esses elementos reativos são posteriormente substituídos por aminas, álcoois, etc., ou por seus derivados.

5- Método da condensação de silanos ("bulk modification")

Uma outra maneira de se proceder a modificação da superfície de sílica gel foi desenvolvida por Unger e colaboradores (93). O método consiste na co-hidrólise e co-condensação de tetraetoxissilano ou polietoxissilano e um organotrietoxissilano correspondente, como agente modificador. Uma dada quantidade de organoetoxissilano e tetraetoxissilano são dissolvidos em etanol e misturados com HCl diluído. Ocorre a formação de um poliorganoetoxissilano, que pode ser isolado na forma de partículas de hidrogel organosilícico. Depois de convenientemente purificadas e desidratadas, essas partículas tornam-se porosas e apresentam grupos orgânicos cova-

lentamente ligados. Desse modo, é possível obter uma quantidade maior de fase ligada por unidade de superfície do suporte.

I.1.3 - Formação de complexos metálicos suportados

A interação de íons metálicos com superfícies de materiais adsorventes tem sido objeto de muitas pesquisas, principalmente, na área de catálises.

Catalisadores formados de complexos metálicos suportados envolvem, essencialmente, um composto de um metal ligado covalentemente à superfície de um suporte. O suporte, por sua vez, pode ser de natureza orgânica ou inorgânica. Os de natureza orgânica são formados por polímeros naturais ou sintéticos como por exemplo: celulose, poliestireno, poliaminas, poliuretanas, poliacrílicos, etc. Entre os suportes inorgânicos destacam-se as sílicas, aluminas, zeólitos, vidros, argilas, etc. Desses dois grupos de suportes, os mais utilizados são as sílicas e o poliestireno.

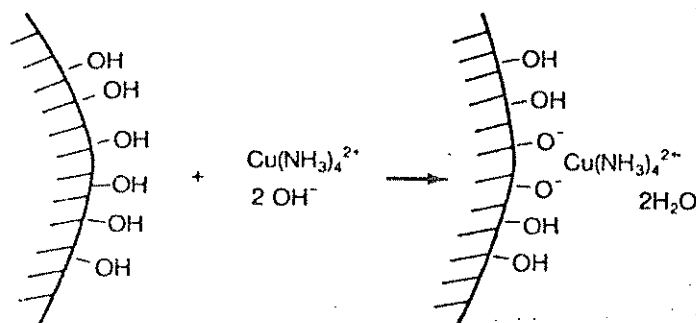
As técnicas empregadas na preparação destes são geralmente típicas para cada tipo de suporte.

1- Interação de íons metálicos diretamente com a superfície da sílica

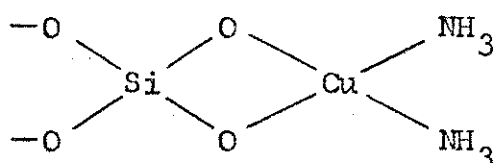
Os grupos silanol presentes na superfície da sílica gel constitui um ácido fraco e tem pK_a nas vizinhanças de 9. Os prótons desses grupos ácidos podem ser trocados por cátions de metais. Assim, por exemplo, se a sílica estiver em contato com uma solução contendo íons $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, este é capaz de se imobilizar em sua superfície, como se pode observar na Figura 5.

Figura 5

Troca iônica dos grupos silanol da sílica gel (ref. 7)



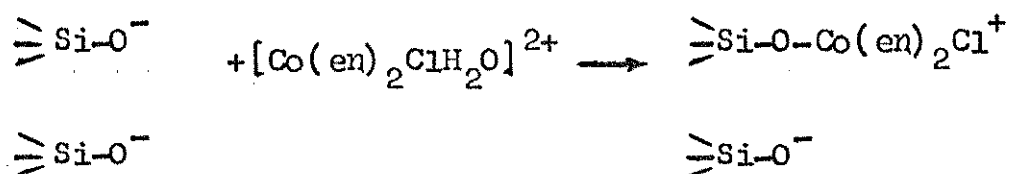
Como os íons Cu(II) são lábeis, os ligantes amônia podem ser deslocados rapidamente e, dessa maneira, formam-se espécies do tipo:



(7,62,63)

A adição de um ácido diluído inverte quase instantaneamente o processo, regenerando a sílica e separando o íon cúprico.

Os íons Co(III) formam complexos inertes e, portanto, quando envolvidos em processos de troca de ligantes, as reações são lentas. Por exemplo, o complexo $[\text{Co(III)(en)}_2\text{ClH}_2\text{O}]^{2+}$ pode interagir lentamente com a superfície da sílica. Se o gel for tratado imediatamente com ácido diluído, o complexo é liberado rapidamente. Entretanto, se este tratamento fosse realizado somente depois de algumas horas o resultado seria diferente, porque pode ocorrer a seguinte reação na superfície do gel:



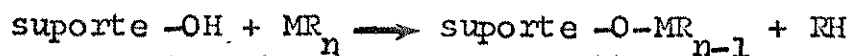
Nesse caso, com a espécie ancorada na superfície do suporte, seu deslocamento pelo ácido se torna mais lento (7).

Os íons Ni(II) em solução aquosa interagem com sílica tratada previamente com solução de NaOH. A base reage com os grupos Si-OH produzindo os sítios negativos Si-O⁻. Os íons de sódio adsorvidos da solução são facilmente trocados pelos íons [Ni(H₂O)₆]²⁺ na superfície do gel. Então, os íons SiO⁻ podem entrar na esfera de coordenação do níquel através do deslocamento de moléculas de água coordenadas ao metal. Similarmente, espécies do tipo [Ni(NH₃)₆]²⁺ são, também, capazes de coordenar com grupos SiO⁻ na superfície da sílica gel (63).

Outros estudos de adsorção de íons metálicos foram feitos empregando-se soluções aquosas com pH 8 inicial, contendo cloretos ou nitratos de Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) e Zn(II). Estes cátions eram também adsorvidos na superfície do gel. Verificou-se que, o Mn(II), Co(II) e Cu(II) eram coordenados por um único íon SiO⁻ enquanto que, o Ni(II) e Zn(II) por dois íons SiO⁻. Observou-se ainda que, os ânions NO₃⁻ eram facilmente removidos da superfície da sílica, enquanto que os ânions Cl⁻, não eram (64). Estudos semelhantes de adsorção foram efetuados com esses mesmos íons metálicos em condições estáticas e dinâmicas, no intervalo de pH entre 5,5 e 7,5 (65).

Também foram estudadas as naturezas das esferas de coordenação dos íons Cr(III), Fe(III) e Co(II) existentes como impurezas em sílica gel (66).

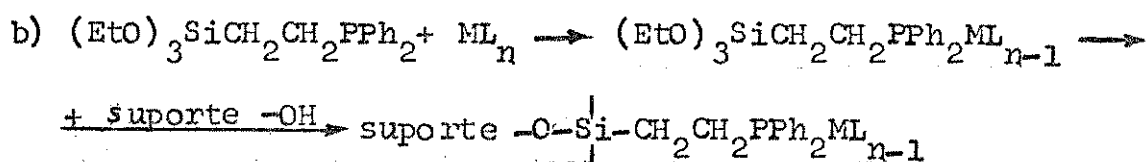
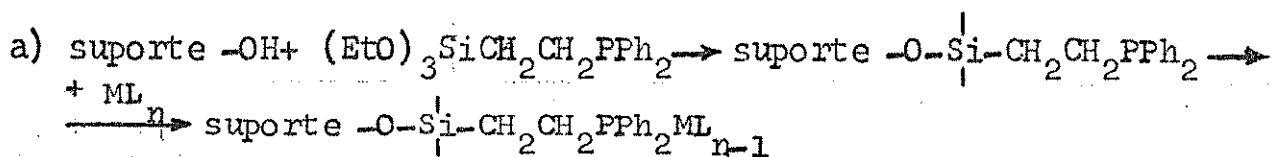
Na literatura encontram-se trabalhos que descrevem reações entre grupos hidroxilas superficiais da sílica gel e alumina com compostos organometálicos, para serem usados em catálises. A reação geral desses processos é (33,67, 68):



onde M = Ti, Zr, Nb, Cr, Mo, W e R = π alil ($-\text{C}_3\text{H}_5$), benzil ou carbonil. Exemplos desses catalisadores estão na Tabela 1.

2- Complexos metálicos com ligantes ancorados em sílica

A preparação desses complexos contendo grupos fosfinas ancorados em sílica gel, atuando como ligantes, tem sido feita seguindo-se dois caminhos diferentes, para serem usados como catalisadores (68):



As principais vantagens do caminho (a) são:

i. Complexos metálicos que são instáveis em solução (por exemplo, facilidade de dimerização), podem ser preparados por esse caminho devido à rigidez da superfície, evitando-se interações moleculares.

ii. Controle das microvizinhanças do centro ativo do catalizador. A superfície da sílica, depois da reação com os grupos ligantes pode ainda continuar polarizada devido à presença de grupos silanol que não reagiram.

A principal desvantagem do caminho (a) é a dificuldade em se determinar a natureza precisa do sítio catalítico, formado na superfície do suporte. Usando-se o caminho (b), esse tipo de problema, em princípio, seria resolvido. Tendo-se um complexo isolado, este pode ser caracterizado por métodos convencionais. Entretanto, na prática muitos complexos desse tipo não podem ser isolados na forma de sólidos cristalinos, mas somente como óleos e precisam ser purificados.

Na Tabela 1, são mostrados exemplos de complexos metálicos suportados em sílica e utilizados como catalisadores.

Tabela 1

Complexos metálicos suportados em sílica gel usados como catalisadores

Complexo metálico inicial	tipo de reação	substrato	referência
$[(\text{Eto})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})]$	hidrogenação	1-hexeno	35
$[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}]$	hidrogenação	propeno	69
$\text{PdCl}_2, \text{RhCl}_3, \text{H}_2\text{PtCl}_6$		butadieno	
com grupos: $-\text{PPh}_2$,		1-hepteno,	
$\equiv\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2$, $\equiv\text{Si}(\text{Me})(\text{CH}_2)_3\text{CN}$,		1-hexeno,	
$\equiv\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NMe}_2$, $\equiv\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{CN}$,		1-deceno, vinil-	
ou $\equiv\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$	hidrosililação	etileter, estireno	36
$[\text{Rh}\{(\text{Eto})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2\}_3(\text{CO})\text{H}]$	hidroformilação	1-hexeno	70
$[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$	hidroformilação	1-hexeno	71
$[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})\text{Cl}]$	hidroformilação	propeno	69
$[\text{Zn}(\eta\text{-C}_3\text{H}_5)_4]$,			
$[\text{Nb}(\eta\text{-C}_3\text{H}_5)_4]$,			
$[\text{Cr}(\eta\text{-C}_4\text{H}_9)_3]$	polimerização	etileno	67
$[\text{EtOSi}(\text{Me})_2\text{C}_5\text{H}_4]_2\text{TiCl}_2$	hidrogenação	1-octeno, 2-octeno	
$\text{Fe}_2(\text{CO})_9$	hidrogenação	ciclohexeno	72
$\text{HfO}_3(\text{CO})_{11}$	isomerização	CO	37,73
		buteno	37,74

I.1.4 - Métodos usados na caracterização da sílica funcionalizada

No item I.1.1 foram indicados os métodos usados na de terminação de características geométricas da sílica gel pura através de parâmetros como: tamanho de partículas, diâmetro médio dos poros, volume específico dos poros e área da superfície total. Essas propriedades são alteradas quando a sílica é submetida a um tratamento químico, que proporciona a modificação de sua superfície. Durante o tratamento químico, a sílica é aquecida geralmente por algum tempo e os reagentes atuam, principalmente, sobre os grupos silanol que modificados quimicamente, viabilizam a introdução de grupos organofuncionais. Portanto, a extensão dessas modificações podem ser estudadas através da determinação das propriedades geométricas da sílica funcionalizada comparadas, evidentemente, com as da sílica pura (75-77).

A presença de grupos organofuncionais pendentes, bem como a de complexos metálicos formados na superfície do suporte, podem ser avaliados utilizando-se outros métodos, sobre os quais serão comentados, a seguir, alguns aspectos.

1- Determinação analítica de C, H, N e metais

As análises desses elementos podem ser feitas através de métodos clássicos. Empregando-se aparelhos microanalisadores, determina-se os teores de C, H e N e, com essas informações, faz-se avaliação da quantidade de grupos pendentes por unidade de massa de material suporte (75-77). O teor de metal na superfície desses materiais, pode ser determinado a partir da concentração de equilíbrio dos íons metálicos em solução que está em contato com o suporte a uma dada temperatura. Titula-se diretamente esta solução com EDTA ou empregam-se métodos espectrofotométricos. O conteúdo de metais adsorvidos no suporte pode ser também determinado a partir da análise da solução obtida após o trata-

mento da amostra de sílica com ácidos fortes concentrados (76,78, 79).

2- Espectroscopia Vibracional

A espectroscopia vibracional, no infravermelho, tem sido usada para identificar vibrações características de ligantes através de comparações com compostos análogos na literatura. Esta é uma técnica valiosa em química de coordenação, para se obter informações sobre a estrutura e sobre as ligações nos complexos.

Os espectros infravermelho de sílica gel pura são obtidos na região de $4000-400\text{ cm}^{-1}$ e com técnicas descritas na literatura. Os diferentes tipos de grupos hidroxilas existentes na superfície do gel são identificados usando-se esse método (item I.1.1). Entretanto, certas dificuldades tem sido encontradas no uso dessa técnica para avaliação de estruturas e ligações nos complexos metálicos suportados. Dentre estas, podem-se citar as seguintes: afinidade da sílica gel por vapor de água, baixo teor de grupos organofuncionais ligados à superfície e espalhamento de luz (76,81).

As bandas de absorção na sílica gel entre 3800 e 2800 cm^{-1} são muito intensas e largas devido às vibrações de estiramento simétrico do grupo -OH da H-OH e do grupo Si-OH . As absorções mais significativas ocorrem entre 2000 e 1870 cm^{-1} de combinação de esqueleto da sílica e em 1630 cm^{-1} tem-se as vibrações de deformação angular da molécula de água. Abaixo de 1400 cm^{-1} o espectro é, geralmente, obscurecido por fortes absorções originárias, provavelmente, por dispersão de luz pela matriz de sílica gel. Dessa maneira, os intervalos disponíveis para uso com material funcionalizado estão entre 2800 e 2000 cm^{-1} e entre 1750 e 1350 cm^{-1} (81). O espectro de infravermelho da sílica gel pura pode ser observado na Figura 17.

3- Ressonância paramagnética eletrônica (EPR)

A espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica tem sido empregada por alguns pesquisadores, para se determinar a simetria local de complexos metálicos suportados em sílica gel.

O íon Cu(II) , por exemplo, é um dos mais usados como sonda paramagnética na determinação da simetria local de seus complexos metálicos. Isso decorre do fato do íon cúprico ter elétrons desemparelhados (d^9 , $S = \frac{1}{2}$, $L = \frac{3}{2}$) e de seus orbitais d acomodarem-se dentro da simetria imposta pelos grupos ligantes (95,96,186).

A técnica de EPR ("Electron Paramagnetic Resonance") pode então ser aplicada e, através do espectro de absorção obtido e da medida dos parâmetros magnéticos (fator g e estrutura hiperfina) determina-se a simetria local.

Mais informações sobre o composto estudado podem ser adquiridas, se os ligantes possuírem spins nucleares. Assim, através da interação superhiperfina determina-se o número de ligantes que coordenam o íon Cu(II) . Quando se conhece com algum detalhe o número e a distribuição possível de ligantes, aplica-se a Teoria de Campo Cristalino para estabelecer a simetria local, onde os íons são considerados como cargas pontuais. Pode-se, então, determinar o efeito do campo cristalino sob os níveis de energia orbital do íon Cu(II) . Dessa forma, a função de onda que representa o nível fundamental torna-se conhecida, podendo derivar os parâmetros magnéticos.

Muitas vezes a Teoria de Campo Cristalino é insuficiente para o ajuste do fator g experimental com o teórico, assim, tem-se que usar uma teoria mais realista e, portanto, mais complexa que é a Teoria de Campo Ligante. Nessa teoria, as interações não são mais entre cargas pontuais, mas considera-se a superposição dos orbitais d do metal com os orbitais dos ligantes. Esse fato modifica, consideravelmente, as expressões dos parâmetros

magnéticos, gerando outros parâmetros que medem o caráter covalente e o tipo de ligação envolvida.

Quando se obtém espectro de EPR típico de simetria axial, os parâmetros magnéticos são determinados diretamente do espectro.

A Hamiltoniana de Spin H que descreve o sistema de Cu(II) com simetria axial é dada por (97):

$$H = \beta_o g_{//} H_z S_z + \beta_o g_{\perp} (H_x S_x + H_y S_y) + A_{//} S_z I_z^{\text{Cu}} + \\ + A_{\perp} (S_x I_x^{\text{Cu}} + S_y I_y^{\text{Cu}}) + \frac{4\pi}{9} \gamma_L \beta_o \beta_L (\alpha')^2 (\rho_L(o))^2 S_i I_i$$

sendo:

β_o = magneton de Bohr

β_L = magneton nuclear do ligante

$g_{//}$ e $g_{\perp}$ = fatores g paralelo e perpendicular, respectivamente, ao eixo de simetria axial.

H_x , H_y e H_z = componentes de campo magnético

S_x , S_y e S_z = componentes de spins eletrônicos

$A_{//}$ e $A_{\perp}$ = constantes hiperfinas do íons Cu(II) paralela e perpendicular, respectivamente

I_x , I_y , I_z = componentes de spins nucleares do Cu(II)

γ_L = razão giromagnética do ligante

$\rho_L(o)$ = valor da função $2s$ do ligante

S_i = componente de spin eletrônico

I_i = componente de spin nuclear

Dessa maneira, o espectro do composto obtido no espectrômetro pode ser interpretado através da Hamiltoniana de Spin, a qual reflete o modelo teórico proposto para o sistema.

4 - Espectroscopia eletrônica

A absorção de luz visível por um complexo está associada

a transições para estados eletrônicos de maior energia. O processo pode ocorrer através de:

a) Promoção de elétrons de orbitais do íon metálico central, de menor para maior energia (transições internas).

b) Promoção de elétrons de orbitais dentro dos ligantes, de menor para maior energia.

c) Transferência de elétrons entre o metal e os ligantes (transferência de elétrons ou de carga).

Nos compostos de metais de transição de d^1 a d^9 com orbitais parcialmente cheios, ocorrem transições eletrônicas internas de um orbital de energia mais baixa para um de energia mais alta de mesmo número quântico principal (transições d-d). As diferenças de energia associadas às transições d-d caem frequentemente no intervalo de energias da luz visível. Consequentemente, os compostos da maioria dos íons metálicos de transição absorvem luz branca e, então, aparecem coloridos. Para os complexos de um dado íon metálico de transição, o espectro de absorção visível é característico da estereoquímica do metal, uma vez que isto determina a distribuição eletrônica dentro dos orbitais d e, então, as transições d-d possíveis. Dessa maneira, os espectros eletrônicos são úteis para fornecimento de informações sobre estruturas de complexos.

A espectroscopia eletrônica tem sido usada por alguns pesquisadores, para elucidação de estruturas de complexos suportados em sílica (62,63,76-78, 82).

5- Outros métodos

Na literatura verificou-se que, diversos pesquisadores utilizaram outras técnicas para estudar as modificações superficiais na sílica gel, bem como a formação de complexos metálicos suportados nessa superfície:

- espectroscopia fotoacústica (82-85,122)

- ressonância nuclear magnética (75,86-89)
- espectroscopia Raman (90)
- ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) (91)
- micrografias eletrônicas (75,92)
- métodos cromatográficos (20,93,94).

I.1.5 - Aplicação de sílica funcionalizada em cromatografia e em preconcentração de metais

1- Utilização de fases quimicamente ligadas em cromatografia

Nos últimos anos, o uso de fases estacionárias quimicamente ligadas em diferentes tipos de suportes, tem aumentado a versatilidade das separações cromatográficas. Embora estas tenham sido empregadas primeiramente como moderadores de atividades nas colunas de cromatografia gasosa, uma de suas maiores aplicações se encontra em cromatografia líquida de alta eficiência (20).

Um dos primeiros trabalhos que popularizou o emprego de fases estacionárias quimicamente ligadas, foi feito por Halász e Sebástian (99). Eles esterificaram sílica gel com álcoois, obtendo-se fases do tipo Si-O-R. Entretanto, tais grupos são suscetíveis à hidrólises e, então, solventes aquosos não podiam ser usados como fase móvel. Atualmente, a maioria dessas fases estacionárias são preparadas através de reações de organosilanos com sílica gel e, são utilizados com maior sucesso (item I.1.2). Os grupos funcionais comumente usados em cromatografia líquida são: amino, $-(CH_2)_n NH_2$; nitrilo, $-(CH_2)_n CN$; fenil, $-(CH_2)_n C_6H_5$; octadecil, $-(CH_2)_{17} CH_3$ e vários trocadores de íons. Em cromatografia gasosa, as fases ligadas mais usadas são as resinas polietileno-glicólicas ("carbowaxes"), os grupos alquila e organosilanos poliméricos suportados (20).

Trabalhos sobre mecanismos de retenção envolvendo fases quimicamente ligadas tem sido desenvolvidos no campo de cromato-

grafia líquida de alta eficiência. Num desses trabalhos, Pesek e Graham (100) mostraram que em cromatografia gasosa, solutos não polares interagem principalmente com grupos alquila suportados e a retenção parece ser devida a adsorção nessa fase ligada. Entretanto, a presença de grupos -OH, que ainda permanecem na superfície do suporte, podem afetar o comportamento cromatográfico dos solutos (101). As variações que ocorrem no processo de retenção podem ser devidas ainda, às características dos grupos ancora - dos (monoméricos ou poliméricos, por exemplo), e à extensão da cobertura superficial do suporte (20).

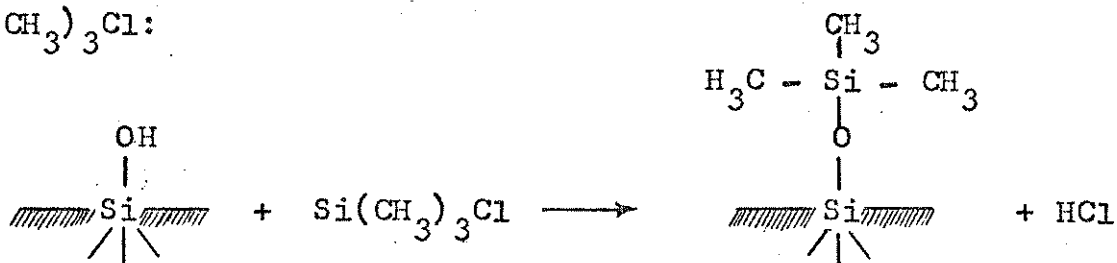
A cromatografia líquida apresenta mais complexidade devido ao fato de que, a fase móvel toma parte ativa no processo, e as interações entre a fase móvel-soluto precisam ser consideradas, juntamente com as interações com os grupos funcionais suportados. Na literatura, os trabalhos de Karger e colaboradores (102) e de Horváth e colaboradores (103,104), mostraram que em superfícies tratadas com grupos alquila, os efeitos hidrofóbicos são responsáveis pelas separações e seletividades cromatográficas. Associações reversíveis de solutos com os grupos alquila suportados, são responsáveis pela ordem de retenção de solutos. Essa associação é uma função da natureza da fase móvel e de sua força iônica. Um trabalho mais recente sobre mecanismos de retenção em cromatografia líquida foi desenvolvido por Snyder e Schunk (105).

Muitas fases quimicamente ligadas contendo grupos polares, têm sido preparadas. Em cromatografia gasosa, a mais comum é a que emprega resinas polietilenoglicólicas. Em cromatografia líquida, as mais usadas são as que possuem grupos nitrilo e amino. São encontrados também vários trabalhos, em que os pesquisadores usaram suportes funcionalizados com grupos éter e poliamida (20).

2- Importância da sílica gel como fase estacionária em cromatografia

Entre os diversos tipos de materiais inorgânicos que po-

dem ser empregados como suporte, a sílica gel é a mais usada. Trata-se de um material particularmente estável e pode ser utilizado como modelo de suporte. Por um lado, pode-se variar a sua estrutura de poro e por outro, tem-se a presença dos grupos hidroxilas polarizados que possibilitam numerosas reações (ítem I.1.2). Portanto, as propriedades favoráveis do estado sólido oferecidas pela sílica porosa são combinadas com as diversas possibilidades sintéticas da química orgânica. Por exemplo, a introdução de grupos arila na superfície da sílica gel (Si-arila) muda sua polaridade superficial e, outras reações ainda são possíveis sobre os grupos arila (4). Além disso, a velocidade de adsorção de água na superfície da matriz pode ser diminuída, reagindo-se esta com $\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$:



Embora, alguns grupos silanol possam ainda permanecer na superfície, esta estaria protegida pelos grupos trimetilsililil "umbrellas" (106).

Vantagens adicionais podem ainda ser apontadas, quando se emprega sílica gel como fase estacionária em cromatografia, sobre outros tipos de materiais, tais como resinas trocadoras convencionais, devido (107):

a) A transferência de massa que é, às vezes, mais lenta durante o processo de troca, quando se emprega uma resina como fase estacionária, o que provoca diminuição na eficiência da coluna.

b) Muitos suportes apresentam fracas propriedades mecânicas. Em consequência, altas pressões não podem ser usadas ocasionando deformação ou colapso nas resinas, com posterior diminuição na permeabilidade da coluna.

3- Preconcentração de metais

Uma das aplicações interessantes de material funcionalizado encontra-se em preconcentração de metais a partir de soluções nas quais as concentrações de íons metálicos apresentam-se muito reduzidas, até mesmo a nível de traços. São numerosos os trabalhos dessa natureza encontrados na literatura envolvendo matrizes de sílica gel modificadas com diferentes grupos ligantes ou empregando-se resinas quelantes (108-112). Nota-se ainda que, a quase totalidade desses trabalhos se referem à extração de íons metálicos em meio aquoso, como por exemplo, em amostras de águas naturais (113-117).

Diversas técnicas de preconcentração de metais, especificamente para serem analisados por fluorescência de Raios X, tem sido desenvolvidas através do uso de:

- resinas granuladas trocadoras de íons
- resinas trocadoras impregnadas em papel
- membranas trocadoras de íons

Entretanto, vários problemas envolvem cada um desses materiais. Por exemplo, uma resina trocadora impregnada em papel, apresenta distribuição não-uniforme dos íons metálicos adsorvidos em sua superfície. As membranas estão sujeitas à baixa capacidade e longo período de tempo para se atingir o equilíbrio de adsorção. As resinas trocadoras de íons também requerem algum tempo para se atingir o equilíbrio, além de se produzirem efeitos indesejáveis quando na presença de grandes quantidades de íons alcalinos e alcalino-terrosos (118).

De um modo geral, as matrizes empregadas para essa finalidade são tratadas com agentes coordenantes, através de um dos seguintes processos (114):

- a) Simples adsorção por impregnação desses materiais em matrizes porosas.
- b) Formação de fase quimicamente ligada à superfície da matriz.

Um método comum em preconcentração de metais consiste no uso de cromatografia de coluna. O emprego de sílica gel como fase estacionária apresentam vantagens sobre outros tipos de materiais, como as resinas trocadoras convencionais, como se observa no item anterior.

Em 1974, Sugawara e colaboradores (119) imobilizaram 8-hidroxiquinolina em vidro poroso via reação de sililação. O quelato imobilizado foi empregado na extração dos íons Ni(II) , Co(II) , Fe(III) , Cu(II) , Zr(IV) , Ti(IV) , V(V) e Al(III) em solução aquosa, em diferentes intervalos de pH e sob ação de agentes complexantes e NaCl . As extrações dos íons metálicos foram estudadas em diferentes períodos de equilíbrio, usando-se uma bateria de frascos com agitação contendo as soluções de metais com o material adsorvente. Empregaram também, a técnica de coluna e soluções de HCl 0,01-1,0M como eluentes na extração dos íons metálicos adsorvidos na matriz. No ano anterior (1973) Hercules e colaboradores (91), em trabalho similar, já haviam imobilizado por meio de sililação em fibra de vidro, ditiocarbamatos para análises de traços de metais.

Leyden e Lutrell (118) em 1975, imobilizaram via sililação, aminas primárias e secundárias, diaminas e ditiocarbamatos em sílica gel. A adsorção de metais era feita agitando-se a matriz funcionalizada com soluções aquosas ajustadas em diversos valores de pH, contendo os íons metálicos Zn(II) , Cu(II) , Hg(II) , Ni(II) , Pb(II) , Eu(II) ou Mn(II) . Os metais adsorvidos em sílica eram eluídos com HCl 4M e determinados através de titulação das soluções obtidas com EDTA.

Esses mesmos pesquisadores, em 1976, publicaram um estudo detalhado sobre a eficiência na preparação de uma série de aminas, diaminas e ditiocarbamatos, em relação às suas habilidades na adsorção de cátions em águas naturais e em águas com elevado grau de pureza (120).

Em 1978, Orf e Fritz (121), publicaram um estudo sobre

a incorporação de grupos amida alifáticos terciários em sílica gel e em resinas de poliestireno-divinilbenzeno. Compararam suas capacidades na retenção dos íons U(VI), Th(IV) e Zr(IV) em soluções aquosas ácidas.

No mesmo ano, Leyden e colaboradores (122), imobilizaram etilenodiamina em sílica gel e utilizaram o material em preconcentração dos ânions molibdato e tungstato. Empregaram espectroscopia vibracional e fotoacústica para estudar as naturezas dos complexos formados na superfície do suporte e compararam com as dos complexos análogos precipitados a partir de soluções.

No ano seguinte, Verzele e Potter (123), usando sílica tratada com compostos organosilícicos, efetuaram preconcentração de cerca de 35 elementos em níveis de traços contidos em soluções aquosas. A remoção desses elementos da matriz foram efetuadas empregando-se soluções concentradas de HCl em misturas de água-metanol e, os teores de metais foram analisados por ativação de neutrons.

Ainda em 1979, Hirayama e Unohara (124) imobilizaram grupos funcionais quelantes no gel, reagindo-se, primeiramente, a sílica com γ -aminopropiltrimetoxissilano e depois com $\text{ClCH}_2\text{CO}_2\text{H}$. Fizeram um estudo sistemático de extração dos cátions Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II), V(V) e Pb(II) em soluções fracamente ácidas e Mn(II) em solução neutra. As concentrações desses metais foram determinadas por fluorescência de Raios-X. As caracterizações e novas aplicações analíticas de sistemas desse tipo, como exemplo, sílica funcionalizada com grupos N- β -aminoetil- γ -aminopropiltrimetoxissilano, foram usados em preconcentração de metais, por Leyden (125) em 1980.

No ano seguinte, Sturgeon e colaboradores (114) imobilizaram sílica gel com 8-hidroxiquinolina e utilizaram em preconcentração dos íons metálicos de Cd, Pb, Zn, Cu, Fe, Mn, Ni e Co em amostras de água do mar. Empregaram o método de coluna e a eluição dos metais foram feitas com misturas de HCl 2N/ HNO_3 0,1N. As

determinações dos metais foram feitas através de absorção atômica. Trabalho análogo foi publicado também em 1981, por Watanabe e colaboradores (115). Efetuaram preconcentração desses íons metálicos em amostras de água do mar, fazendo-se primeiramente, uma complexação dos metais com 8-hidroxiquinolina, seguida por uma adsorção em sílica gel modificada quimicamente por grupos C_{18} . Empregaram também o método de coluna e, a eluição dos íons metálicos foram feitas com solução de HCl 10M e, a seguir, os teores de íons metálicos foram determinados por absorção atômica.

Em 1982, Grosman e Simon (126) publicaram um trabalho interessante, onde mostram a imobilização de grupos eletricamente neutros, ionóforos não-macrocíclicos suportados em vidro poroso, sílica e copolímeros de estireno-divinil-benzeno. As estruturas desses grupos estão representadas na Figura 6a.

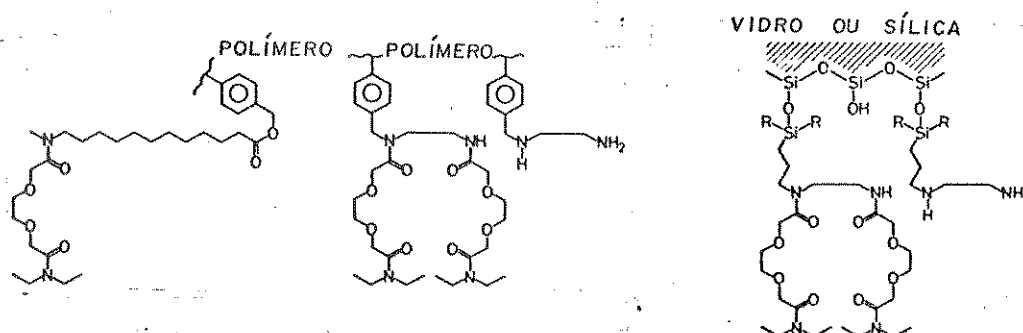


Figura 6a: Estruturas esperadas para as fases estacionárias

Os autores fizeram um estudo desses adsorventes em cromatografia. Eles mostraram sua seletividade na adsorção de íons de metais alcalinos e alcalino-terrosos, e, utilizaram o processo na separação desses íons. Estudaram ainda, a influência dos ânions na retenção dos referidos cátions.

Mais recentemente, em 1983, Nakajima e colaboradores (127) empregaram grupos poliéteres macrocíclicos ("crown ethers") imobi-

lizados em sílica gel. Esses grupos formam complexos estáveis com vários cátions metálicos e foram usados na separação de haletos de metais alcalinos e alcalino-terrosos. A Figura 6b mostra a provável estrutura desses grupos imobilizados.

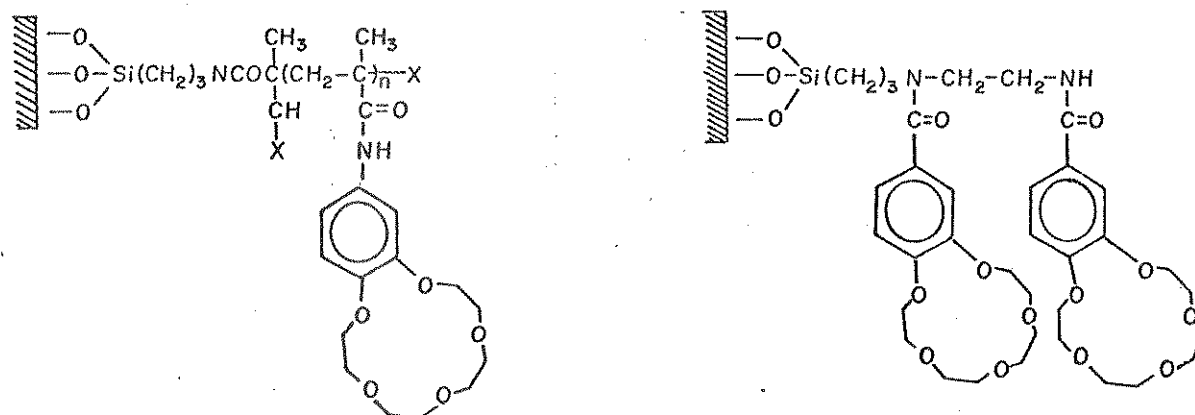


Figura 6b: Poliéteres macrocíclicos imobilizados em sílica gel

Nesse mesmo ano, Malone e Karn (128) utilizaram grupos diamino imobilizados no gel para remoção dos íons metálicos tóxicos Cd, Cr, Cu, Ni e Zn em soluções provenientes de processos eletrolíticos. Ainda em 1983, Mentasti e colaboradores (129) efetuaram preconcentração de Cu(II) através da coordenação desse metal com dietilenotriamina ou adsorvido em grupos C_{18} , suportados em sílica. Em 1983, também foi feita a publicação de Kudryavtsev e colaboradores (130) na qual mostram a imobilização em gel dos grupos monoamina, etilenodiamina, tetraetilenopentamina, acetilacetona e ácido iminodiacético. Estudaram a adsorção dos cátions metálicos Cu(II), Co(II), Zn(II), Fe(III), Ni(II) e Mn(II) em soluções aquosas com diferentes pH. Verificaram que as naturezas dos ânions NO_3^- , SO_4^{2-} e Cl^- , exceto para o íon acetato, não afetam a adsorção.

I.2 - Processos de Adsorção em Solução

No item I.1.1 foram discutidos alguns aspectos qualitativos envolvendo interações de solventes e solutos com a superfície adsorvente da sílica gel. Agora será mostrado um modelo teórico que permite acompanhar o processo de adsorção de solutos em superfícies adsorventes quando em presença de solventes.

Quantitativamente, a adsorção pode ser expressa por vários parâmetros, entre os quais destacam-se (131):

a) n_2^S , que representa o teor de soluto adsorvido por unidade de massa do adsorvente. É usualmente expresso em unidades mol.g^{-1} .

b) C_2 , que representa a concentração do soluto na solução quando se estabelece o equilíbrio de adsorção. É expresso em mol.l^{-1} .

c) α , que representa o teor de substância adsorvida por unidade de superfície do adsorvente. É expresso em mol.m^{-2} ou mmol.cm^{-2} .

A adsorção pode ser caracterizada pela:

- dependência de n_2^S com a temperatura T : $n_2^S = f(T)$
- dependência de C_2 com temperatura T : $C_2 = f(T)$
- dependência de n_2^S com C_2 : $n_2^S = f(C_2)$.

Os gráficos que descrevem essas funções, a uma dada temperatura, denominam-se isotermas.

As análises das isotermas fornecem importantes informações, quando se acompanha os processos de adsorção.

Na Figura 7, são mostrados exemplos de isotermas de adsorção.

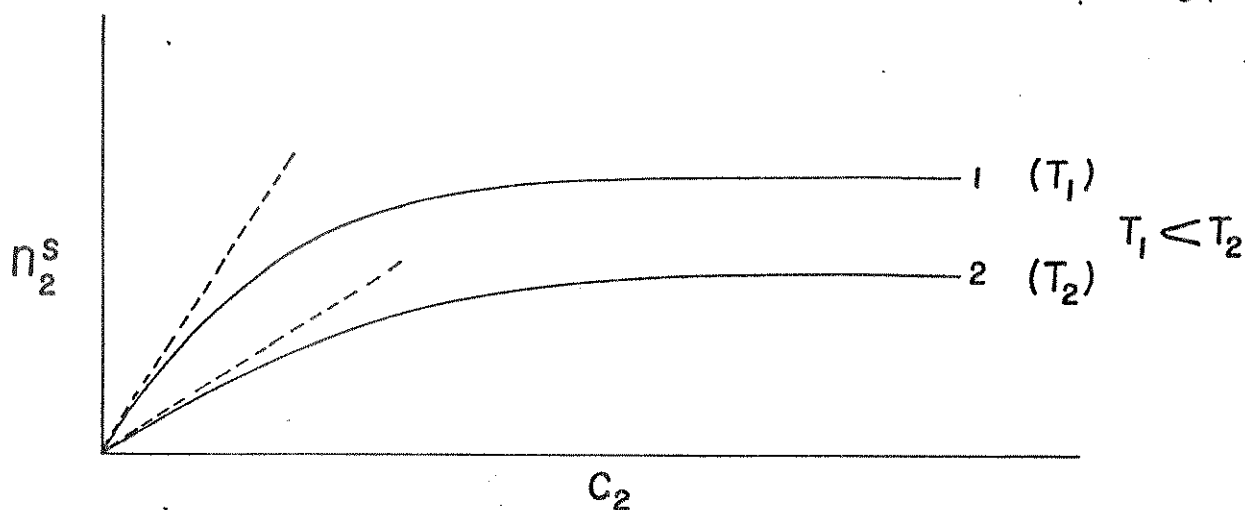


Figura 7: Isotermas de adsorção

O ramo inicial da isoterma quase reto indica que, nessa região a adsorção é praticamente proporcional às concentrações de equilíbrio, com os valores mais baixos para os parâmetros n_2^s e C_2 . Nessas condições, existem consideráveis porções de superfície adsorvente que permanecem ainda livres. O ramo da isoterma quase horizontal correspondem aos valores mais elevados de concentração. Nesta situação, a superfície do material adsorvente se encontra completamente saturada com o agente adsorptivo. Se uma camada monomolecular se formar na superfície adsorvente, a quantidade de substância adsorvida virtualmente não dependerá mais da concentração da solução. A parte central da isoterma são correspondentes aos diferentes graus de adsorção na superfície da matriz.

A adsorção na interface sólido-solução é, em geral, similar àquela que ocorre na interface sólido-gás. Entretanto, no primeiro caso o fenômeno é mais complexo devido à presença do terceiro componente, isto é, do meio (solvente) cujas moléculas podem, também, ser adsorvidas na superfície da matriz adsorvente. Dessa maneira, elas competem com as moléculas do soluto.

Em solução, o processo de adsorção pode ser representado pelo equilíbrio (132,133):

Soluto em solução + solvente adsorvido $\rightleftharpoons$ soluto adsorvido + solvente em solução

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

$$K = \frac{N_2^S a_1}{N_1^S a_2}$$

onde N_2^S e N_1^S são as concentrações na superfície em termos de frações molares de soluto e solvente e a_2 e a_1 , as respectivas atividades do soluto e do solvente na solução. Em solução diluída, considera-se a_1 constante e, então:

$$K' = \frac{K}{a_1} \quad (1)$$

Tem-se ainda que, $N_1^S + N_2^S = 1$, de maneira que a equação (1) pode ser escrita na forma:

$$N_2^S = \frac{K' a_2}{1 + K' a_2} \quad (2)$$

Como $n_2^S = N_2^S \cdot n^S$, onde n^S expressa o número de moles de sítios de adsorção por grama de material adsorvente e n_2^S , o número de moles de soluto por grama de adsorvente. Então, a equação (2) passa a ser escrita:

$$n_2^S = \frac{n^S K' a_2}{1 + K' a_2} \quad (3)$$

Dessa maneira, a equação (3) pode ser escrita na forma conhecida como EQUAÇÃO DE LANGMUIR:

$$\frac{C_2}{n_2^S} = \frac{C_2}{n^S} + \frac{1}{K' n^S} \quad (4)$$

Nessa equação, a atividade a_2 foi substituída pela concentração C_2 , pois a solução considerada é diluída. Construindo-se gráfico de $\frac{C_2}{n_2^S}$ em função de C_2 , obtém-se uma reta com coeficien-

te angular $\frac{1}{n^S}$ e intercepção $\frac{1}{K' n^S}$. Os parâmetros K' e n^S podem ser calculados e estão relacionados com a intensidade de adsorção e com a capacidade do adsorvente, respectivamente.

I.2.1 - Influência das propriedades do adsorvente e do soluto na adsorção

A adsorção em solução é fortemente afetada pela polaridade e porosidade da matriz adsorvente. Como regra, adsorventes não-polares adsorvem melhor solutos não-polares, enquanto que, adsorventes polares adsorvem melhor solutos também polares.

O efeito da porosidade da matriz depende das dimensões de seus poros e do tamanho das moléculas do soluto. Com o aumento da porosidade do material adsorvente, a adsorção de moléculas menores também aumenta. Se as moléculas maiores não conseguem penetrar nesses poros, a adsorção decresce ou, em alguns casos, esta se torna muito lenta. Dessa maneira, a influência do tamanho dos poros nesses processos pode ter alguma ação seletiva (131).

Quanto à natureza química do soluto na adsorção, é difícil fazer alguma generalização para esse fenômeno, uma vez que o mesmo depende não só da polaridade da superfície adsorvente, como também das propriedades do solvente. Na realidade, a adsorção a partir de soluções envolvem no mínimo três forças de interação : soluto-solvente, soluto-adsorvente e solvente-adsorvente (134).

I.2.2 - Adsorção de eletrólitos em adsorventes polares

A adsorção de eletrólitos por uma matriz adsorvente pode ser fortemente influenciada pela natureza da superfície desse material. Esta superfície deve ser constituída por grupos polarizados ou por íons. Assim, se os sítios de adsorção da superfície apresentar grupos contendo cargas elétricas definidas, então estes serão capazes de atrair íons com cargas opostas. Como resultado do

processo, tem-se a formação de uma dupla camada elétrica sobre a matriz. Entretanto, certas características dos íons podem afetar o processo de adsorção, como exemplo, seus raios iônicos e suas cargas elétricas. As interações entre os íons e as moléculas do solvente, também são levadas em conta no processo de adsorção. As séries de íons constituídas de acordo com suas habilidades em interagir com o meio, são conhecidas como séries liotrópicas ou séries Hofmeister. Como exemplos dessas séries em função de suas propriedades adsorptivas, tem-se (131):

- para cátions monovalentes: $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Rb}^+ < \text{Cs}^+$

- para cátions bivalentes: $\text{Mg}^{2+} < \text{Ca}^{2+} < \text{Sr}^{2+} < \text{Ba}^{2+}$

Analogamente, os ânions monovalentes são também arranjados na seguinte sequência:

$\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{NO}_3^- < \text{I}^- < \text{NCS}^-$

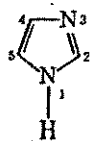
As cargas dos íons também influenciam os processos de adsorção. As maiores cargas são mais fortemente atraídas pelos sítios de adsorção, carregados com cargas opostas. Desse modo, os cátions com diferentes cargas, podem ser arranjados em séries, como exemplo (131):

$\text{K}^+ \ll \text{Ca}^{2+} \ll \text{Al}^{3+} \ll \text{Th}^{4+}$

I.3 - Considerações sobre o Grupo imidazol e seus complexos metálicos

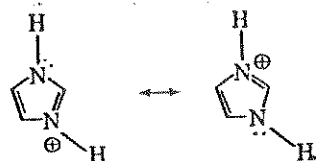
1.3.1 - O Grupo imidazol (135)

A molécula de imidazol, representada abaixo, é constituída por um anel heterocíclico de cinco átomos, sendo dois de nitrogênio, um "pirrólico" e outro "piridínico", que lhe conferem caráter anfótero.



imidazol

O nitrogênio número 1 que tem um hidrogênio, contribui com seu par de elétrons para completar o sexteto aromático, e se constitui, portanto, num nitrogênio "pirrólico". O imidazol age como um ácido fraco em reações com metais alcalinos, hidróxidos de metais alcalinos e com outras bases fortes. O nitrogênio na posição 3 tem um par de elétrons livres, e se comporta como um nitrogênio "piridínico". Assim, a molécula apresenta tanto caráter ácido como caráter básico. A equivalência dos dois átomos de nitrogênio, pode ser observada abaixo, onde a carga elétrica é distribuída igualmente nos dois nitrogênios, em cada caso:



cátion imidazol



ânion imidazolato

Os efeitos de substituintes na acidez e basicidade do imidazol, são semelhantes aos do ácido benzóico e da anilina. Grupos receptores de elétrons provocam diminuição na basicidade, enquanto que grupos doadores, tais como alquil, aumentam a basicidade da molécula de imidazol. Exemplos desses efeitos na basicidade do imidazol, com a introdução de substituintes na posição 1, podem ser vistos abaixo:

Composto	pK_a
1H-imidazol	6,95
1-metilimidazol	~ 7,0
1-etilimidazol	7,30

Sobre a aromaticidade do grupo imidazol considera-se que, cada átomo deste contribui com um orbital p para formação do sistema π cíclico. O nitrogênio "pirrólico" contribui com um par de elétrons, enquanto que os outros quatro átomos, incluindo o nitro

gênio "piridínico", doam um elétron cada, na formação do sexteto aromático. As estruturas de ressonância do sistema, estão ilustradas na Figura 8.

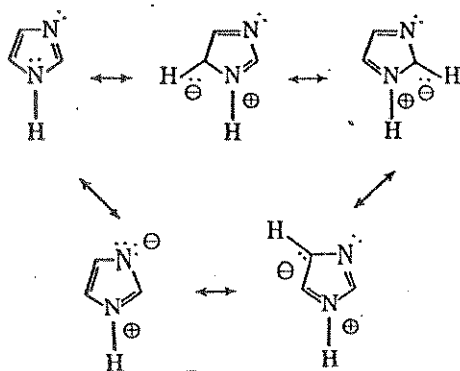


Figura 8: Estruturas de ressonância do grupo imidazol(ref.135)

O grupo imidazol apresenta grande importância para os sistemas biológicos e são encontrados nas moléculas do aminoácido histidina. Forma complexos com íons metálicos em várias metaloproteínas, tais como hemoglobina, mioglobina, citocromo C e carboxipeptidase A. Uma extensa revisão bibliográfica sobre esse assunto encontra-se na literatura (136).

I.3.2 - Complexos metálicos envolvendo 1H-imidazol e N-alquilimidazol

A formação de complexos entre grupos imidazol e íons me-

tálicos constitui importante papel tanto em biologia molecular co-
mo em tecnologia. Na literatura encontram-se numerosos trabalhos
que tratam do estudo desses compostos.

O comportamento estrutural do grupo imidazol como ligante
fica bem esclarecido quando se reconhece a natureza aromática do
anel imidazólico. Existe um único par de elétrons livres locali-
zado no átomo de nitrogênio da posição 3 do anel, enquanto que, os
elétrons π do outro nitrogênio da posição 1 são partes do sexteto
aromático.

A ligação de um próton ou íon metálico ao átomo de nitrogê-
nio-1. seria desfavorável, pois, comprometeria a aromaticidade do
anel. As ligações para o grupo protonado e com formação de um com-
plexo metálico, são representadas abaixo (136):



imidazol protonado



ligação num complexo metálico

A presença de grupos substituintes ligados ao anel imidazó-
lico podem ocasionar efeitos estéricos e eletrônicos, na forma-
ção de complexos (137).

As primeiras citações relatando as preparações de comple-
xos metálicos de imidazol com íons de prata, níquel, zinco e co-
bre, foram feitas por Hofmann (138) em 1953 e por Bauman e Wang
(139) em 1964.

Em 1967, Eilbeck e colaboradores (140) prepararam, determi-
naram os espectros eletrônicos e infravermelhos e estudaram as
propriedades magnéticas de complexos do tipo $\text{Co}(\text{imidazol})_6\text{X}_2$ e
 $\text{Ni}(\text{imidazol})_6\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ou NO_3) e $\text{Cu}(\text{imidazol})_4\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}$ ou
 NO_3). Verificaram que esses compostos tinham estruturas octaédri-

cas ou octaédricas distorcidas, enquanto que, o composto $\text{Co}(\text{imidazol})_2\text{Cl}_2$ era tetraédrico. No ano anterior, Lundberg (141) já havia preparado o complexo de imidazol, $\text{Zn}(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)_2\text{Cl}_2$ e determinou sua estrutura cristalina usando Raios-X. Verificou que a coordenação do átomo de Zn era tetraédrica.

Perchard e Novak (142) publicaram um trabalho em 1968, mostrando a preparação de 17 complexos do tipo ML_2X_2 e ML_4X_2 no estado sólido, onde $\text{M} = \text{Zn(II)}, \text{Cu(II)}, \text{Ag(I)}$; $\text{L} = \text{imidazol}, 1\text{-metilimidazol}, 1\text{D-imidazol}, 1\text{ metil (D}_3\text{)-imidazol}$ e $\text{X} = \text{Cl, Br, I, NO}_3$. Determinaram seus espectros infravermelhos e Raman e discutiram suas possíveis estruturas. No mesmo ano, Goodgame e colaboradores (143), prepararam e estudaram uma série de complexos dos tipos ML_6X_2 ($\text{L} = \text{imidazol}; \text{M} = \text{Mn}$ e $\text{X} = \text{Cl, Br, I, NCS}$; $\text{M} = \text{Co, Ni}$ e $\text{X} = \text{Cl, Br, I, NO}_3$; $\text{M} = \text{Cu}$ e $\text{X} = \text{I, NO}_3$; $\text{M} = \text{Zn}$ e $\text{X} = \text{Cl, NO}_3$) ML_4X_2 ($\text{M} = \text{Mn}$ e $\text{X} = \text{Cl}$; $\text{M} = \text{Ni}$ e $\text{X} = \text{Cl, Br, I}$; $\text{M} = \text{Cu}$ e $\text{X} = \text{Cl, Br, I, NO}_3$; $\text{M} = \text{Zn}$ e $\text{X} = \text{NO}_3$), $\text{MnL}_4\text{X}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{X} = \text{Br, I}$), $\text{NiL}_4\text{X}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{X} = \text{Cl, Br}$), ML_2X_2 ($\text{M} = \text{Mn}$ e $\text{X} = \text{Cl, Br}$; $\text{M} = \text{Co, Zn}$ e $\text{X} = \text{Cl, Br, I, NO}_3$; $\text{M} = \text{Cu}$ e $\text{X} = \text{NO}_3$ e MLX_2 ($\text{M} = \text{Mn}$ e $\text{X} = \text{Cl}$; $\text{M} = \text{Ni}$ e $\text{X} = \text{Cl, Br}$). Determinaram as estruturas desses complexos com base em seus espectros eletrônicos, EPR e medidas de susceptibilidade magnéticas.

Em 1969, Taylor e Underhill (144) prepararam e estudaram complexos de haletos de Co(II) e Ni(II) com imidazol. As estruturas desses compostos foram obtidas com base em informações de espectroscopia eletrônica, infravermelha e medidas magnéticas. Verificaram que os compostos com fórmulas NiL_4X_2 ($\text{X} = \text{Cl, Br, I}$), NiL_2X_2 ($\text{X} = \text{Cl}$ e Br), NiLX_2 ($\text{X} = \text{Cl, Br}$) e CoLCl_2 possuem estruturas octaédricas, enquanto que NiL_2I_2 , NiLI_2 , CoL_2X_2 ($\text{X} = \text{Cl, Br, I}$) e CoLX_2 ($\text{X} = \text{Br, I}$) são pseudotetraédricas. No mesmo ano, Goodgame e colaboradores (145) prepararam complexos de N-metilimidazol com os metais $\text{Co(II)}, \text{Zn(II)}, \text{Ni(II)}$ e Cu(II) . Determinaram as estruturas desses compostos usando medidas de susceptibilidade magnética, EPR e espectros eletrônicos e infravermelhos. Também, Reedijk (146) em 1969, publicou um estudo envolvendo vários complexos com ligantes imidazol e pirazol com

fórmula geral ML_nX_2 ($M=Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn$ e Cd ; $X=ClO_4^-$ e BF_4^- ; com $n=6$ ou 4 no caso dos compostos de cobre e zinco com imidazol). Ainda nesse ano, o mesmo autor (147) relatou estudos semelhantes em complexos com os mesmos cátions e ânions com o ligante N-metilimidazol.

No início da década de 70, Perchard e Novak (148) publicaram um trabalho sobre a preparação e determinação das estruturas de complexos de fórmula ZnL_2X_2 ($L=NH_3, ND_3, imidazol, 1-metilimidazol$; $X=Cl, Br, I$). Utilizaram nesses estudos espectroscopia vibracional.

Em 1971, Reedijk (149) obteve complexos de $Cu(II)$, $Mn(II)$, $Fe(II)$, $Co(II)$, $Ni(II)$ e $Cd(II)$ com o ligante N-n-butilimidazol com fórmula $ML_n^{2+}X_2^-$ ($X=ClO_4^-$, BF_4^- e NO_3^- ; $n=6$ exceto para os compostos de $Cu(II)$ onde $n=4$). Esses complexos foram caracterizados e analisados com auxílio de Raios-X, espectroscopia eletrônica e vibracional e medidas magnéticas. Em estudo similar, o mesmo autor (150) preparou compostos com o mesmo ligante, N-n-butilimidazol, e íons metálicos, incluindo o $Zn(II)$ mas, com os ânions Cl^- , Br^- , I^- e NCS^- . Os compostos obtidos tinham a fórmula geral ML_nX_2 com n entre 1 e 6. Ainda em 1971, os pesquisadores Das e Ramana Rao (151) obtiveram complexos de $Mn(II)$ com fórmulas $MnLX_2$ ($L=imidazol$; $X=Br^-$ e $L=2-metilimidazol$; $X=Br^-, CNS^-$), $[MnL_6](ClO_4)_2$ ($L=imidazol$) e $MnL_6(NO_3)_2$ ($L=imidazol$ ou $2-metilimidazol$). Verificaram que todos esses complexos são não-eletrólitos em acetona, exceto o complexo de perclorato. Notaram ainda que os compostos do tipo $MnLX_2$ e MnL_2X_2 são possivelmente poliméricos e possuem configuração octaédrica. Nesse mesmo ano, Domnina e colaboradores (152) prepararam complexos de cloreto de $Ni(II)$ com ligantes imidazol, 1-etilimidazol e outros. Utilizaram espectroscopia eletrônica, infravermelha e RMN nos estudos dos complexos obtidos.

Reedijk e Nieuwenhuijse (153) publicaram em 1972, trabalho onde apresentam interpretação de espectros de EPR de alguns complexos octaédricos de $Ni(II)$ com ligantes contendo nitrogênio

doador. Dentre os compostos estudados se encontra o complexo $\text{Ni}(\text{N-metilimidazol})_6(\text{ClO}_4)_2$. Nesse ano, Lundberg (154), publicou trabalho mostrando estrutura cristalina do composto $\text{Cu}(\text{imidazol})_2\text{Cl}_2$, determinada através de difração de Raios-X. Verificou que o complexo apresenta configuração piramidal tetragonal com o átomo de cobre pentacoordenado. Nos vértices da base da pirâmide, aproximadamente quadrada, foi indicada a presença de dois átomos de nitrogênio de duas moléculas de imidazol e dois átomos de cloro. No ápice dessa pirâmide, teria a presença de um outro átomo de cloro formando uma ponte no plano de coordenação com outra pirâmide.

Em 1973, Jensen (155) isolou e caracterizou complexos de cádmio penta e hexacoordenados com imidazol. As fórmulas encontradas para os compostos são $\text{Cd}(\text{imidazol})_5(\text{ClO}_4)_2$ e $\text{Cd}(\text{imidazol})_6(\text{NO}_3)_2$. Garnovskii e colaboradores (156), nesse mesmo ano, prepararam e caracterizaram complexos com vários ligantes incluindo o imidazol, com fórmulas $\text{ML}_n(\text{NCS})_2$ ($\text{M}=\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}, \text{Zn}, \text{Cd}$ e $n=2$ ou 4).

No ano seguinte, Massacesi e Ponticelli (157) publicaram a preparação de complexos dos tipos ML_2X_2 ($\text{M}=\text{Cu}(\text{II})$, $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{SCN}$; $\text{M}=\text{Ni}(\text{II})$, $\text{X}=\text{SCN}$; $\text{M}=\text{Co}(\text{II})$, $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{SCN}$); ML_4X_2 ($\text{M}=\text{Cu}(\text{II})$, $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{NO}_3, \text{ClO}_4, \text{B}\phi_4$; $\text{M}=\text{Ni}(\text{II})$, $\text{X}=\text{Cl}, \text{I}, \text{SCN}, \text{NO}_3$; $\text{M}=\text{Co}(\text{II})$, $\text{X}=\text{SCN}, \text{ClO}_4, \text{B}\phi_4$); ML_6X_2 ($\text{M}=\text{Ni}(\text{II})$, $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{NO}_3, \text{ClO}_4, \text{B}\phi_4$; $\text{M}=\text{Co}(\text{II})$, $\text{X}=\text{Br}, \text{NO}_3$); $\text{L}=\text{N-etilimidazol}$, N-propilimidazol . As informações estruturais sobre esses complexos foram obtidas através de susceptibilidade magnética, infravermelho, espectro eletrônico e medidas de condutividade. Desses estudos concluíram que os complexos do tipo CuL_2X_2 são geralmente quadrado-planares, $\text{NiL}_2(\text{NCS})_2$ e CoL_2X_2 possuem estruturas pseudo-tetraédricas, $\text{CoL}_4(\text{ClO}_4)_2$ são tetraédricas, CuL_4X_2 ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{ClO}_4, \text{B}\phi_4$) são quadrados, $\text{CuL}_4(\text{NO}_3)_2$ pseudo-octaédricos, NiL_4X_2 , NiL_6X_2 , $\text{CoL}_4(\text{NCS})_2$ e CoL_6X_2 são octaédricos. No mesmo ano de 1974, Cornilsen e Nakamoto (158), efetuaram novos estudos em 16 complexos de imidazol com $\text{Co}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$, $\text{Cu}(\text{II})$ e $\text{Zn}(\text{II})$. Utilizaram espectroscopia IV afastado, nesses estudos. Ainda em

1974, Jansen e Reedijk (159) publicaram a preparação e determinação das estruturas de complexos do tipo $NiL_nX_2(H_2O)_m$ (L=imidazol; n=1,2,4 e 6; m= 0-4; X=Cl,Br,I e NCS).

Em 1975, Van Dam e colaboradores (160), estudaram o comportamento térmico de complexos com fórmula NiL_nX_2 (L=imidazol; n = 1,2,4 e 6; X=Cl,Br,I,NCS). Utilizaram nessas pesquisas dados de análise térmica diferencial, termogravimetria e difração de Raios-X. Dash e Pujari (161), publicaram um trabalho mostrando a preparação de complexos do tipo ML_2X_2 , ML_3X_2 e ML_4X_2 de Co(II) e Ni(II) com X=Cl e NCS; L= ligante imidazol substituído, como exemplo: 1-etilimidazol. Encontraram estereoquímica tetraédrica ou octaédrica para esses compostos, empregando espectroscopia eletrônica e IV, medidas magnéticas e de condutividade.

No ano seguinte, esses mesmos pesquisadores (162) publicaram a preparação de uma nova série de complexos contendo grupos imidazol substituídos. A fórmula geral desses compostos é ML_nX_2 (M=Co(II),Ni(II); X= ClO_4^- , NO_3^- ; n= 4 ou 6; L= 1-propil, 1-etil, 1-vinil, 1-vinil 2-metil, 2-etil e 2-fenilimidazol). Foram caracterizados usando-se espectroscopia, susceptibilidade magnética e medidas de condutividade. Ainda em 1976, Dinh Phung e colaboradores (163) publicaram a obtenção e estudo de complexos de imidazol e pirazol com Ni(II) e Cu(II) com ânions sulfato e fluoroborato. Cotton e colaboradores (164) publicaram, também em 1976, o único trabalho encontrado na literatura em que trata da preparação de complexos de Fe(III) com imidazol. Os pesquisadores usaram os ligantes imidazol (Im) e N-metilimidazol (MeIm) na razão 3:1 com cloreto de Fe(III) anidro e, obtiveram os respectivos compostos de fórmulas $Fe(Im)_3Cl_3$ e $Fe(MeIm)_3Cl_3$ em solução de dimetoxipropano-acetona. A preparação do complexo usando-se a razão 2:1 de ligante MeIm e sal férrico em dimetoxipropano-etanol, permitiu a obtenção do composto $Fe(MeIm)_2Cl_3$. Na determinação de sua estrutura, notaram que o composto tem a fórmula $[FeCl_2(MeIm)_4]^+FeCl_4^-$. Os demais trabalhos sobre o assunto, envolvem o uso de ligantes mistos (165).

Roychoudhury e Dash (166) publicaram em 1977 um trabalho em que mostram a preparação e caracterização de uma série de complexos de Mn(II) de alto-spin com os ligantes N-metilimidazol (MeIm) e N-etilimidazol (EtIm) dos tipos MnL_nCl_2 (L=MeIm, n= 1, 2, 3, 6; L=EtIm, n=4), MnL_nBr_2 (L=MeIm, n=2, 4, 6; L=EtIm, n=4, 6), MnL_nI_2 (L=MeIm, n=4, 6; L=EtIm, n=6), $MnL_n(NCS)_2$ (L=MeIm, n=3, 4); L=EtIm, n=4), MnL_6X_2 (L= MeIm, EtIm; X= NO_3 , ClO_4 , BF_4); $(Me_4N)(MnLCl_3)$ (L=MeIm, EtIm); $(Et_4N)[Mn(MeIm)Br_3]$ e $Mn(MeIm)_2(N_3)_2 \cdot 5H_2O$. As estruturas encontradas para os diferentes compostos são: octaédricas, octaédricas distorcidas, octaédricas poliméricas ou tetraédricas.

Em 1978, Wellemann e colaboradores (137) em sua publicação comunicaram a preparação e determinação de estruturas de numerosos complexos com a fórmula geral $M(NRIm)_nX_2$ onde M=Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) e Cd(II); n=1, 2, 3, 4 e 6; NRIm são os ligantes N-alquilimidazol (alquil=Me, Et, Pr, Bu); X= ClO_4^- , BF_4^- , NO_3^- , Br^- e Cl^- . Os compostos foram caracterizados por IV afastado, EPR e difração de Raios-X. Verificaram que a estequiometria dos compostos depende não somente do cátion ou do ânion, como também, do tamanho do grupo alquil substituinte.

Massacesi e colaboradores (167) apresentaram em 1979 um estudo de EPR em complexos de N-etilimidazol e N-propilimidazol com Cu(II), com as fórmulas $CuL_4(ClO_4)_2$, CuL_2Cl_2 e $CuL_2(SCN)_2$. Obtiveram evidências de estruturas quadrado-planares para os compostos de perclorato e de tiocianato e, ainda, uma estrutura tetraédrica distorcida para os compostos de cloreto. Empregando técnicas de Raios-X, Ooijen e colaboradores (168) determinaram a estrutura cristalina do complexo trans-diclorobis (N-metilimidazol) cobre(II) e encontraram no cristal unidades discretas de $CuCl_2L_2$ com estruturas tetraedricamente distorcidas e com geometria quadrado-planar-trans ao redor do Cu(II). Nesse trabalho, os pesquisadores discutem também as estruturas do complexo com base em informações espectroscópicas e medidas magnéticas. Ainda, em 1979, Chaudhury e Dash (169) publicaram trabalho sobre a preparação e

determinação de estruturas de complexos de Mn(II) de alto-spin com 1-propilimidazol. Os compostos obtidos são dos tipos MnL_nX_2 ($n=2$, $X=Cl, Br, NCS$; $n=4$, $X=NCS$; $n=6$, $X=Cl, Br, I, NO_3, ClO_4, BF_4$) e $[Me_4N][MnLCl_3]$. As estruturas encontradas para os diferentes complexos são octaédricas, octaédricas distorcidas ou tetraédrica. Os métodos empregados foram os mesmos daqueles usados em estudos análogos por outros pesquisadores.

Em 1980, Massacesi e colaboradores (170) publicaram um trabalho sobre determinação de estruturas dos complexos policristalinos do tipo CuL_4X_2 ($L=N$ -etilimidazol e N -propilimidazol, $X=ClO_4, NO_3, Br, Cl$) em metanol e piridina. Utilizaram nesses estudos, dados de espectroscopia eletrônica e EPR. Nesse mesmo ano, Hodgson e colaboradores (171), em sua publicação, mostraram a determinação de estruturas de cerca de 12 complexos de imidazol deuterados com nitratos e percloratos de metais (II) da primeira série de transição, utilizando espectroscopia vibracional.

No ano seguinte, Reedijk (172) publicou trabalho análogo ao de Massacesi e colaboradores (170), e forneceu uma nova interpretação para os resultados obtidos por esses últimos, nos estudos de EPR e espectroscopia eletrônica para os complexos do tipo CuL_4X_2 , apresentados anteriormente. Reedijk sugeriu que esses complexos têm geometria tetragonal com ânions fracamente coordenados. Massacesi havia concluído que esses ânions não se encontravam coordenados com o Cu(II) nos complexos e indicou estruturas quadrado-planares para os grupos CuN_4 , resultantes da interação entre íons cúpricos com os ligantes imidazol. Biddau e colaboradores (173) publicaram também em 1981, trabalho sobre a preparação e caracterização de complexos de haletos e percloratos de Zn(II), Cd(II) e Hg(II) com N -etilimidazol e N -propilimidazol. Usaram espectroscopia vibracional e medidas de condutância na caracterização desses compostos. Verificaram que os complexos isolados eram tetraédricos e que, somente o composto $Hg(EtIm)_2Br_2$ tem estrutura hexacoordenada com caráter polimérico.

I.3.3 - O grupo imidazol suportado

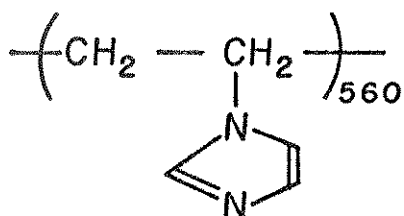
Na literatura encontram-se trabalhos apresentando grupos imidazol imobilizados em alguns tipos de suporte. Um desses trabalhos, foi publicado em 1978 por Sato e colaboradores (174), sobre a formação de complexos de Cu(II) com moléculas monoméricas de 1-vinil e 4(5)-vinilimidazol e em polímeros de 2-metil-1-vinilimidazol. As informações sobre as estruturas dos complexos foram obtidas por EPR. Verificaram que os complexos cúpricos com os ligantes monoméricos e poliméricos mostravam simetria típica de coordenação tetragonal para o Cu(II).

No mesmo ano, Mohr e colaboradores (175) descreveram métodos para ancorar grupos imidazol em matrizes de polihidroxietilmetacrilatos e em polissacarídeos, para utilização em cromatografia de hemoproteínas.

Em 1980, Sato e colaboradores (176) publicaram trabalho sobre a formação de complexos de Cu(II) com polivinilimidazol em solução aquosa contendo mistura de sais. Usando-se espectros eletrônicos e EPR, concluíram que as estruturas dos complexos de Cu(II) suportados não eram as mesmas obtidas para o composto cristalizado fora da matriz.

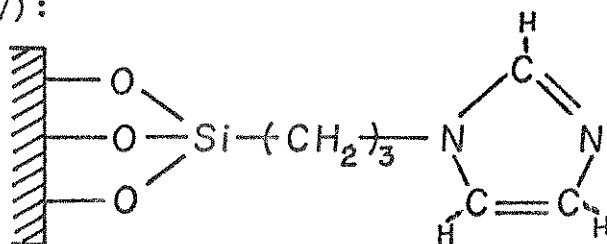
Ouchi e colaboradores (177) em 1982, estudaram o efeito do imidazol com grupos substituintes, na polimerização do metilmetacrilato (MMA). Nesse trabalho empregaram, por exemplo, ligantes N-etilimidazol (Etm), 2-metilimidazol (2-MeIm) complexados com cátions de Cu(II), como catalisadores da reação de polimerização do MMA. Concluíram que a habilidade desses complexos em promover essa reação, aumenta na ordem 2-MeIm > EtIm > Im. Em publicação seguinte, os mesmos pesquisadores (178) apresentaram estudos sobre essas polimerizações, empregando o complexo de Cu(II) com ligante do tipo poli(N-vinilimidazol)(PNVIm). Nesses estudos, observaram que a habilidade na conversão do MMA na presença do catalisador PNVIm complexado com Cu(II), era muito maior que a do complexo

de N-etilimidazol usado no trabalho anterior. O PNVI_m tem estrutura do tipo:



Uma série de trabalhos de pesquisa, vem sendo realizado com o grupo imidazol suportado em sílica gel.

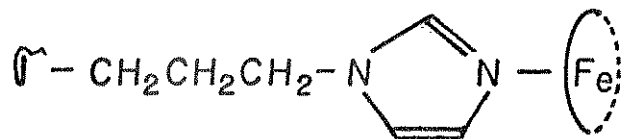
O grupo 3-propilimidazol suportado em sílica, utilizado neste trabalho, foi obtido experimentalmente por Leal e colaboradores (77):



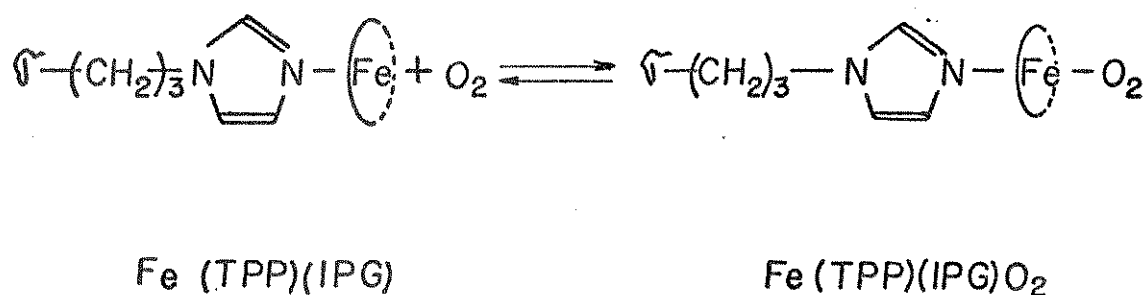
3-propilimidazol gel (IPG)

O emprego do IPG encontra-se nas seguintes publicações:

1) Leal e colaboradores (77) e Basolo e colaboradores (179), em 1975, publicaram trabalhos em que mostram o uso do IPG na imobilização de complexo de ferroporfirina, para acompanhar o processo de adsorção de oxigênio e monóxido de carbono, em várias temperaturas. O complexo de ferroporfirina suportado em sílica, Fe(TPP)(IPG), pode ser também representado por:



A sua reação reversível com oxigênio é ilustrada da seguinte maneira:



Os pesquisadores verificaram que a capacidade de adsorção do CO em Fe(TPP)(IPG) é a mesma do O₂, porém, o monóxido de carbono é retido mais fortemente que o oxigênio. Em consequência, a reação de dissociação do CO no Fe(TPP)(IPG)(CO) é mais lenta.

2) Em 1974, Burwell (7) preparou e utilizou o IPG em estudos de catálise. Nesse trabalho, o pesquisador empregou a sílica funcionalizada na reação catalítica da hidrólise do acetato de p-nitrofenila. Burwell verificou que a ação catalítica do grupo imidazol suportado em sílica, não mostrava diferença com o N-metilimidazol, usado analogamente na catálise homogênea dessa reação de hidrólise.

3) Recentemente, Álvares da Silva (180) utilizou IPG em estudos de adsorção de CoX₂ (X=acetato, cloreto, nitrato, perclorato e tiocianato) em soluções de etanol. Empregou espectros eletrônicos e infravermelhos dos complexos suportados, CoX₂(IPG), para obter informações sobre o ambiente do cobalto na superfície. Os complexos [N,N'-etilenobis(salicilideniminato)cobalto(II)] ou Co(salen) e [N,N'-o-fenilenobis(salicilideniminato)cobalto(II)] ou Co(saloph) também foram imobilizados na superfície modificada. Incluiu, ainda, determinação de entalpias da reação entre CoCl₂ gasoso e IPG por calorimetria.

I.4 - Objetivos do trabalho

Nos últimos anos, tem-se observado um crescente interesse dos pesquisadores com respeito à imobilização de grupos fun

cionais, principalmente, para serem usados como catalisadores e em cromatografia.

Este trabalho tem por objetivo dar uma continuidade nos estudos sobre sílica gel funcionalizada com grupos 3-propilimidazol (IPG) e fornecer uma nova aplicação para esse material.

Como foi visto anteriormente, o grupo imidazol possui grande habilidade em formar complexos com cátions de metais de transição e de pós-transição. Com base nessa propriedade pretende-se, nesse trabalho, fazer estudo de adsorção em meio não-aquoso de vários íons metálicos no gel contendo grupos imidazol ancorados. Os solventes empregados são o etanol e a acetona, com suas diferentes polaridades, procura-se verificar suas influências no processo de adsorção dos solutos.

A influência de diferentes graus de funcionalização do suporte, o efeito da variação da temperatura sobre o processo de adsorção e, a utilização de solutos contendo diferentes haletos, são também estudados nessa parte do trabalho. As naturezas das interações entre o íon metálico e o grupo imidazol ancorado à superfície do gel podem ser verificadas através do emprego de espectroscopia vibracional e, a simetria local de alguns complexos metálicos suportados pode ser detectada através de EPR.

Como aplicação do IPG, optou-se pelo estudo de preconcentração dos íons metálicos presentes em amostras de etanol carburante hidratado, obtidas diretamente de usinas produtoras de álcool.

O aumento da importância do etanol no panorama brasileiro de matérias primas para a indústria química, justifica a realização de estudos para obtenção de formas alternativas para purificação do produto. O etanol usado na preparação do etileno, por exemplo, requer cuidados especiais quanto aos contaminantes presentes. O conhecimento e controle das impurezas existentes no álcool é de importância fundamental. As consequências da não especificação do etanol são as mais diversas. Entre elas, a existência de grande quantidade de impurezas, representam veneno para o

catalisador usado no processo de obtenção industrial do etileno , além de provocar reações paralelas (181).

Com o estudo do processo de adsorção de íons metálicos em IPG e a aplicação dos resultados experimentais num modelo teórico, como a equação de Langmuir, através deste trabalho, objetiva-se dar uma contribuição para os estudos desses sistemas. Além disso, com o uso de técnicas cromatográficas de adsorção em preconcentração de metais, obtém-se uma interessante aplicação de caráter tecnológico que poderá ocupar, sem dúvida, seu espaço dentro da ciência dos materiais.

II - PARTE EXPERIMENTAL

II.1 - Solventes e reagentes utilizados

Nas sínteses de material funcionalizado, em experimentos de adsorção e nas medidas de absorção atômica, foram usados diversos solventes e reagentes. Alguns desses produtos foram purificados e secos.

- Etanol: produto comercial foi tratado com óxido de cálcio, recém calcinado a 900°C . A mistura depois de submetida a um refluxo, teve o álcool separado por destilação. Utilizou-se também produto puro (Merck) sem tratamento. O solvente era mantido em peneira molecular de $4\text{\AA}$, previamente ativada a 250°C .

- Acetona: usou-se produto P.A. (Merck) sem tratamento. O solvente era, igualmente, mantido em peneira molecular.

- Benzeno (Carlo Erba): foi tratado com cloreto de cálcio anidro. Depois de decantado, foi seco com fitas de sódio metálico e, finalmente, destilado.

- Xileno (Carlo Erba): na purificação, usou-se o mesmo tratamento aplicado ao benzeno.

- Sílica gel (Merck): usou-se produto para cromatografia (Sílica gel 60) nas seguintes granulometrias: $0,05-0,2\text{mm}$ e $0,2-0,5\text{mm}$. A ativação do material foi feita submetendo-o a um aquecimento com ácido clorídrico 6M por 24 horas, seguida de lavagem com água destilada até a neutralização. Após filtração, o gel foi seco em vácuo (10^{-4}mmHg) a 120°C , durante 6 horas (51,80).

- 3-cloropropiltrimetoxissilano: o produto utilizado neste trabalho já se encontrava preparado em nossos laboratórios e, havia sido obtido pelo método de Ryan, Menzie e Speier (182).

- Imidazol: usou-se produto puro (Merck), efetuando-se so-

mente uma secagem em vácuo (10^{-4} mmHg) a 120°C durante 3 horas.

- Óxido de etileno: reagente puro (Eastman).

- Sais de Cu(II): utilizou-se o cloreto e brometo

$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Merck)

CuBr_2 anidro (BDH)

- Sais de Zn(II): empregou-se os 3 haletos

ZnCl_2 anidro (Merck)

ZnI_2 anidro (Carlo Erba)

O ZnBr_2 foi preparado conforme método descrito na literatura (183).

- Sais de Cd(II): usou-se, também, os 3 haletos

$\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Merck)

$\text{CdBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Carlo Erba)

CdI_2 anidro (Baker)

- Sal de Ni(II): $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Baker)

- Sal de Mn(II): $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Baker)

- Sal de Fe(III): FeCl_3 anidro (Merck)

II.2 - Funcionalização da Sílica gel

A síntese da sílica gel funcionalizada com grupos imidazol, IPG, foi efetuada de acordo com método encontrado na literatura (77) e, com algumas modificações. Esse processo envolveu duas etapas:

1- Reação de 3-cloropropiltrimetoxissilano com imidazol

Reagiu-se, primeiramente, $1,76 \times 10^{-2}$ moles de 3-cloropropiltrimetoxissilano com $1,76 \times 10^{-2}$ moles de imidazol seco. A mistura reagente foi mantida sob aquecimento em m-xileno durante 24 horas, à 80°C e, em seguida o produto foi tratado com óxido de etileno, em banho de gelo.

2- Reação da superfície da sílica gel com o composto obtido.

Adicionou-se ao produto obtido anteriormente, cerca de 7g de sílica gel ativada, sob agitação e, com novo refluxo por mais 24 horas, à 100°C. Em seguida, o material foi filtrado, lavado com benzeno e etanol. A secagem do produto foi efetuada sob alto vácuo, à 150°C durante 8 horas e, depois mantido em dessecador.

II.3 - Adsorção de haletos metálicos em IPG

Preparou-se, inicialmente, soluções estoque dos haletos metálicos em torno de 10^{-3} M em etanol ou acetona secos. Pesava-se cerca de 60 mg de material funcionalizado e este era colocado dentro de um frasco termostatizado à $25,0 \pm 0,2^\circ\text{C}$ (Termostato 2095, Bath & Circulator - Masterline). Adicionava-se ao frasco 50 ml de solução, obtida na dissolução de diferentes alíquotas de solução estoque no solvente correspondente. A mistura era agitada por duas horas, dentro do referido frasco. Em seguida, deixava-se a mistura em repouso durante trinta minutos e, retirava-se alíquotas de 10 ml de sobrenadante para determinação da concentração dos cátions metálicos no equilíbrio. Efetuava-se evaporação do solvente em banho-maria e era adicionado água bidistilada para dissolver o sal. A titulação dessa solução era feita com EDTA 10^{-2} M adicionado por meio de uma microbureta (Metrohm-E457). Usou-se ainda, tampão e indicador apropriado para a determinação de cada metal, através de métodos diretos descritos na literatura (184,185).

Os sólidos separados das respectivas soluções por filtração, eram lavados com o solvente puro, secos à temperatura ambiente e guardados em dessecador para serem analisados.

II.4 - Análises do material funcionalizado e de seus complexos su portados

II.4.1 - Microanálises

Amostras de sílica gel funcionalizadas com grupos imidazol obtidas em várias preparações, foram submetidas à microanálises para determinação dos teores de hidrogênio, carbono e nitrogênio dos grupos organofuncionais ancorados à superfície do gel. Essas análises elementares foram realizadas num aparelho Perkin-Elmer 240 do Centro de Pesquisas da Rhodia S.A. em Paulínia - SP.

II.4.2 - Determinação de sítios básicos

Os grupos 3-propilimidazol de natureza básica, ligados à superfície da sílica gel, puderam ser determinados através do seguinte método:

Colocou-se cerca de 1 g de sílica funcionalizada em uma coluna de vidro. O material foi inicialmente lavado com solução de KOH 0,5% e a seguir com água bidistilada até pH neutro. Adicionou-se à coluna 20 ml de solução decimolar de HCl e esta foi recolhida gota a gota num balão volumétrico de 50 ml. Em seguida, titulou-se essa solução com NaOH padronizado.

II.4.3 - Determinação de áreas específicas

As áreas específicas de amostras de sílica gel ativada e de material funcionalizado foram determinadas usando-se o método BET, num medidor CG-2000 do Centro de Pesquisas da Rhodia S.A. em Paulínia - SP.

II.4.4 - Espectros Vibracionais

Os espectros de infravermelho das amostras de sílica gel

funcionalizadas e das que continham complexos metálicos suportados, foram obtidos na região de $1700-1300\text{cm}^{-1}$ usando-se pastilhas do material ($10-15\text{mg.cm}^{-2}$) e técnicas de compensação, em espectrofotômetros Perkin Elmer modelos 180 e 399-B. O espectro do agente modificador da sílica foi obtido usando-se janelas de KBr.

II.4.5 - Espectros de EPR

Com a finalidade de se obter informações sobre a simetria local do complexo $\text{CuCl}_2\cdot(\text{IPG})$, determinou-se os espectros de EPR da amostra desse material na forma de pó. Esta foi colocada em tubo de quartzo e os espectros de EPR foram tomados nas temperaturas ambiente (300K) e de nitrogênio líquido (77K). O aparelho usado foi um espectrômetro Varian, série "Line Century", modelo E-109, banda X e frequência de modulação de campo de 100 kHz do Instituto de Física e Química da USP em São Carlos.

Esses espectros foram obtidos e interpretados em trabalho de colaboração pelos Professores Doutores Aldo Tancredo e Otacíro Rangel Nascimento.

II.5 - Aplicação do IPG em preconcentração de metais

Os experimentos relativos à preconcentração de metais em sílica gel contendo grupos imidazol, foram efetuados usando-se o método descrito por Terada e colaboradores (117), publicado em 1977. O método consiste no emprego de coluna cromatográfica contendo certa massa de material funcionalizado, nos processos de percolação e eluição de íons metálicos individuais e em misturas desses íons, a partir de soluções alcoólicas.

II.5.1 - Preconcentração de íons metálicos individuais

Usando-se uma coluna de vidro com diâmetro interno de 0,7cm e 40 cm de comprimento, contendo uma torneira de teflon nu-

ma das extremidades, colocou-se cerca de 2g de IPG, formando um leito com $\sim 10,5$ cm de altura. Antes da adição da solução de metal, a coluna era lavada com $\text{HCl } 0,1\text{M}$, depois com álcool e ativada com solução alcoólica de $\text{KOH } 0,5\%$, seguida de lavagens sucessivas com etanol puro até completa eliminação do hidróxido. Em seguida, adicionavam-se alíquotas de 5ml da solução etanólica de cloretos dos metais de Cu(II) , Ni(II) , Fe(III) , Zn(II) ou Cd(II) , em concentrações de cerca de 10^{-3}M . Cada solução era percolada à velocidade de $0,5\text{--}1,7\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$. A coluna era lavada, em seguida, com 10 ml de etanol puro. Para as eluições dos íons metálicos eram adicionadas 10ml de soluções aquosas de $\text{HCl } 0,1\text{M}$ ou $0,075\text{M}$ com diferentes proporções de etanol, usando-se nesses processos as mesmas velocidades de escoamento.

As soluções eram recolhidas e os solventes evaporados em banho-maria. Os sais foram dissolvidos em água bidistilada e colocados em balões de 50ml. Os teores de íons metálicos nessas soluções foram então determinados, através de titulações com EDTA.

Esses experimentos foram, também, realizados com sílica gel ativada sem tratamento com o agente modificador, para efeito de comparação.

II.5.2 - Preconcentração de misturas de íons metálicos

Essas experiências foram efetuadas com o objetivo de se verificar os efeitos de um determinado cátion na recuperação dos outros íons metálicos. Para isso, preparou-se misturas dos cátions metálicos estudados neste trabalho, contendo um deles cerca de 20×10^{-6} moles ou 2×10^{-6} moles e os demais 1×10^{-6} moles num determinado volume de solução ($\sim 10\text{ml}$). Os volumes necessários das respectivas soluções estoques foram medidos usando-se uma microbureta de 5ml.

As misturas de íons metálicos foram percoladas e depois eluídas com 10ml de solução de $\text{HCl } 0,1\text{M}$ contendo 30% de etanol, usando-se

do-se procedimento análogo ao utilizado na preconcentração dos íons individuais, descritos no item anterior. As análises dos íons metálicos nas misturas foram realizadas por absorção atômica, empregando-se o aparelho FMD 3-Zeiss. Os padrões de cada metal foram preparados usando-se, também, solução com 30% de álcool.

II.5.3 - Preconcentração de metais em etanol carburante hidratado

As amostras desses produtos comerciais foram obtidas diretamente de 3 usinas produtoras localizadas na região de Araraquara-SP.. Essas amostras foram primeiramente filtradas em papel de filtro, e em seguida, percolaram-se determinados volumes dessas amostras na coluna cromatográfica, contendo 2g de IPG ativado, usando-se o mesmo método, como descrito anteriormente.

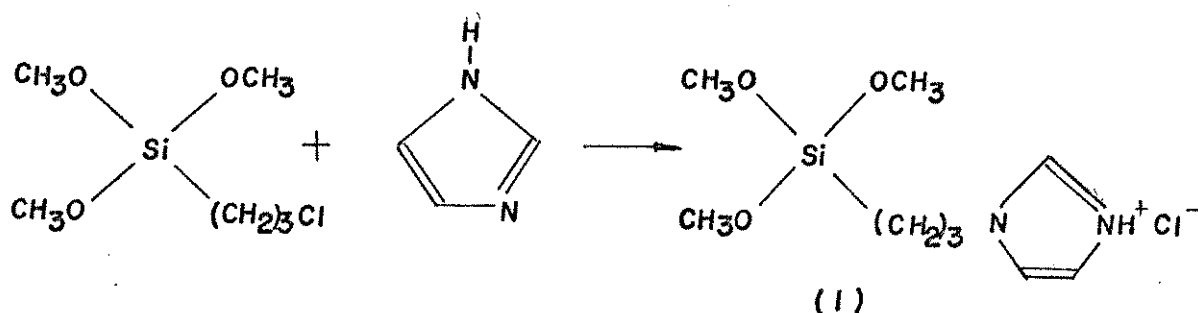
As análises dos metais presentes nas soluções de eluentes extraídas da coluna, foram efetuadas, também, através de absorção atômica.

III - RESULTADOS E DISCUSSÕES

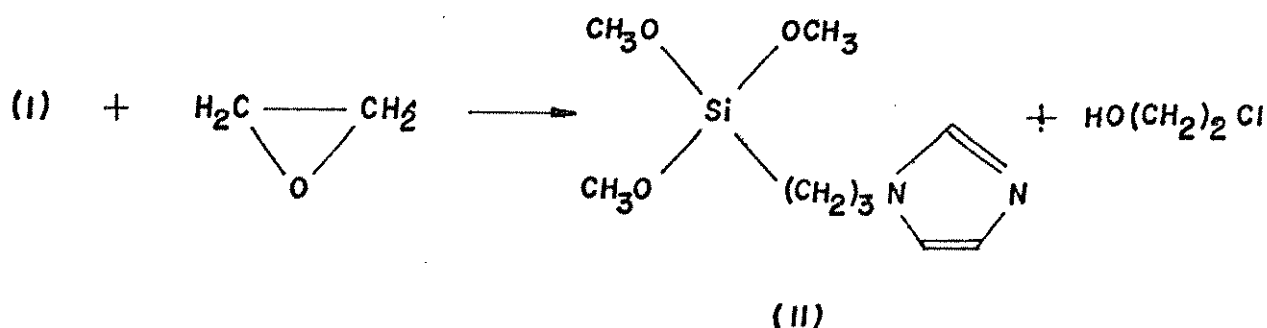
III.1 - Algumas observações sobre as sínteses do IPG e sobre suas análises

As preparações de sílica gel funcionalizada com grupos 3-propilimidazol foram repetidas algumas vezes com finalidade de se ter material suficiente para todos os experimentos realizados neste trabalho. O método empregado para isso foi publicado em 1975 por Leal e colaboradores (77). Entretanto, algumas modificações foram introduzidas nesse método com o objetivo de se caracterizar o agente modificador na ausência do suporte, através de infravermelho.

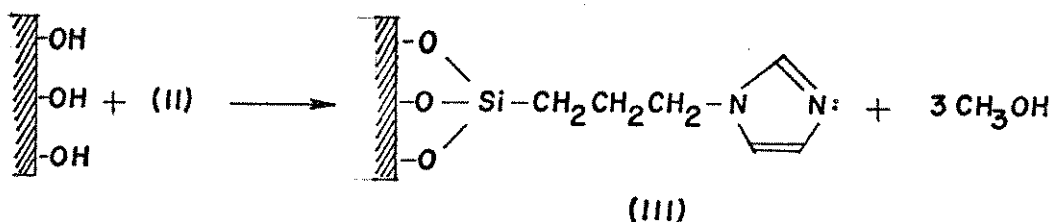
A preparação do IPG foi realizada em duas etapas (item II. 2). Na primeira obteve-se o agente modificador, reagindo-se 3-cloropropiltrimetoxissilano com imidazol. As reações envolvidas nessa etapa podem ser ilustradas da seguinte maneira:



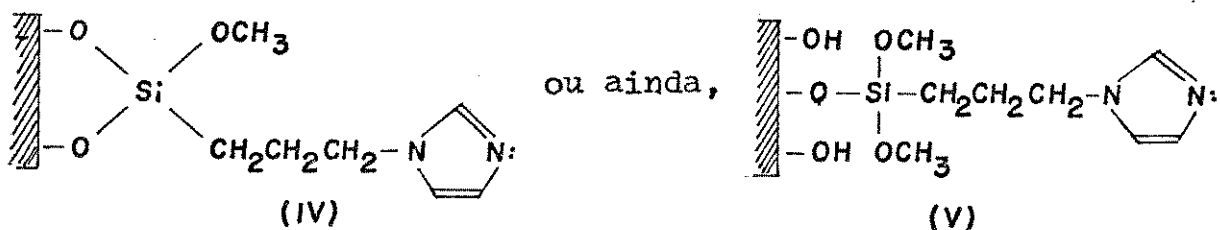
A reação do composto (I) com óxido de etileno produziu o agente modificador da sílica gel (II).



Na segunda etapa do processo, obteve-se o IPG, reagindo-se o composto (II) com sílica gel ativada:



A idéia da formação das três ligações com o suporte é defendida por alguns pesquisadores (39,193), embora a estrutura do IPG publicada na literatura (7,77,179) seja dada, também, da seguinte maneira:



Na Tabela III.1 são dados os resultados das microanálises das amostras de sílica gel funcionalizadas (SF), obtidas nas várias preparações.

Tabela III.1
Análise elementar de amostras de IPG

Sílica funcionalizada	%C	%H	%N
SF-1	5,7±0,1	1,1±0,1	1,0±0,1
SF-2	9,2±0,2	1,5±0,1	3,1±0,2
SF-3	6,6±0,1	1,1±0,1	1,0±0,1
SF-4	8,1±0,1	1,5±0,1	3,2±0,1

Os resultados obtidos demonstram diferentes graus de funcionalização das amostras e são decorrentes de diferentes densidades superficiais de moléculas pendentes. As maiores discrepân-

cias encontradas, principalmente, nos teores de carbono podem ser indicativas de ocorrência de diferentes estruturas ancora das, tais como (III), (IV) ou (V) citadas anteriormente. Os teores de nitrogênio caracterizam melhor a presença desses grupos suportados. Desse modo, os cálculos referentes ao número de moles de grupos pendent_{es} na unidade de massa de sílica, podem ser efetuados com base nas análises de nitrogênio. Nos trabalhos publicados e efetuados com IPG, os cálculos também foram feitos dessa maneira (77,180).

Os grupos imidazol suportados de natureza básica foram determinados nas amostras SF-4, através de tratamento com solução de HCl. O número de sítios básicos encontrados é de $(7,16 \pm 0,24) \times 10^{-4} \text{ mol.g}^{-1}$.

III.2 - Determinação de áreas específicas

Os resultados apresentados na Tabela III.2 são referentes às determinações da área específica de superfície, ou seja, da área de superfície total S_g de cada amostra de sílica funcionalizada (SF) e da respectiva sílica pura ativada (SP), utilizada na síntese do material modificado.

Tabela III.2

Áreas específicas em amostras de sílica pura e funcionalizada

Amostra	S_g $m^2 \cdot g^{-1}$	ΔS $m^2 \cdot g^{-1}$
SP-1	510 $\pm$ 32	
SF-1	368 $\pm$ 5	142 $\pm$ 37
SP-2	195 $\pm$ 4	
SF-2	117 $\pm$ 2	78 $\pm$ 6
SP-3	540 $\pm$ 36	
SF-3	371 $\pm$ 17	169 $\pm$ 53
SP-4	453 $\pm$ 57	
SF-4	266 $\pm$ 21	187 $\pm$ 78

Analisando-se os resultados dessa tabela, nota-se que ao efetuar a cobertura da superfície do gel puro com grupos orgânicos funcionais, ocorre diminuição na área superficial, como atestam os valores de ΔS_g . O fenômeno da redução no valor da área específica foi, também, observado por muitos pesquisadores, principalmente em reações de alcóxissilação (187-191); entretanto, existem relatos de funcionalizações que não apresentaram variações na área específica (75).

As modificações da superfície da sílica gel pode implicar num aumento de massa em relação ao material de partida e, também, modificações nos diâmetros e volumes dos poros. Todas essas alterações são, evidentemente, consequências diretas do tratamento químico, a que são submetidas as amostras de sílica gel.

Reunindo-se os dados das duas tabelas anteriores, pode-se calcular os números de moles de moléculas orgânicas funcionais pendentes por grama de sílica, n_o , e as respectivas densidades d de moléculas superficiais. Os resultados são mostrados na Tabela III.3 e, foram calculados com base nos teores de nitrogênio das análises elementares, número de Avogadro e nas áreas específicas iniciais apresentadas pelo suporte.

Tabela III.3

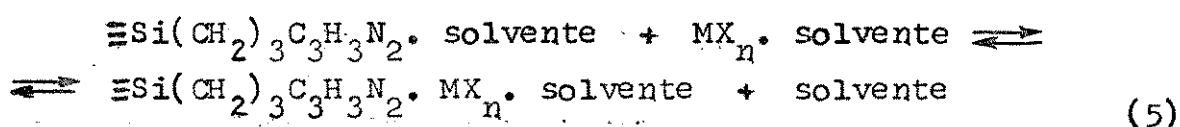
Grupos funcionais pendentes na superfície da sílica

Sílica funcionalizada	$n_o \times 10^3$ mol.g^{-1}	d molec./nm^2
SF-1	0,357	0,42
SF-2	1,107	3,41
SF-3	0,357	0,39
SF-4	1,142	1,51

III.3 - Adsorção de haletos metálicos

Quando se faz adsorção de íons metálicos em IPG, destaca-se a presença dos grupos imidazol superficiais que atuam como ligantes ancorados nesses processos. Os grupos ligantes monodentados formam complexos com metais de transição e de pós-transição. As coordenações ocorrem através dos nitrogênios piridínicos dos referidos grupos imidazol (ítems I.3.2 e I.3.3).

As interações do IPG com soluções de haletos de metais estudados neste trabalho, podem ser expressas através da equação:



onde M= Cu(II), Ni(II), Mn(II), Fe(III), Zn(II) ou Cd(II); X = Cl, Br, I; n= 2 ou 3. Os solventes utilizados foram acetona ou etanol secos.

III.3.1 - Adsorção de CuCl_2 etanólico em amostras de IPG e em diferentes temperaturas

Os íons metálicos dissolvidos em etanol foram facilmente removidos através das superfícies modificadas da sílica gel. Esse comportamento foi investigado, primeiramente, em soluções de CuCl_2 em etanol à $25,0^\circ\text{C}$, usando-se as amostras de IPG:SF-1, SF-2 e SF-3. Os experimentos foram repetidos à 0°C para a sílica funcionalizada SF-3.

Dos resultados das análises das soluções sobrenadantes nos processos de adsorção permitiram calcular, além das concentrações C_2 dos íons metálicos nos equilíbrios, os valores de n_2^S (número de moles de metal adsorvido por grama de sílica), bem como as razões C_2/n_2^S (ítem I.2). Na Tabela III.4 são mostrados os valo-

res encontrados. A aplicação do modelo de Langmuir pode ser evidenciado através dos gráficos ilustrados nas Figuras 9 e 10.

Tabela III.4

Adsorção de CuCl_2 etanólico em diferentes amostras de IPG à $25,0^\circ\text{C}$.

SF-1		SF-2		SF-3		SF-3*	
$C_2 \times 10^4$	C_2/n_2^s	$C_2 \times 10^4$	C_2/n_2^s	$C_2 \times 10^4$	C_2/n_2^s	$C_2 \times 10^4$	C_2/n_2^s
(M)	(g.l^{-1})	(M)	(g.l^{-1})	(M)	(g.l^{-1})	(M)	(g.l^{-1})
0,91	0,55	0,44	0,34	0,88	0,50	1,06	0,68
2,39	1,13	1,07	0,65	2,45	1,19	2,64	1,42
5,04	2,14	1,87	0,98	4,98	2,14	4,75	1,92
6,67	2,49	2,48	1,10	6,82	2,67	6,92	2,95
9,56	3,50	5,67	2,28	11,65	4,46	9,41	3,80
11,82	4,84	7,48	2,92	14,48	5,31	11,85	5,07
14,55	5,42	12,58	4,48			14,82	6,45
16,54	6,17						

* experimento realizado à 0°C .

Com a aplicação do modelo matemático de Langmuir para adsorção em solução, obteve-se os parâmetros K' e n^s que estão relacionados, respectivamente, com a intensidade de adsorção e com a capacidade da sílica funcionalizada. Esses valores foram determinados através do método de mínimo quadrado, usando-se uma calculadora programada. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela III.5.

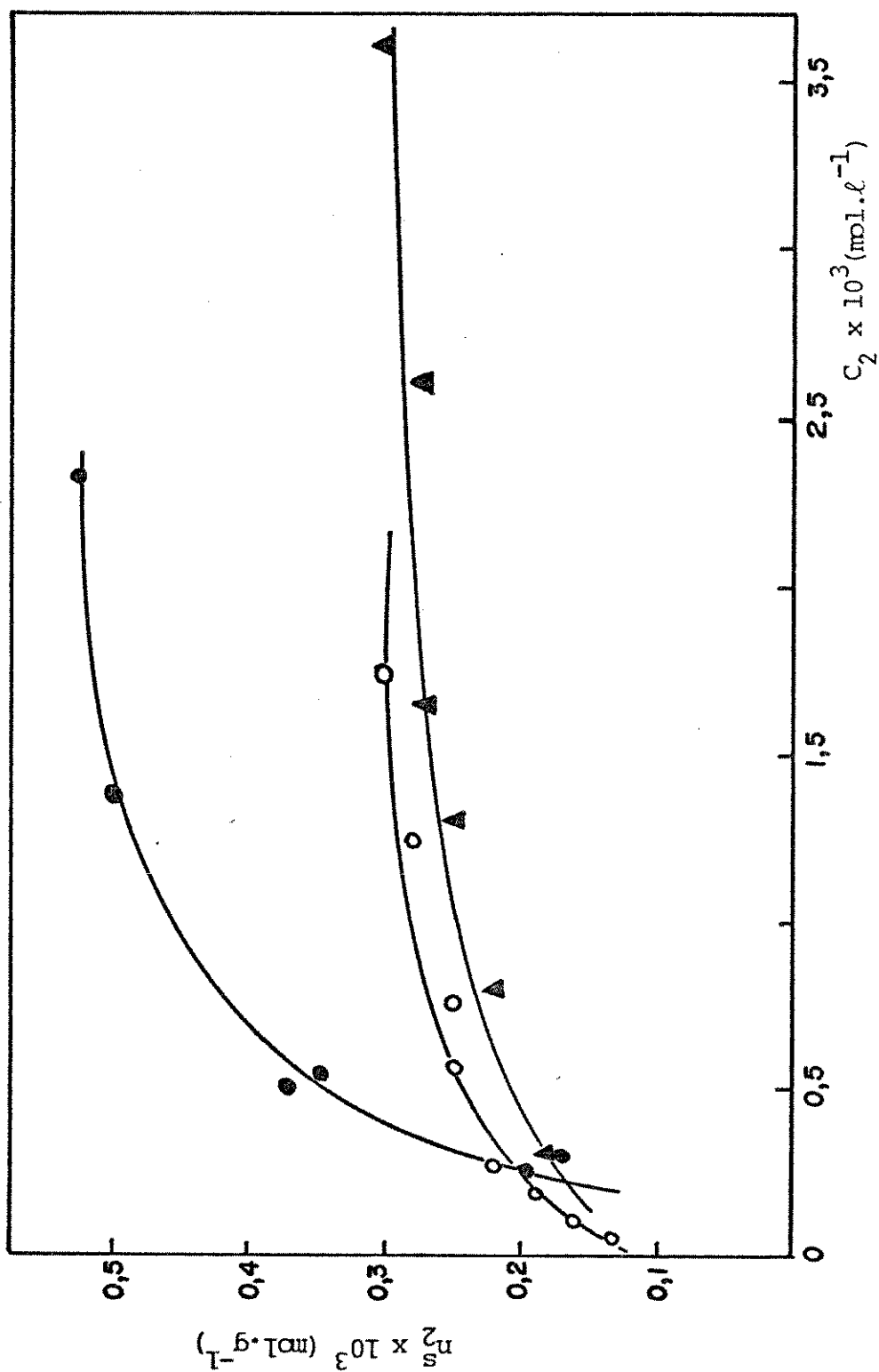


Figura 9: Isotermas de adsorção de CuX_2 :
 $\bullet$ CuCl_2 em acetona; $\circ$ CuCl_2 em etanol; Δ CuBr_2 em etanol.

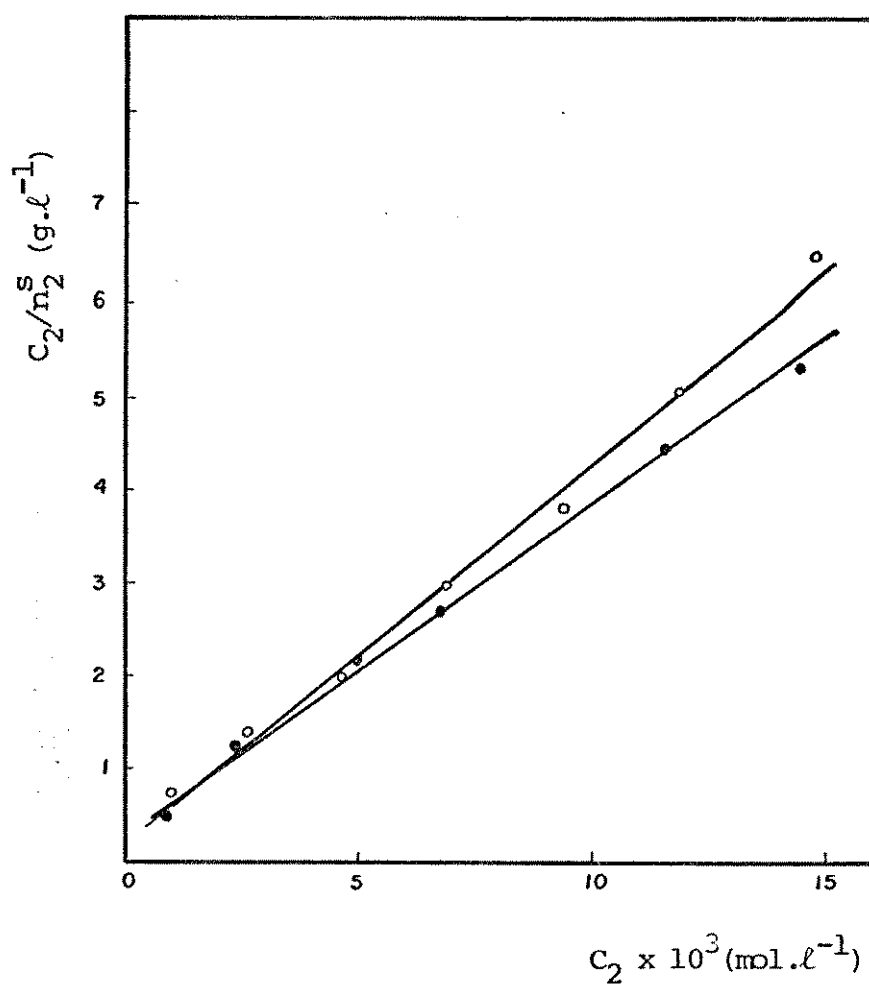


Figura 10a: Isotermas de adsorção para o CuCl_2 em etanol e em diferentes temperaturas: $\bullet$ 25°C ; $\circ$ 0°C .

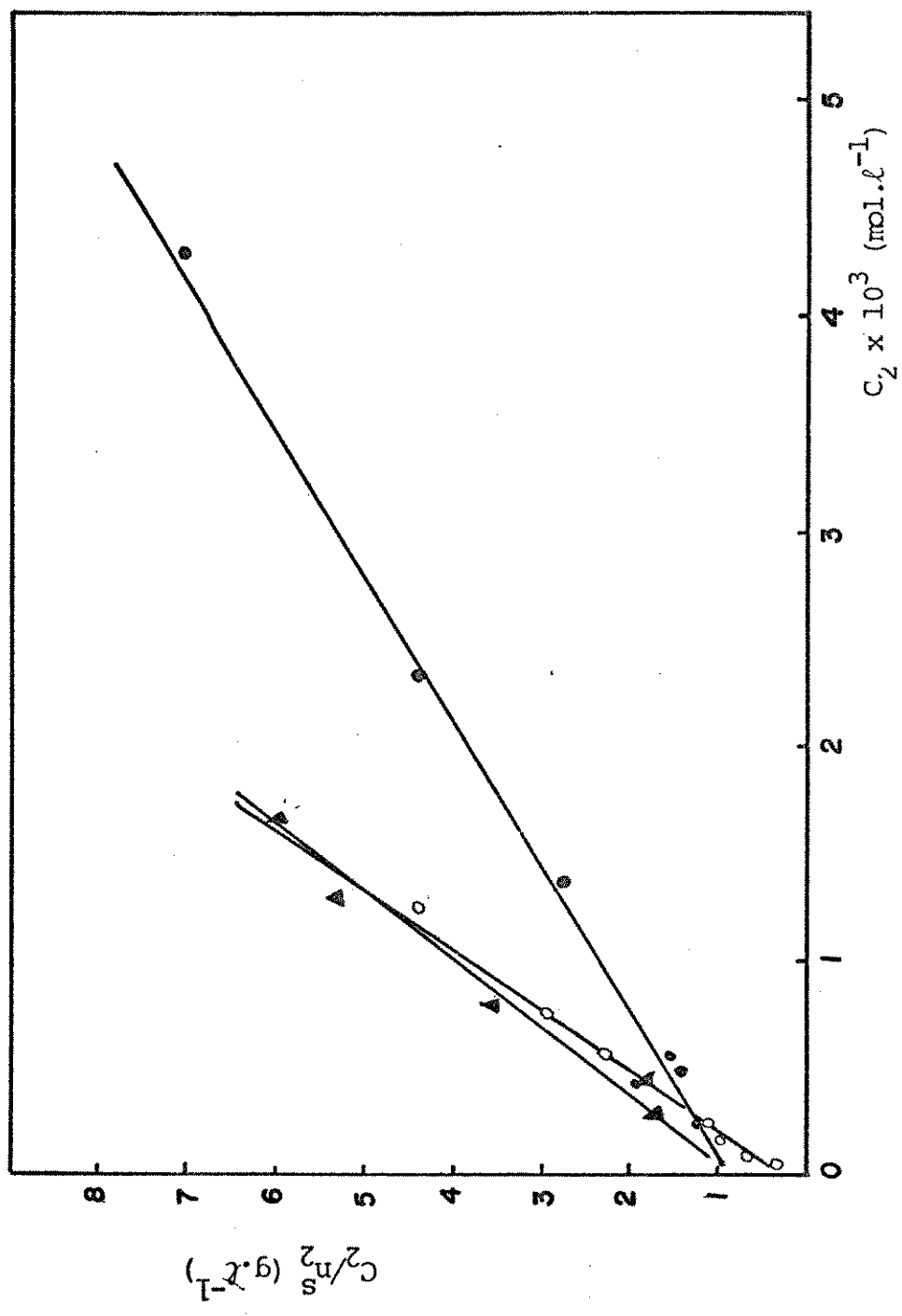


Figura 10b: Isotermas de adsorção do CuX_2 :
-○- $CuCl_2$ em acetona; -○- $CuCl_2$ em etanol; -●- $CuBr_2$ em etanol.

Tabela III.5

Parâmetros calculados da adsorção de CuCl_2 pelo IPG em álcool

Amostras	T (K)	$n^s \times 10^4$ (mol.g ⁻¹)	$K' \times 10^{-4}$ (l.mol ⁻¹)	d (molec./nm ²)
SF-1	298	2,76	1,56	0,42
SF-2	298	2,94	1,26	3,41
SF-3	298	2,76	1,41	0,39
SF-3	273	2,42	0,345	0,39

A influência da densidade superficial de moléculas pendentes pode ser observada nessa última tabela. Um aumento no grau de funcionalização de uma determinada amostra não conduz a um aumento proporcional na capacidade de adsorção, uma vez que a ligação do íon metálico com o grupo imidazol deve depender, provavelmente, de uma correta orientação e espaçamento entre as moléculas pendentes. Caso análogo é discutido na literatura, onde dois grupos imidazol são ligados a uma molécula de CuCl_2 no polivinilimidazol (177,178).

A influência da temperatura pode ser também notada com os dados da Tabela III.5. Os valores de n^s e K' a 273K são, respectivamente, $2,42 \times 10^{-4} \text{ mol.g}^{-1}$ e $0,345 \times 10^4 \text{ l.mol}^{-1}$. Comparando -se com os valores obtidos a 298K, observa-se que, enquanto n^s é pouco afetado, K' decresce à temperaturas mais baixas. Em termos de modelo ideal, n^s deveria permanecer constante, enquanto K' mostraria uma dependência exponencial ($K' = K'' e^{Q/RT}$) (133). Isto significa que a entalpia de adsorção do metal é endotérmica.

III.3.2 - Adsorção de haletos metálicos pelo IPG em acetona ou etanol

Os experimentos de adsorção de haletos dos metais de

Zn(II), Cd(II), Cu(II), Ni(II), Mn(II) e Fe(III) em acetona ou etanol, foram efetuados usando-se amostras de sílica funcionalizada SF-2 ou SF-3 à temperatura de $25,0 \pm 0,2^\circ\text{C}$.

Os resultados das concentrações C_2 dos íons metálicos nos equilíbrios e as razões C_2/n_2^S nos diversos sistemas estudados, são mostrados nas Tabelas III.6 a III.12. Os gráficos correspondentes são ilustrados nas Figuras 11 a 16. Alguns haletos de metais são insolúveis ou instáveis em acetona e por isso não foram feitos seus estudos de adsorção nesse solvente.

Os valores de n^S e K' foram calculados de modo semelhante aos dos sistemas apresentados no item anterior. Na Tabela III.13 são mostrados esses valores e foram incluídos, também, dados de entalpias de dissolução encontrados na literatura.

Tabela III.6

Adsorção de ZnX_2 pelo IPG em acetona

Cloreto		brometo		iodeto	
$C_2 \times 10^4$	C_2/n_2^S	$C_2 \times 10^4$	C_2/n_2^S	$C_2 \times 10^4$	C_2/n_2^S
(M)	(g.l ⁻¹)	(M)	(g.l ⁻¹)	(M)	(g.l ⁻¹)
0,84	0,60	0,60	0,40	0,17	0,16
1,59	0,90	1,14	0,65	1,18	0,82
4,41	1,64	1,82	1,01	3,37	1,85
7,80	2,70	5,07	2,04	3,86	2,36
11,41	3,52	9,56	4,22	9,20	5,48
17,57	5,27	13,24	4,95	15,05	10,07
-	-	17,60	7,05	20,53	12,94

Tabela III.7
 Adsorção de ZnX_2 pelo IPG em etanol

cloreto		brometo		iodeto	
$C_2 \times 10^4$	C_2/n_2^s	$C_2 \times 10^4$	C_2/n_2^s	$C_2 \times 10^4$	C_2/n_2^s
(M)	(g.l ⁻¹)	(M)	(g.l ⁻¹)	(M)	(g.l ⁻¹)
0,36	0,28	0,44	0,29	0,40	0,30
0,78	0,52	1,73	1,00	1,08	0,80
1,25	0,75	5,05	2,32	1,52	0,97
3,78	1,70	9,29	4,87	4,90	3,03
7,05	3,04	12,88	5,92	8,62	6,16
10,21	4,13	16,77	8,17	11,97	7,84

Tabela III.8
 Adsorção de CdX_2 pelo IPG em acetona

brometo		iodeto	
$C_2 \times 10^4$	C_2/n_2^s	$C_2 \times 10^4$	C_2/n_2^s
(M)	(g.l ⁻¹)	(M)	(g.l ⁻¹)
1,99	0,72	2,32	1,27
4,80	1,54	3,54	1,51
6,85	2,14	5,95	2,31
9,55	2,63	8,75	3,51
11,94	3,54	10,48	4,06
14,30	3,46	13,21	4,92
16,93	4,56	14,89	5,38
19,91	5,13		

Tabela III.9
Adsorção de CdX_2 pelo IPG em etanol

cloreto		brometo		iodeto	
$C_2 \times 10^4$	C_2/n_2^s	$C_2 \times 10^4$	C_2/n_2^s	$C_2 \times 10^4$	C_2/n_2^s
(M)	(g.l ⁻¹)	(M)	(g.l ⁻¹)	(M)	(g.l ⁻¹)
0,54	0,27	2,57	1,21	0,61	0,33
2,20	0,99	5,21	2,09	2,11	0,94
3,80	1,51	7,28	2,98	3,88	1,68
6,77	2,63	10,78	5,06	6,71	2,78
9,54	3,46	12,56	5,30	9,05	3,10
11,65	4,60	17,35	6,53	11,22	4,22
16,18	5,43	22,99	10,05	15,60	5,16
21,09	7,52			18,80	4,37

Tabela III.10
Adsorção de CuX_2 pelo IPG em acetona e etanol

$CuCl_2^*$ em acetona		$CuBr_2$ em etanol	
$C_2 \times 10^4$	C_2/n_2^s	$C_2 \times 10^4$	C_2/n_2^s
(M)	(g.l ⁻¹)	(M)	(g.l ⁻¹)
2,40	1,22	3,06	1,71
2,97	1,77	4,47	1,77
5,16	1,41	8,00	3,55
5,42	1,56	13,12	5,35
13,79	2,74	16,63	6,03
23,36	4,36	26,02	9,54
42,79	7,03	36,24	11,73
92,73	14,56	50,30	16,40

* $CuCl_2$ em etanol está na Tabela III.4.

Tabela III.11

Adsorção de NiCl_2 e MnCl_2 pelo IPG em etanol

NiCl_2		MnCl_2	
$C_2 \times 10^4$	C_2/n_2^s	$C_2 \times 10^4$	C_2/n_2^s
(M)	(g.l ⁻¹)	(M)	(g.l ⁻¹)
1,69	1,91	0,74	3,39
2,70	3,25	2,56	6,76
3,53	3,84	4,11	5,48
4,83	3,51	6,98	7,78
5,81	4,37	9,03	10,34
7,74	6,14	9,84	9,65
10,18	6,49	11,82	11,23
11,10	7,12	12,83	12,05
12,19	8,62	14,03	15,57
14,66	8,80	17,08	19,14
15,77	10,31	18,92	18,28
16,83	11,72		

Tabela III.12

Adsorção de FeCl_3 pelo IPG em acetona e etanol

Acetona		Etanol	
$C_2 \times 10^4$	C_2/n_2^s	$C_2 \times 10^4$	C_2/n_2^s
(M)	(g.l ⁻¹)	(M)	(g.l ⁻¹)
0,66	0,31	0,47	0,33
1,66	0,59	0,76	0,37
2,64	0,87	0,85	0,55
3,45	1,04	1,31	0,63
4,73	1,36	1,43	0,59
7,01	2,14	1,95	0,67
8,16	2,37	3,00	0,89
		3,85	1,10
		5,33	1,45
		6,23	1,63

Tabela III.13

Parâmetros calculados da adsorção de MX_2 e FeCl_3 em solução

Complexo suportado	solvente ^a	Cor do sólido	$n \times 10^4$ ($\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$)	$K' \times 10^{-4}$ ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$)	$\Delta H^{\text{diss.}}$ ^b ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)
CuCl_2	acet	verde	6,81	0,17	
	eth	amarelo	2,76	1,41	
CuBr_2	eth	marrom	3,23	0,34	
ZnCl_2	acet	branco	3,63	0,63	
	eth	branco	2,57	1,78	- 40,93±0,19
ZnBr_2	acet	branco	2,61	1,70	
	eth	branco	2,10	4,38	- 47,68±0,37
ZnI_2	acet	branco	1,70	12,1	
	eth	branco	1,67	6,40	- 52,88±0,35
CdCl_2	eth	branco	2,91	1,57	- 7,20±0,10
CdBr_2	acet	branco	4,14	0,66	
	eth	branco	2,66	1,13	- 5,85±0,05
CdI_2	acet	branco	2,94	0,84	
CoCl_2^c	eth	branco	2,95	1,36	
	eth	violeta	1,54	1,91	- 15,48±0,19
NiCl_2	eth	azul	1,75	0,46	
FeCl_3	acet	amarelo	3,59	2,43	
	eth	amarelo	4,61	0,78	
MnCl_2	eth	rosé claro	1,18	0,32	

^a acet= acetona, eth= etanol; ^b entalpia padrão de dissolução (ref. 192); ^c referência 180

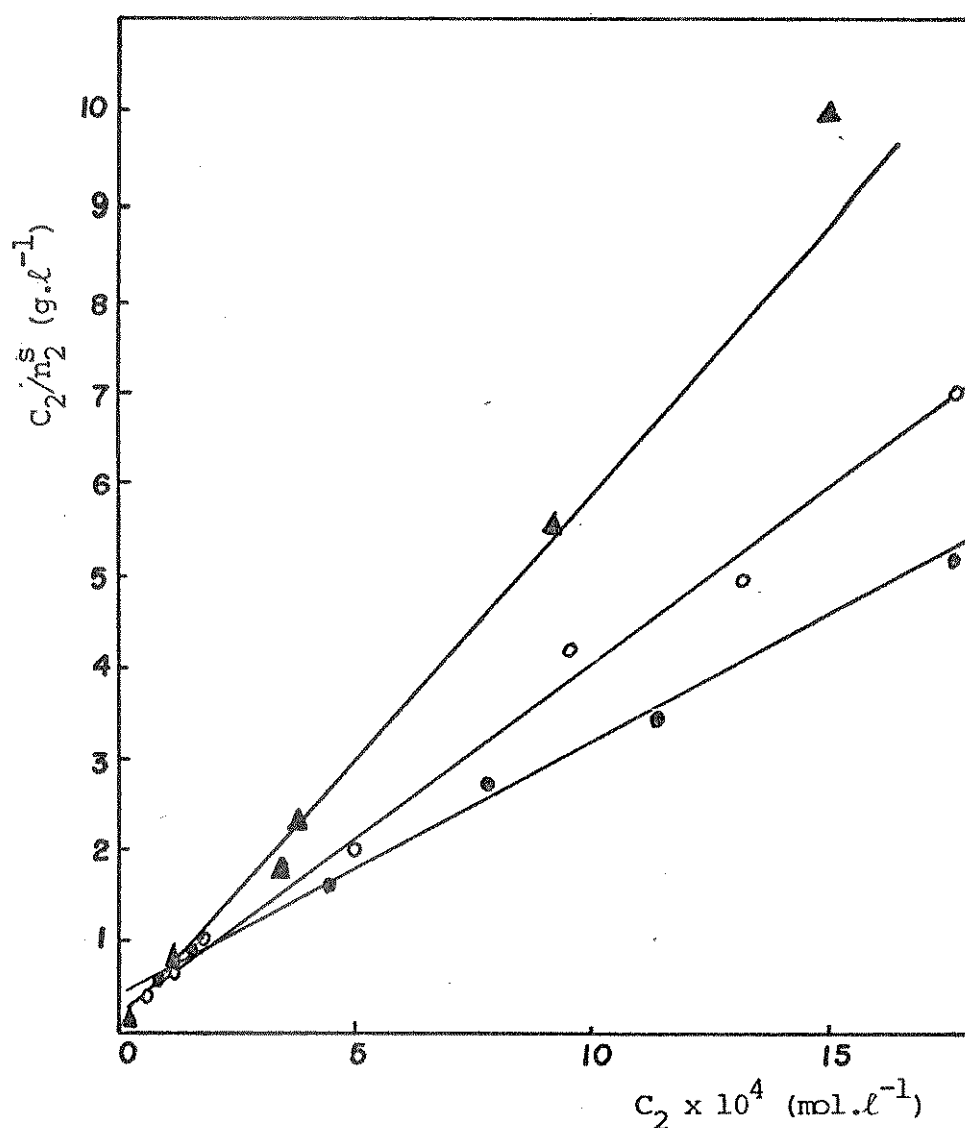


Figura 11: Isotermas de adsorção do ZnX_2 em acetona:

● ZnCl_2 ; ○ ZnBr_2 ; ▲ ZnI_2 .

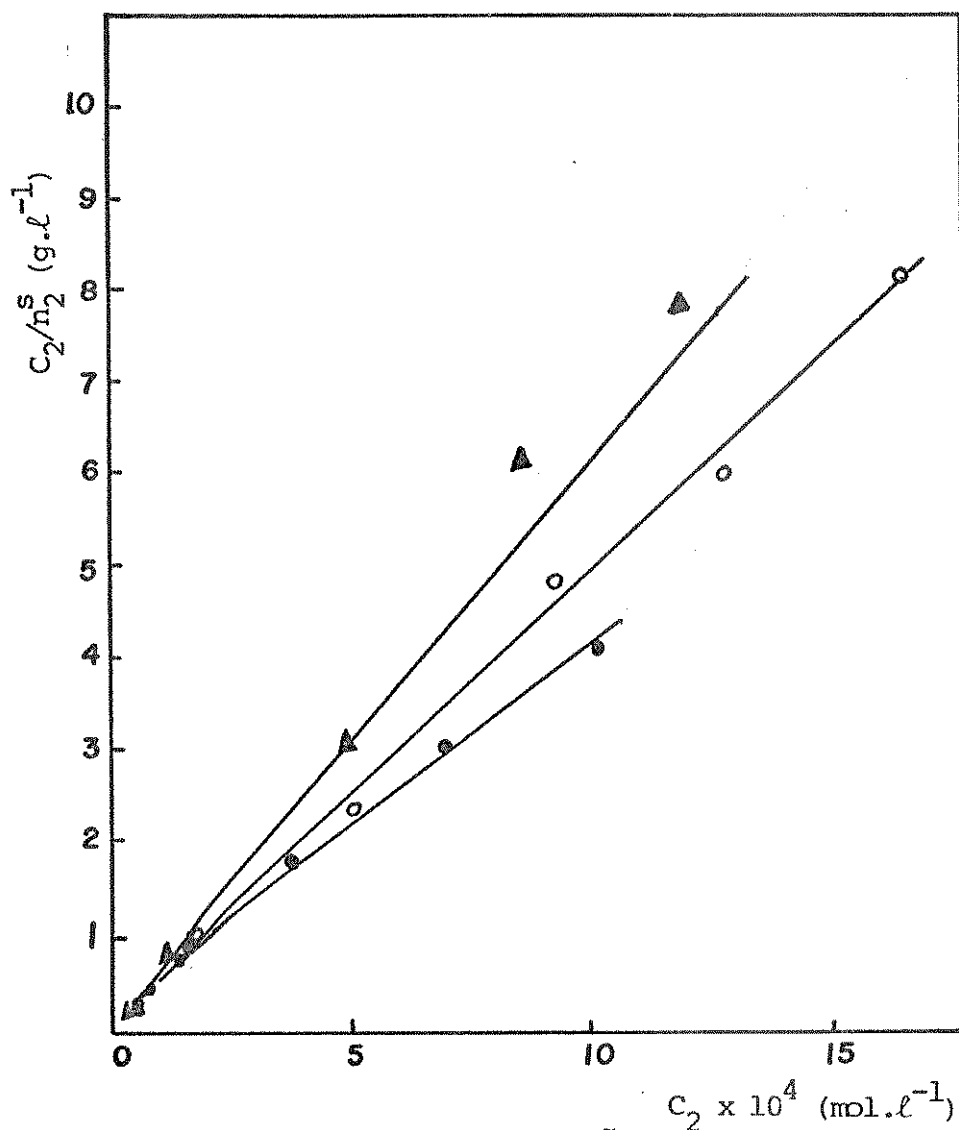


Figura 12: Isotermas de adsorção do ZnX_2 em etanol:

—●— ZnCl_2 ; —○— ZnBr_2 ; —▲— ZnI_2 .

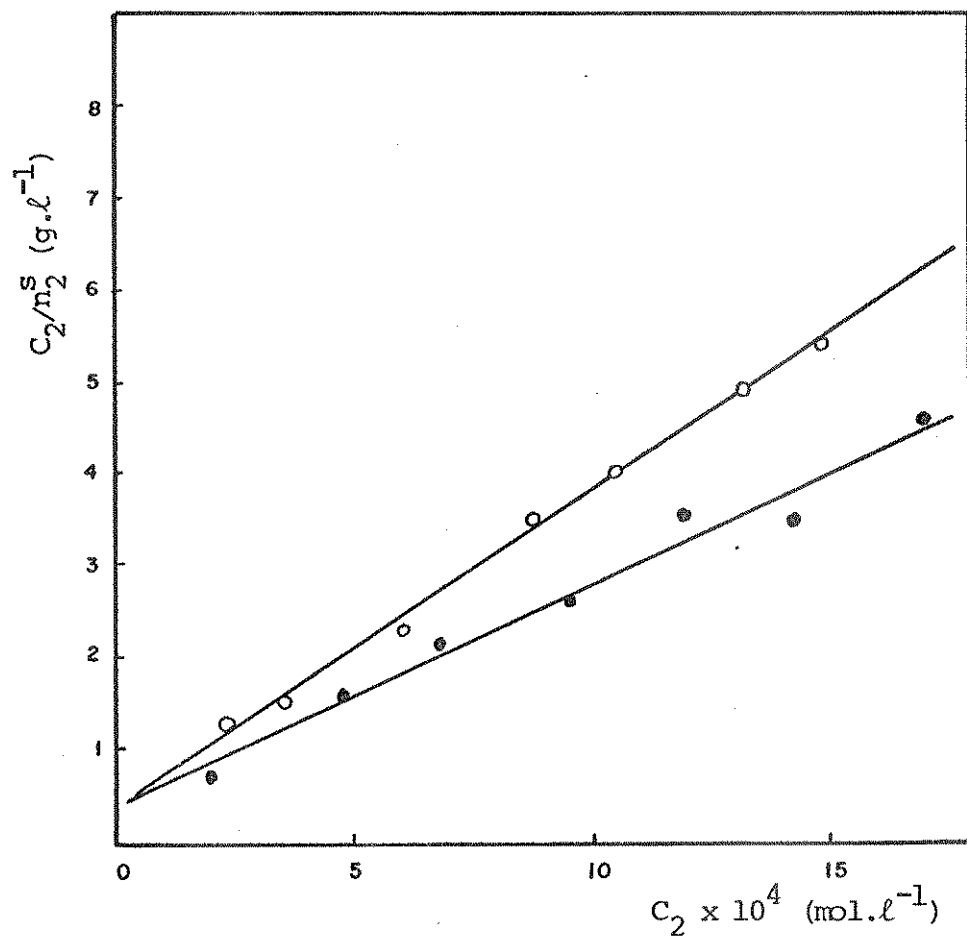


Figura 13: Isotemas de adsorção do CdX_2 em acetona:

● CdBr_2 ; ○ CdI_2

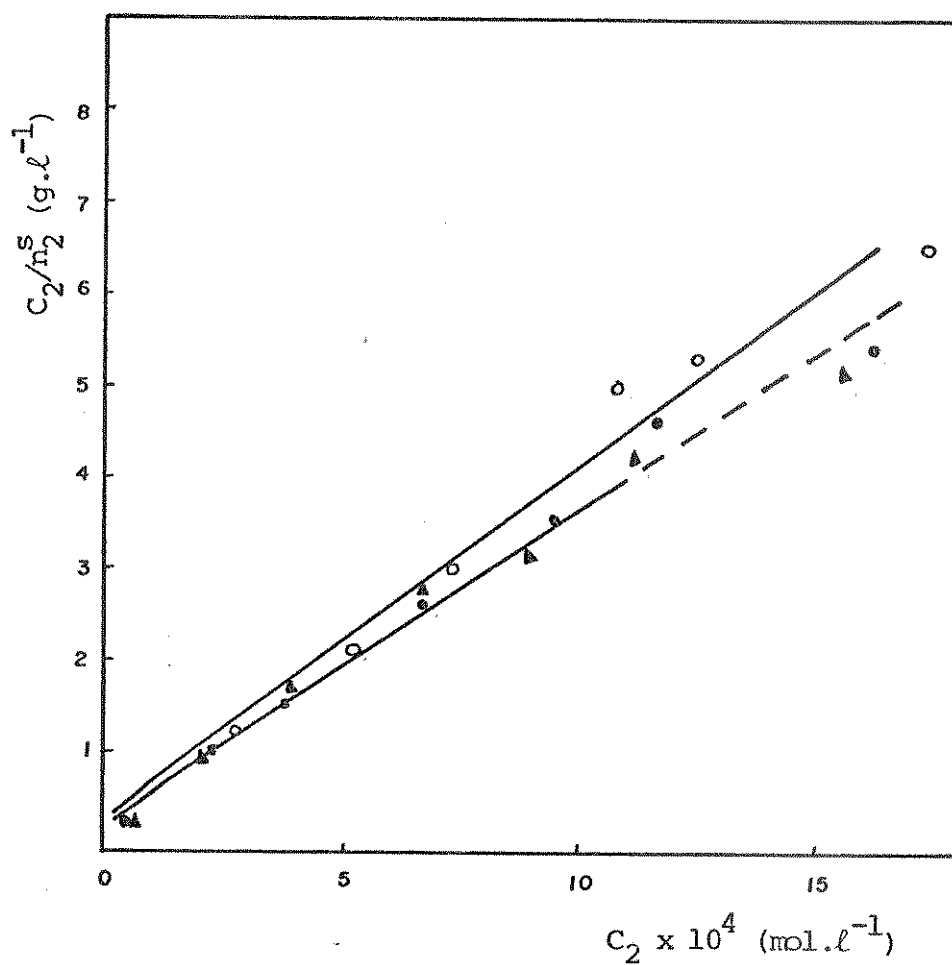


Figura 14: Isotermas de adsorção do CdX_2 em etanol:

● CdCl_2 ; ○ CdBr_2 ; ▲ CdI_2

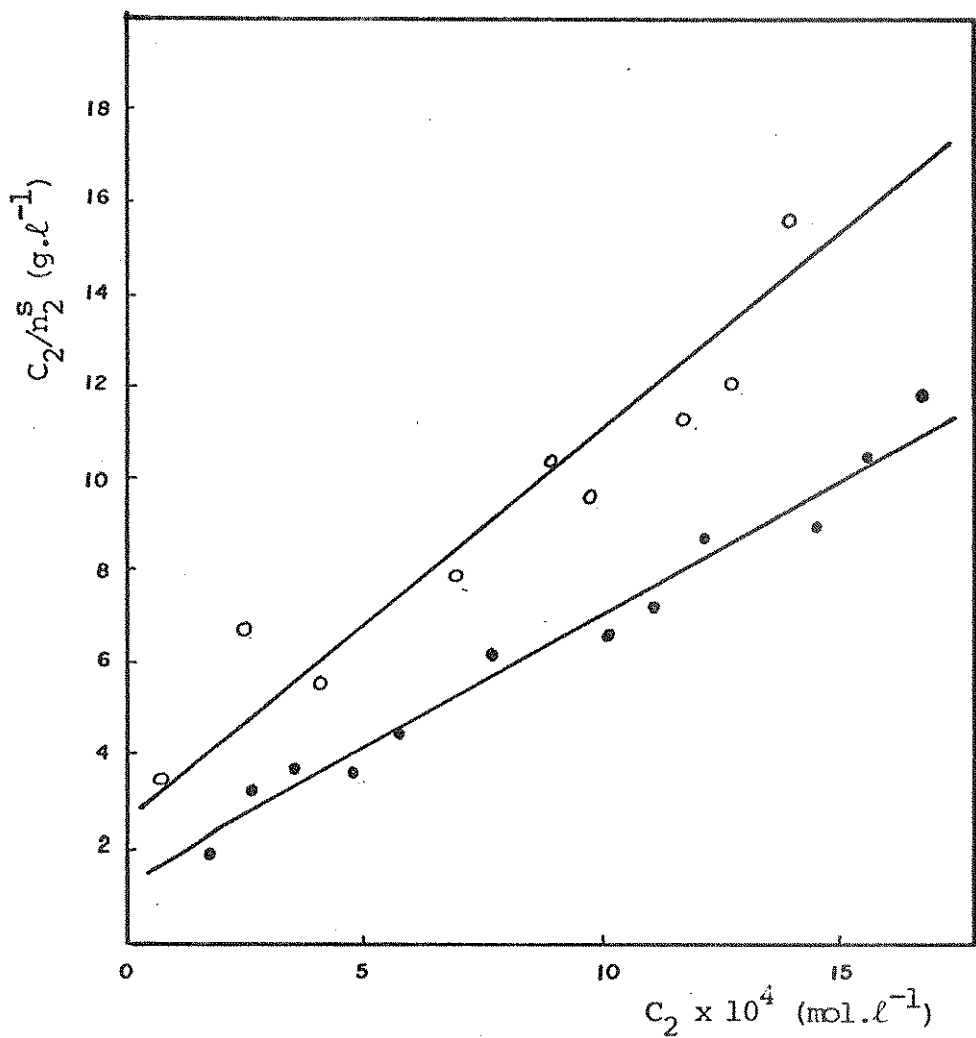


Figura 15: Isotermas de adsorção do MnCl_2 em etanol:

—●— NiCl_2 ; —○— MnCl_2

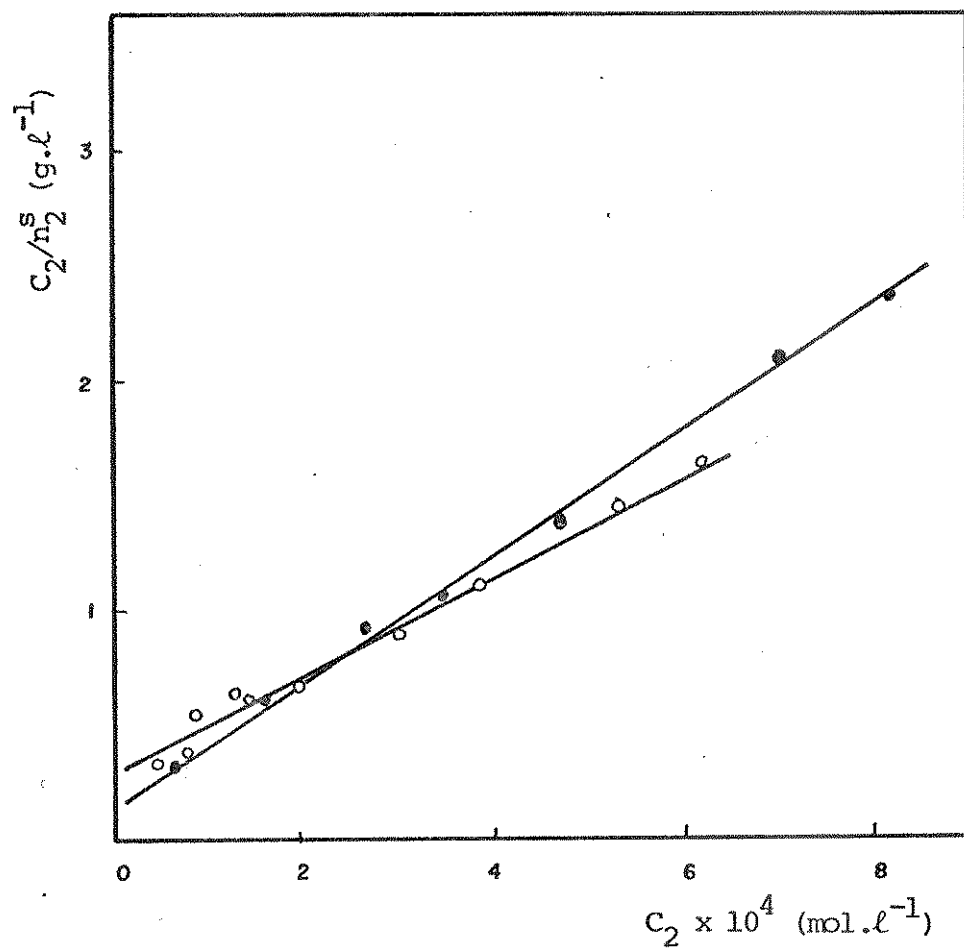


Figura 16: Isotermas de adsorção do FeCl_3 :

—●— em acetona; —○— em etanol

Nas figuras 11 e 12 são mostradas as famílias de retas obtidas para os sistemas ZnX_2 em acetona e em etanol, respectivamente, quando se representa a razão C_2/n_2^s em função de C_2 . Observa-se que para um mesmo solvente, as inclinações das retas aumentam na ordem $ZnI_2 > ZnBr_2 > ZnCl_2$. Portanto, as capacidades de adsorção, n^s , aumentam no sentido inverso. Para o caso dos sistemas CdX_2 em etanol, nota-se a seguinte ordem $CdCl_2 \sim CdI_2 < CdBr_2$, e são mostrados na Figura 14. Para o sistema de adsorção de CdX_2 em acetona, tem-se os gráficos da Figura 13 e foram obtidos apenas para o brometo e iodeto.

A influência do solvente é importante nos sistemas de adsorção estudados e são mostrados na Tabela III.13. Os fatores que influenciam o fenômeno que toma lugar na interface líquido-sólido, na adsorção de um soluto a partir de uma solução, devem incluir no mínimo três forças de interação: soluto-solvente, soluto-adsorvente e solvente-adsorvente (item I.2).

A tendência observada com respeito às capacidades de adsorção para o ZnX_2 , pode ser correlacionada com as entalpias de dissolução mostradas na Tabela III.13: o ΔH_{diss}^θ torna-se mais exotérmico à medida que diminuem os valores de n^s . Entretanto, a ordem observada para as capacidades de adsorção para CdX_2 em etanol é $CdCl_2 \sim CdI_2 > CdBr_2$.

Comparando-se os processos de adsorção em ambos os solventes, nota-se que os valores de n^s são, geralmente, maiores em acetona que em etanol. Como a superfície adsorvente do gel apresenta grupos imidazol pendentes, os solventes próticos seriam mais fortemente adsorvidos. De fato, o calor de imersão do IPG em tais solventes são $-20,5 \pm 0,7 \text{ J. g}^{-1}$ em etanol e $-13,7 \pm 0,2 \text{ J. g}^{-1}$ em acetona (180).

Embora a adsorção de um dado soluto seja maior em acetona que em etanol, em quase todos os casos, a constante K' é maior em etanol. As grandezas dessas constantes sugerem que a adsorção ocorre com coordenação do nitrogênio do grupo imidazol com o metal (177,178).

III.4 - Espectros Infravermelhos

A natureza das interações na superfície adsorvente pode ser avaliada, comparando-se espectros infravermelhos de $\equiv\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2$ com os de metais adsorvidos nesse suporte. Na Figura 17 é apresentado o espectro da sílica gel pura ativada no intervalo de $4000\text{--}1200\text{cm}^{-1}$. Comparando-se esse espectro com os de sílica gel funcionalizada, bem como os de seus complexos metálicos suportados, notou-se que as maiores modificações ocorrem na região de $1700\text{--}1300\text{cm}^{-1}$. Nas Figuras 19 a 23 são mostrados esses espectros na referida região e, na Figura 18 tem-se o espectro do agente modificador com fórmula, possivelmente, $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2$.

Na Tabela III.14 são reunidas as frequências das bandas observadas nesses espectros vibracionais. As frequências de absorção do IPG como as do agente modificador são mostradas, também, na Tabela III.15, com as respectivas atribuições baseadas no *n*-butilimidazol (149).

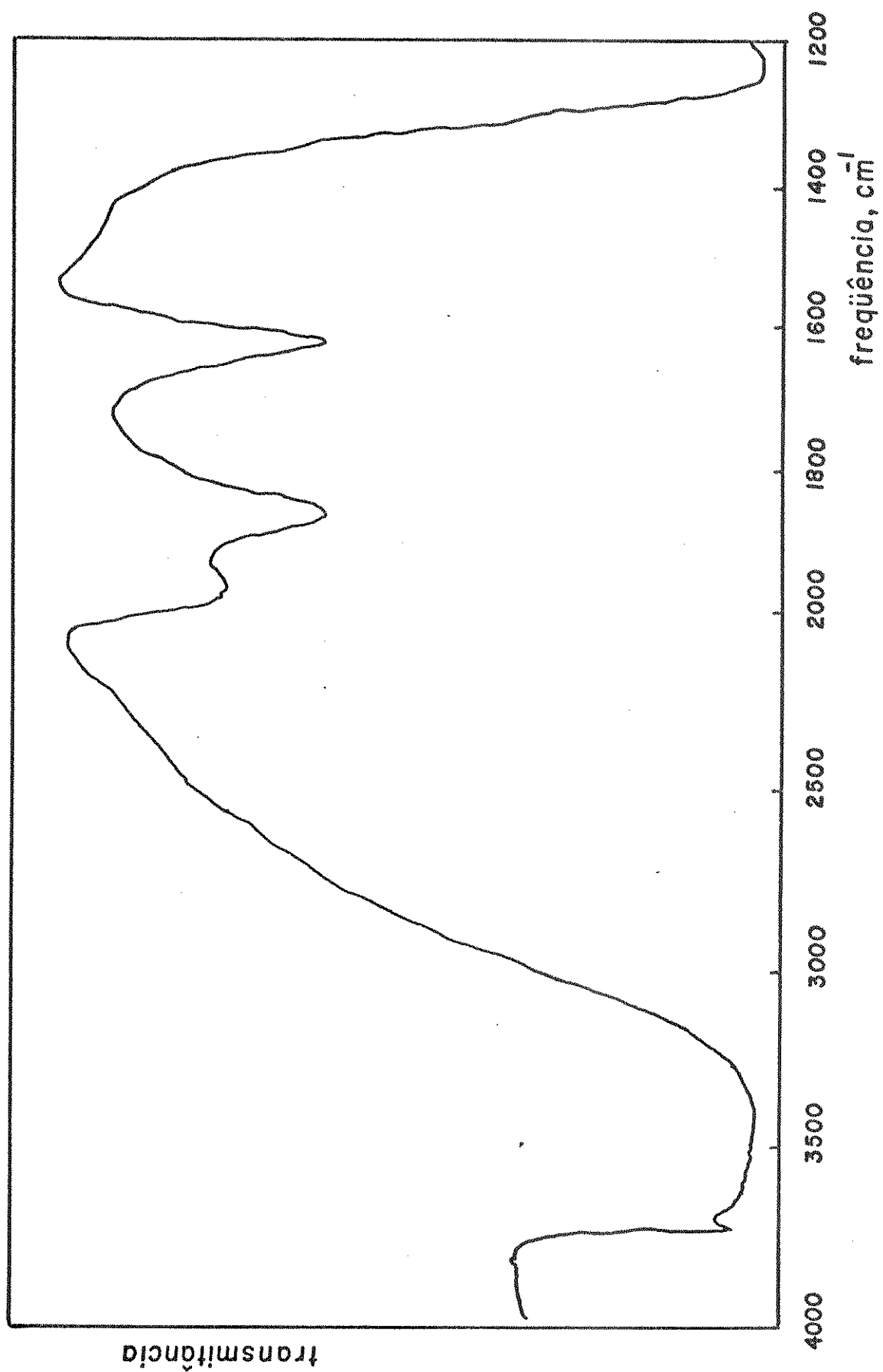


Figura 17: Espectro infravermelho da sílica gel

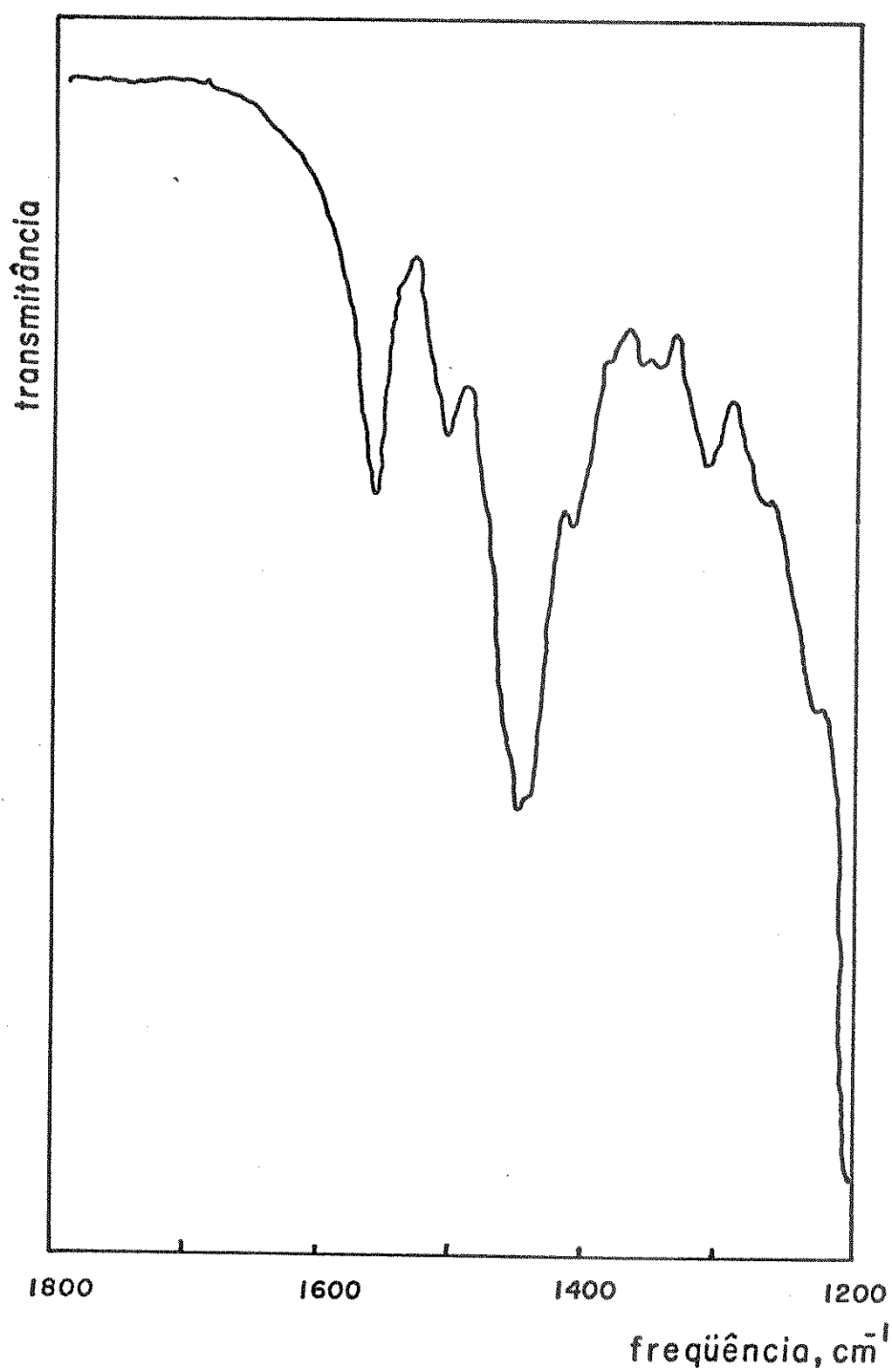
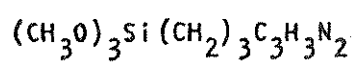


Figura 18: Espectro IV do agente modificador



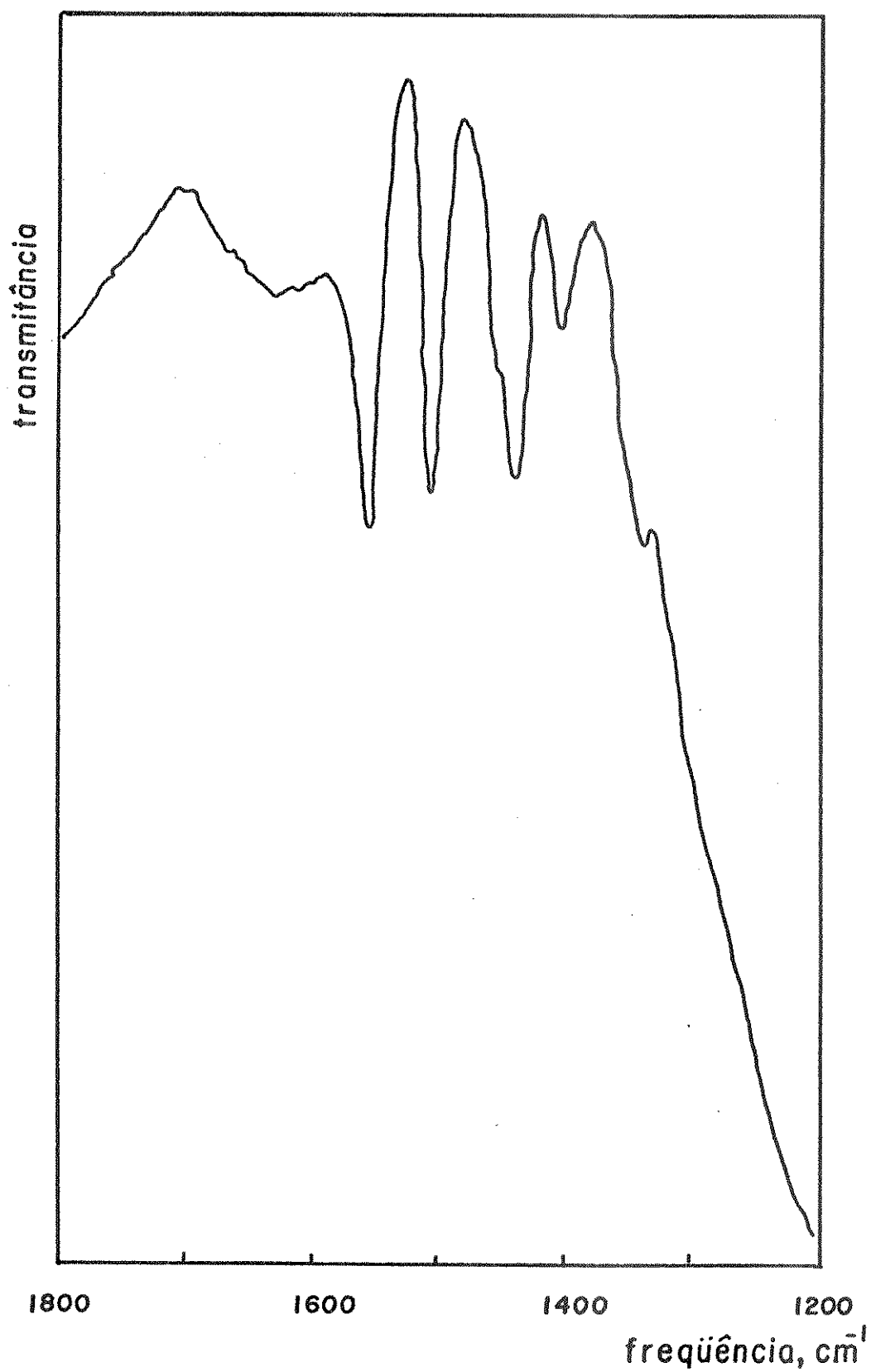


Figura 19: Espectro IV do imidazoilpropilgel (IPG)

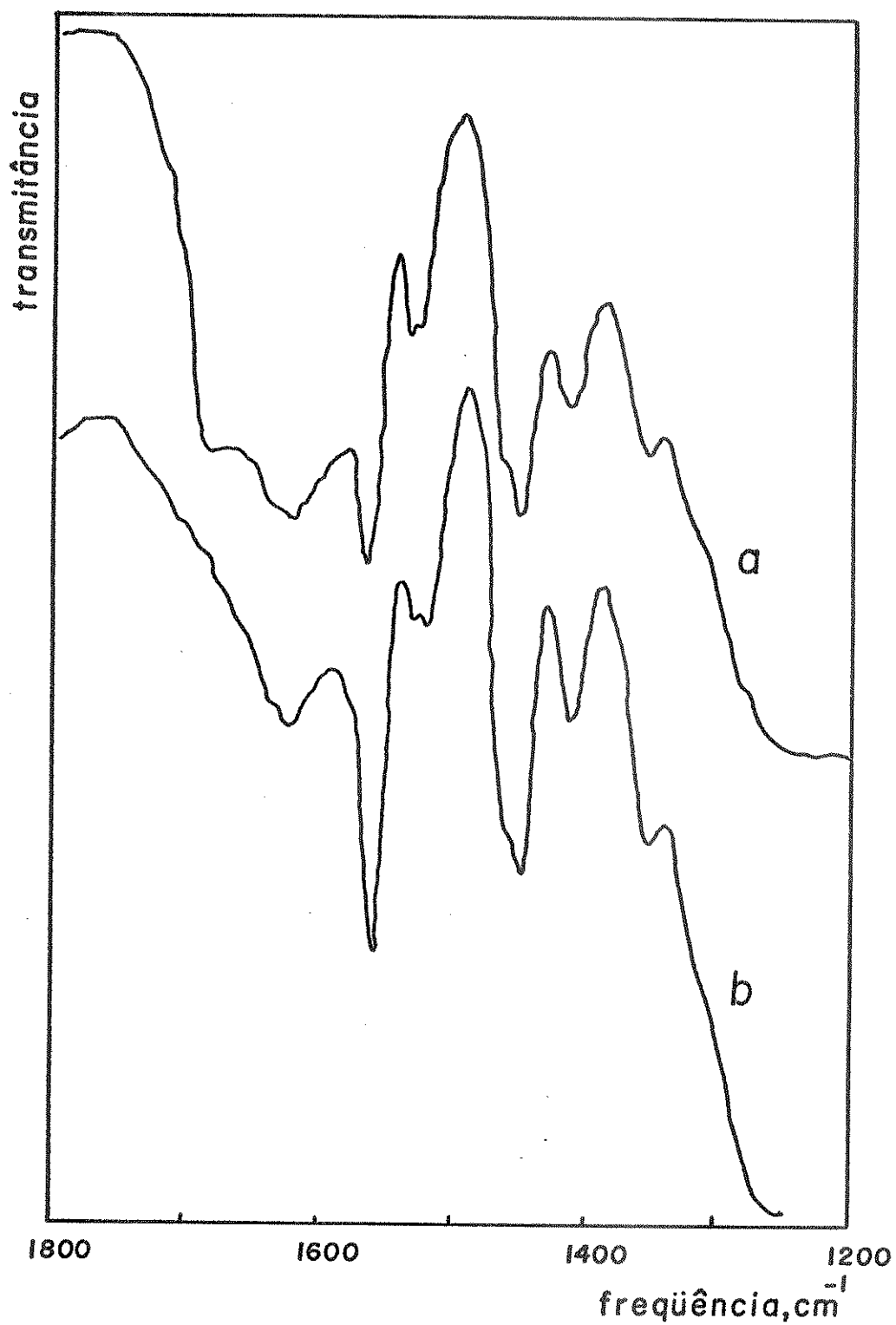


Figura 20: Espectros de infravermelho para:

a) $\text{CuCl}_2(\text{IPG})$; b) $\text{CuBr}_2(\text{IPG})$

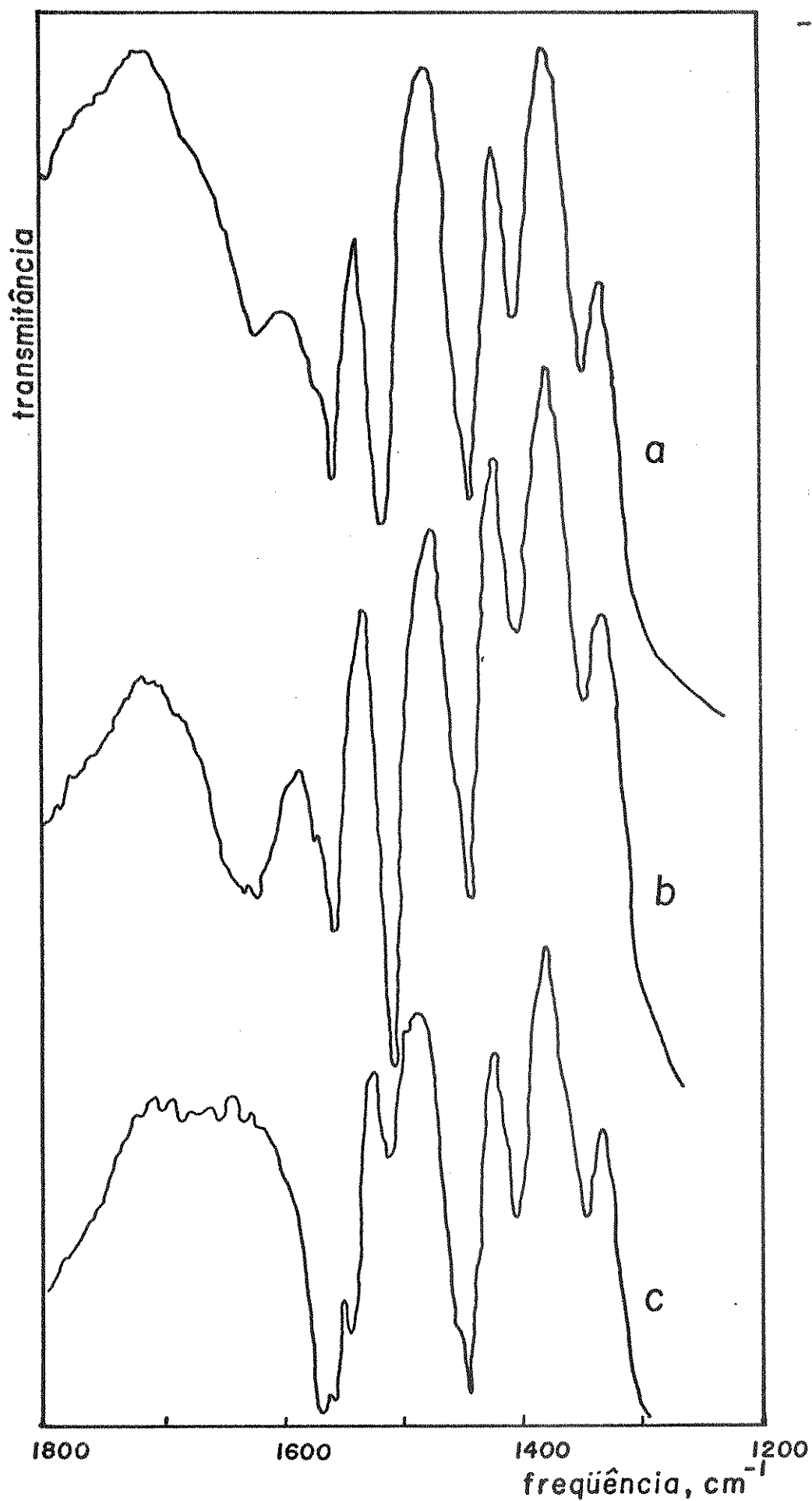


Figura 21: Espectros de infravermelho para:

a) NiCl₂(IPC); b) MnCl₂(IPG); c) FeCl₃(IPG)

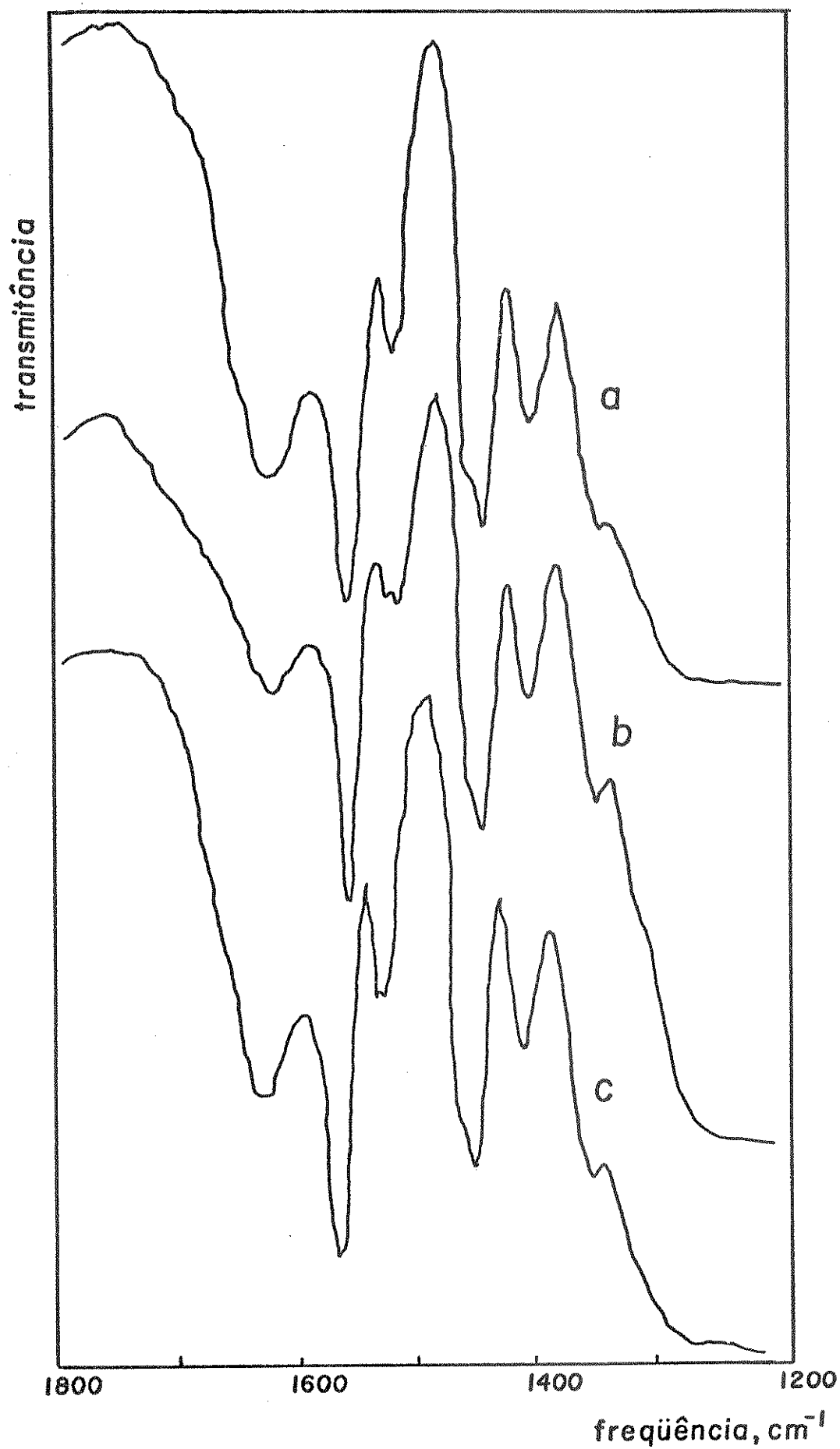


Figura 22: Espectros de infravermelho para:

a) $\text{ZnCl}_2(\text{IPG})$; b) $\text{ZnBr}_2(\text{IPG})$; c) $\text{ZnI}_2(\text{IPG})$

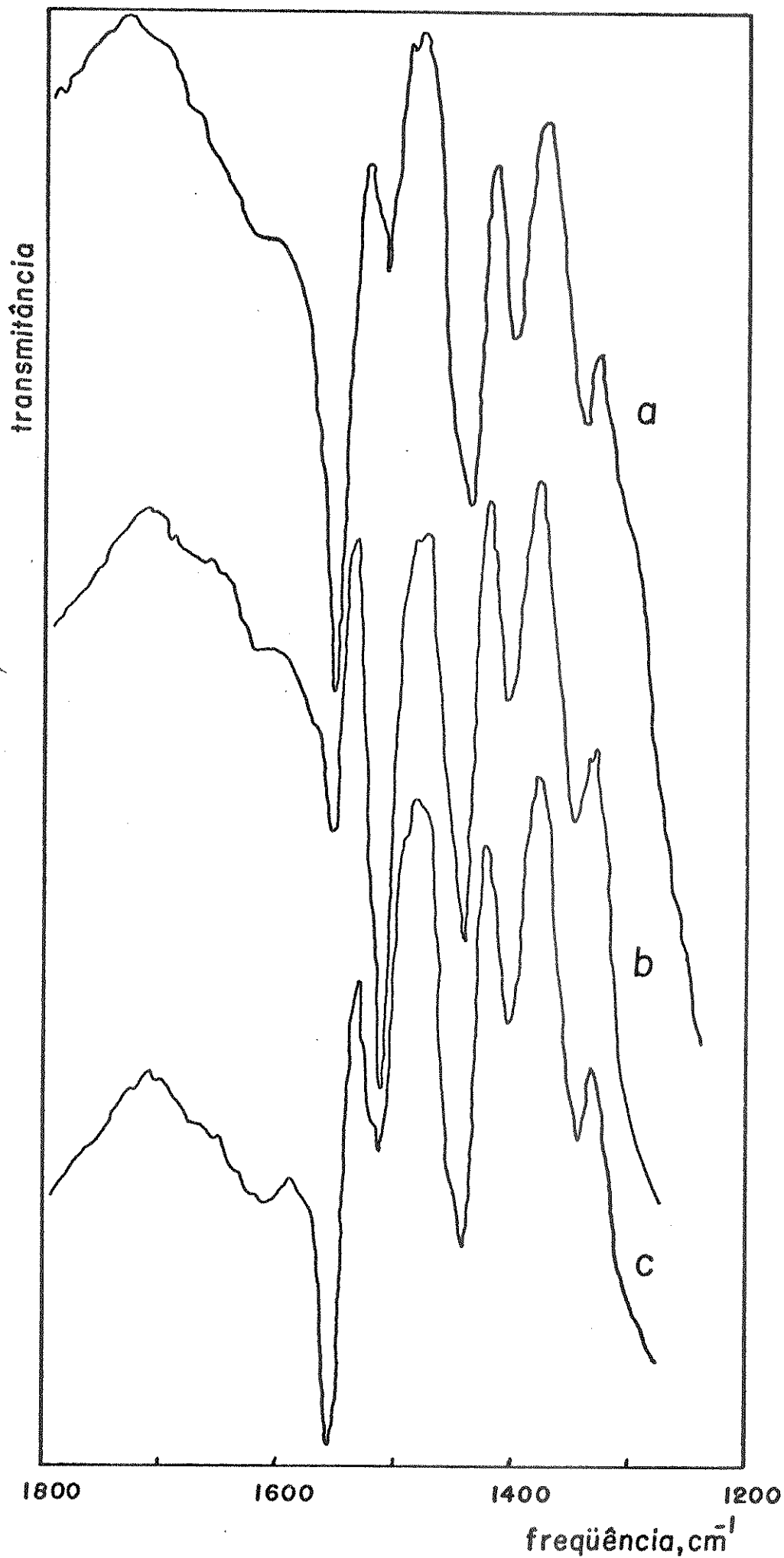


Figura 23: Espectros de infravermelho para:

a) $\text{CdCl}_2(\text{IPG})$; b) $\text{CdBr}_2(\text{IPG})$; c) $\text{CdI}_2(\text{IPG})$

Tabela III.14

Frequências (cm^{-1}) das bandas na região do infravermelho

$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2$	1556m	1504m	1440vs	1410w	1355w
$\equiv\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2$	1560m	1505m	1440s	1400w	1345h
MnCl_2^a	1560sh	1510m	1442m	1402m	1344w
FeCl_3^a	1565m	1554w	1540m	1506w	1346w
NiCl_2^a	1569sh	1556m	1515m	1442m	1405m
CoCl_2^b		1559m	1519m	1447m	1406m
CuCl_2^a		1559m	1528m	1445m	1406m
CuBr_2^a		1558m	1527w	1446m	1405m
ZnCl_2^a		1559s	1523m	1447m	1406m
ZnBr_2^a		1559s	1523m	1440s	1406m
ZnI_2^a		1558s	1527m	1440s	1405m
CdCl_2^a		1555s	1515m	1440s	1405m
CdBr_2^a		1554m	1515s	1442s	1402m
CdI_2^a	1570sh	1555s	1512m	1443s	1404m

^a sílica funcionalizada com haleto de metal adsorvido; ^b idem (ref. 180).
v= muito, s= forte, m= médio, w= fraco, sh= ombro.

Tabela III.15

Frequências na região do infravermelho do agente modificador e do IPG com suas atribuições

Agente modificador (cm^{-1})	IPG (cm^{-1})	atribuições*
1556	1560	"overtone"
1504	1505	estiramento do anel imidazólico
1440	1440	estiramento do anel+deformação C-H
1410	1400	-
1355	1345	estiramento do anel imidazólico

* atribuições com base na sílica gel e no ligante n-butilimidazol (149).

Para os complexos de FeCl_3 suportados na sílica funcionalizada, observa-se que as bandas localizadas em 1565 e 1540cm^{-1} foram deslocadas em cerca de 5 e 35cm^{-1} para essas frequências mais altas em relação às respectivas frequências em 1560 e 1505cm^{-1} do IPG original (Figuras 19 e 21c). Essas bandas são devidas às vibrações do anel imidazólico.

Os espectros dos outros metais adsorvidos nas superfícies modificadas mostram, também, deslocamentos especialmente nessa segunda banda, como se pode observar com os dados da Tabela III. 14. Nos complexos de 1-metilimidazol com CuX_2 e ZnX_2 , Perchard e Novak (142) mostraram que a coordenação do metal com o nitrogênio imidazólico, também, deslocavam essas bandas para frequências mais altas.

III.5 - Espectros de EPR do sistema $\text{CuCl}_2(\text{IPG})$

Na Figura 24 é mostrado o espectro de EPR tomado à tempera-

tura ambiente (300K) do íon paramagnético, Cu(II), coordenado pelos átomos diamagnéticos de cloro e nitrogênio, sendo este último do grupo 3-propilimidazol ancorado à superfície de sílica gel. Pode-se notar que se trata de um espectro que reflete simetria axial, pois, observa-se o desdobramento do espectro do íon cúprico ($I = \frac{3}{2}$) separado em duas partes: paralela e perpendicular. A parte paralela possibilita medir os parâmetros magnéticos $g_{||}$ e $A_{||}$ com grande precisão. Na parte perpendicular, somente o $g_{\perp}$ pode ser medido, pois, o desdobramento hiperfino $A_{\perp}$ é relativamente pequeno comparado com $A_{||}$ de forma que, devem estar superpostos. Portanto, os parâmetros medidos foram:

$$g_{||} = 2,298, \quad g_{\perp} = 2,086 \quad \text{e} \quad A_{||} = 162 \text{ gauss}$$

No espectro da Figura 24, também observa-se no pico de absorção da parte perpendicular, alguns "ombros" que podem ser caracterizados por transições originadas das interações super-hiperfinas com nitrogênio, assim como, devidas à interações hiperfinas do próprio íon Cu(II). Para elucidar essa questão toma-se os espectros de EPR (1ª a 2ª derivadas) à temperatura ambiente e de nitrogênio líquido (77K), como as Figuras 25 e 26.

No espectro da Figura 26, pode-se ver com bastante clareza, na parte perpendicular, um desdobramento contendo nove picos de absorção, correspondendo às interações superhiperfinas entre o spin eletrônico, $S = \frac{1}{2}$ do íon Cu(II) e o spin nuclear ($I_N = 1$) de quatro átomos de nitrogênio que o coordenam. As linhas estão separadas em cerca de 15,0 gauss, correspondendo ao parâmetro superhiperfino ($A_N = 15,0$ gauss).

De acordo com os resultados experimentais, cujo desdobramento superhiperfino mostra que o íon Cu(II) está coordenado por quatro átomos de nitrogênio do 3-propilimidazol ancorado à superfície do gel e, juntamente com os dois átomos de clo

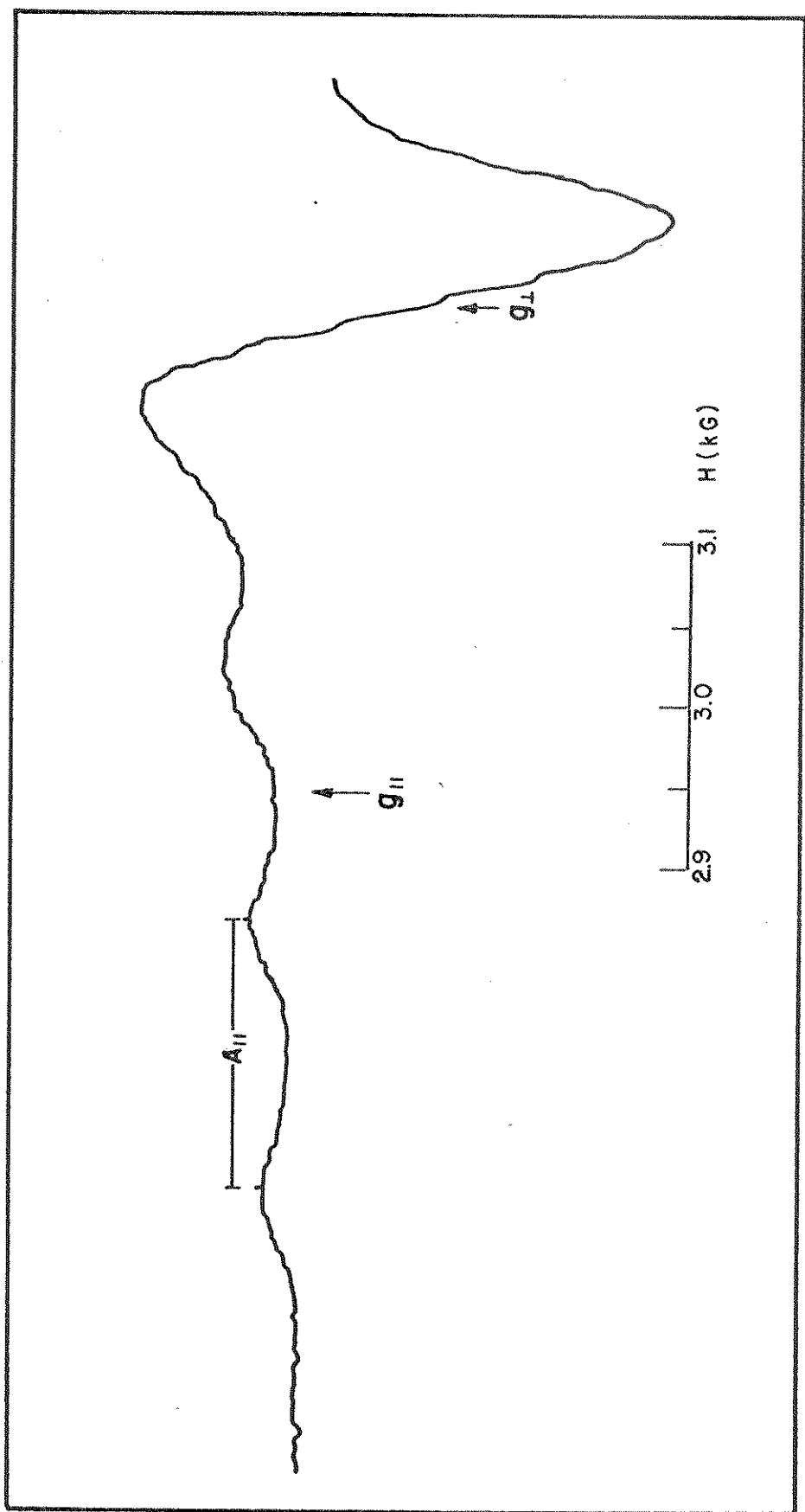


Figura 24: Espectro de EPR do sistema CuCl₂ (IPG) obtido à temperatura ambiente.

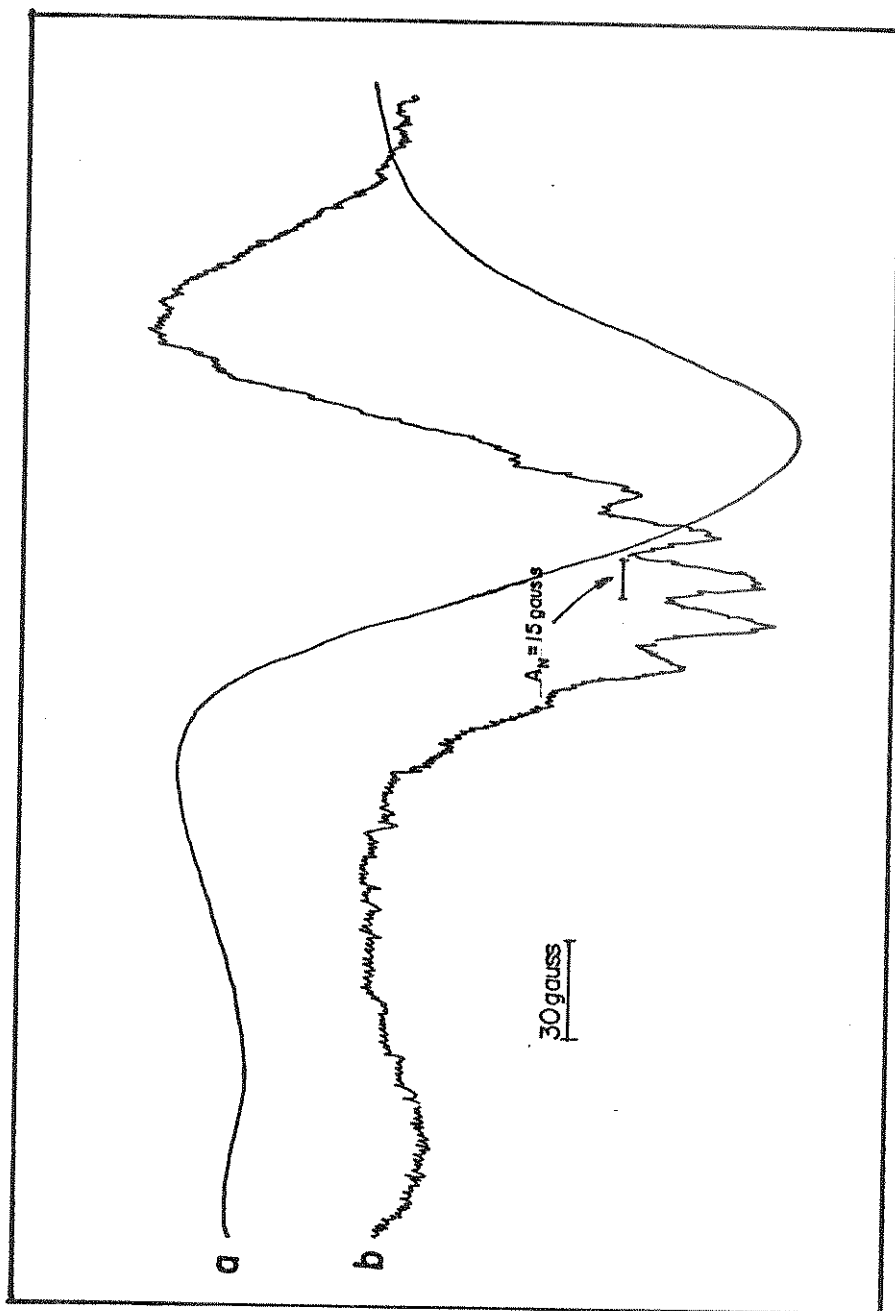


Figura 25: Espectros de EPR do sistema CuCl_2 (IPG) obtido à temperatura ambiente:

a) 1ª derivada; b) 2ª derivada

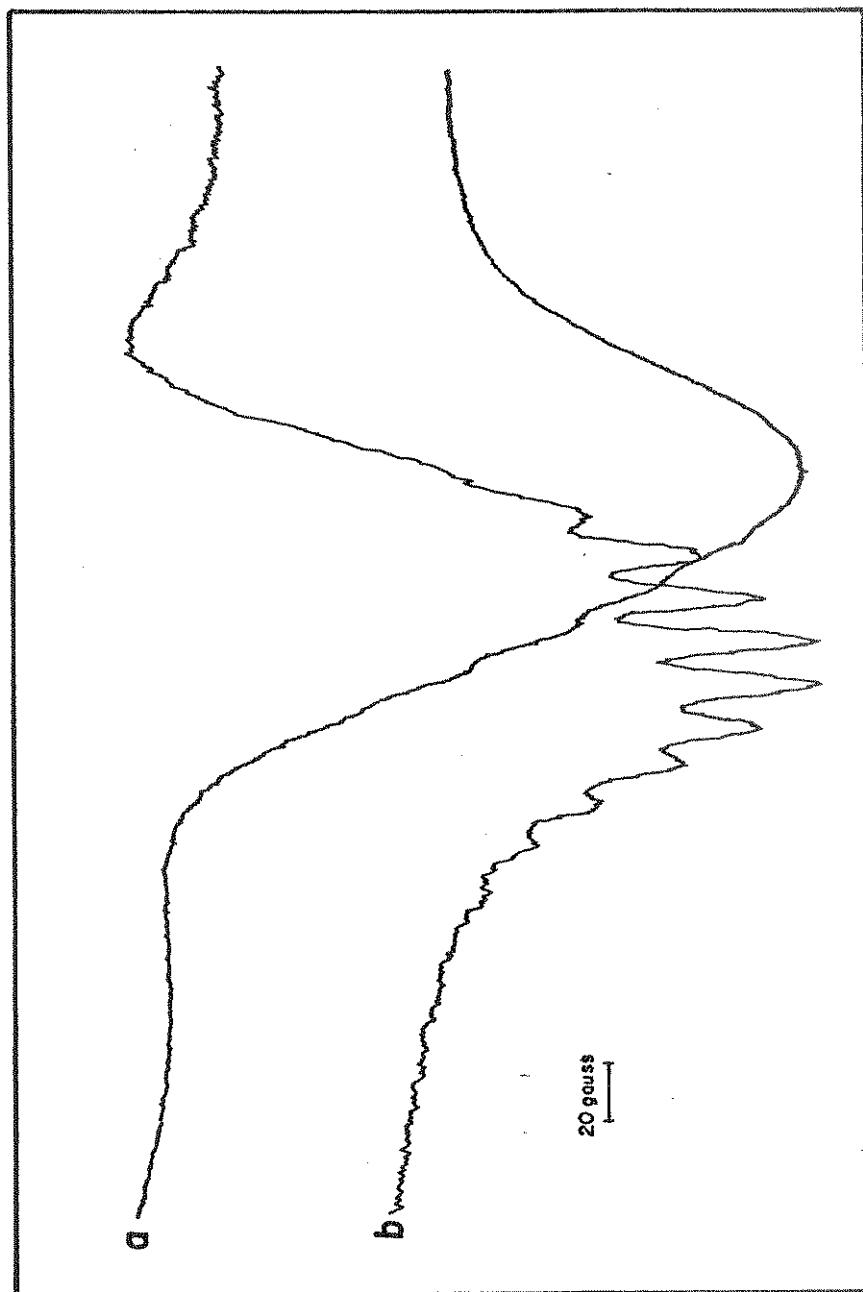


Figura 26: Espectros de EPR do sistema CuCl_2 (IPG) obtido à temperatura de N_2 líquido (77K): a) 1ª derivada; b) 2ª derivada.

ro, pode-se, em princípio, admitir uma estrutura octaédrica. Este octaédrico seria formado por quatro átomos de nitrogênio no plano equatorial e por dois átomos de cloro no eixo axial. A Figura 27 mostra a estrutura proposta.

Nos casos em que se tem coordenação 6, os fatores $g, g_{\parallel} > g_{\perp}$ são compatíveis com uma configuração octaédrica com distorção tetragonal, ou ainda, os átomos de cloro, axiais, devem ficar mais distantes do plano equatorial. O grupo de simetria neste caso é o D_{4h} .

Como em geral sempre ocorre efeito de covalência, que se manifesta pela superposição dos orbitais do íon cúprico com os ligantes nitrogênio, pode-se aplicar a Teoria de Campo Ligante na simetria D_{4h} .

Da combinação linear de orbitais ligantes com os orbitais d do metal, obtém-se uma série de funções de onda e de acordo com Kivelson e Neiman (98) foi possível calcular vários parâmetros magnéticos. A partir desses estudos, encontrou-se os seguintes resultados:

$$\begin{aligned} A_1 &= 14,0 \text{ gauss} \\ \alpha &= 0,88; \quad \alpha' = 0,55 \\ \beta_1 &= 0,83; \quad \beta = 1,0 \\ \Delta E_{xy} &= 10,323 \text{ cm}^{-1}; \quad \Delta E_{xz} = 14,431 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

O desdobramento hiperfino calculado $A_1=14,0\text{gauss}$ para o íon Cu(II) é próximo do superhiperfino ($A_N=15,0\text{gauss}$) observado no espectro, entre o nitrogênio e o cobre e, ocorrem juntamente no pico de absorção de $g_{\perp}$.

Os parâmetros α e α' correspondem às contribuições dos orbitais $d_{x^2-y^2}$ do íon metálico e dos orbitais híbridos (σ) dos ligantes à ligação sigma no plano equatorial. Com o parâmetro α , calculou-se o "buraco" desemparelhado que fica cerca de 77% sobre o íon Cu(II) e o restante do tempo sobre os ligantes nitrogênio.

O parâmetro $\beta = 1,0$ é assumido, quando se despreza a exis -

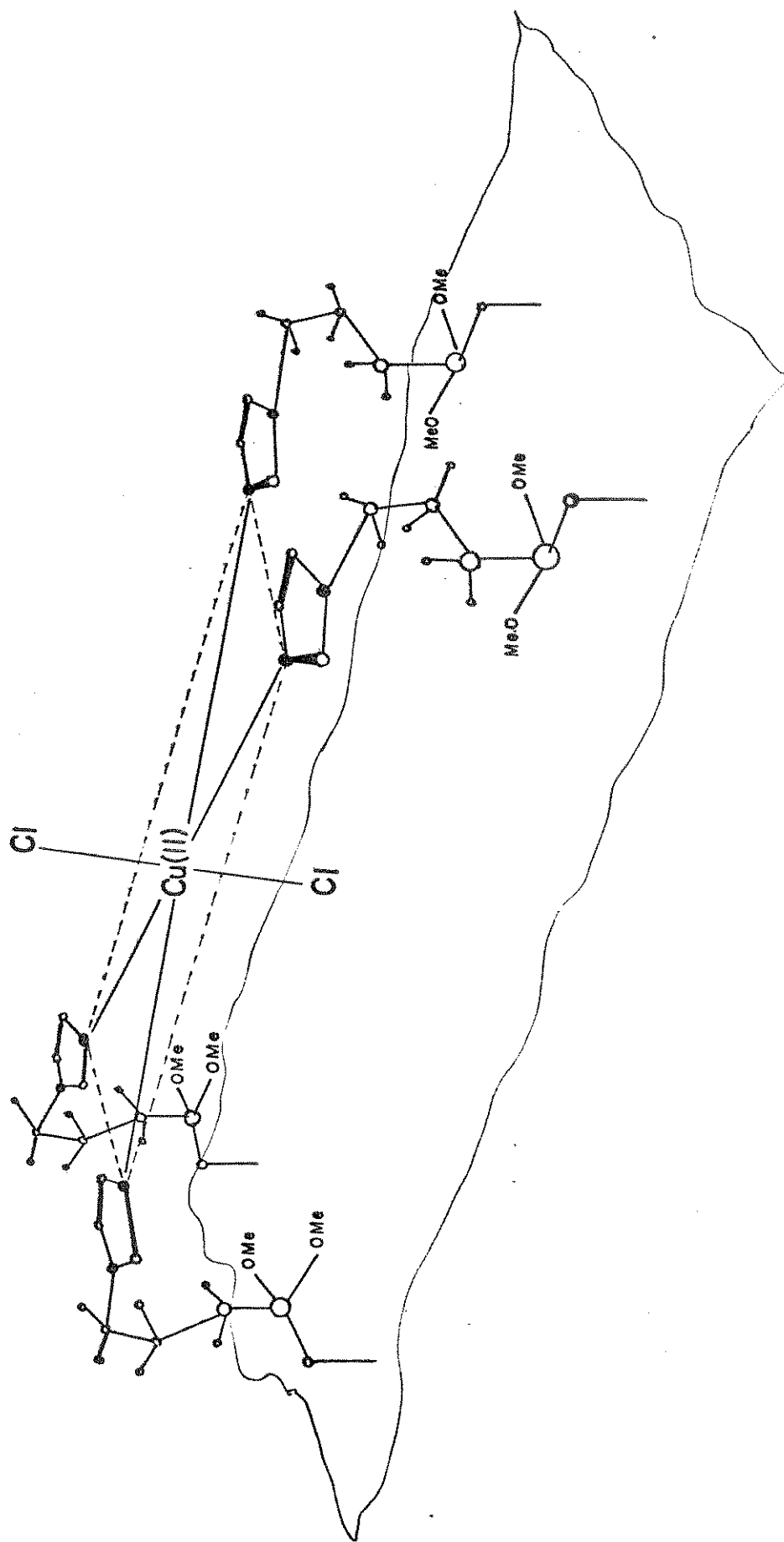


Figura 27: Estrutura proposta para o complexo $\text{CuCl}_2(\text{IPG})$

tência de ligações π fora do plano de ligação. O parâmetro β_1 representa a contribuição do metal nas ligações π no plano equatorial. ΔE_{xy} e ΔE_{xz} representam as energias de transição entre o nível fundamental $E_{x^2-y^2}$ e os níveis E_{xy} e E_{xz} , respectivamente. O nível fundamental e os demais níveis desdobrados são resultados do efeito do campo cristalino imposto pelos ligantes sobre o íon cúprico.

Os estudos de EPR para o sistema $\text{CuCl}_2(\text{IPG})$ mostraram ainda que, os modelos de Campo Cristalino e de Campo Ligante são compatíveis para a simetria octaédrica com distorção tetragonal.

III.6 - Preconcentração de íons metálicos individuais

Para se estudar a retenção de íons metálicos, eram percolados 5ml de solução etanólica em uma coluna de vidro contendo 2g de IPG, com um fluxo entre $0,5-1,7\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ e, a seguir, a coluna era lavada com 10ml de etanol puro. Toda a solução efluente foi coletada e evaporada. O resíduo era então dissolvido em água bidistilada e submetido posteriormente à análise. Em todos os casos não houve a passagem do metal, uma vez que a capacidade total de adsorção era da ordem de 100 vezes maior que a quantidade de metal presente.

Para a eluição do metal, usou-se uma mistura de água e álcool em proporções variáveis, mantendo-se sempre constante a concentração de HCl 0,1M ou 0,075M. O fluxo do eluente foi, também, mantido entre $0,5 - 1,7\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$. O volume do eluente utilizado em todos os casos era de cerca de 10ml. O mesmo procedimento foi adotado, empregando-se desta vez a sílica não-funcionalizada. Os resultados obtidos estão nas tabelas seguintes e são apresentados em termos de fração molar de água x_B para os eluentes e as correspondentes percentagens de eluição dos íons metálicos, a partir dessas soluções ácidas.

Nas Figuras 27 a 29 são mostrados como os metais são eluídos individualmente, em função das frações molares de água x_B .

Tabela III.16

Eluição dos íons de Cu(II) em solução de etanol e água com HCl

x_B	% de eluição dos íons metálicos		
	em sílica funcionalizada		em sílica pura
	HCl 0,1M	HCl 0,075M	HCl 0,1M
0,27	6	6	100
0,45	69	69	—
0,52	86	78	100
0,77	96	87	100
0,83	97	—	—
0,88	100	91	100
0,97	—	—	100
1,0	—	91	—

Tabela III.17

Eluição dos íons Zn(II) em solução de etanol e água com HCl

x_B	% de eluição dos íons metálicos		
	em sílica funcionalizada		em sílica pura
	HCl 0,1M	HCl 0,075M	HCl 0,1M
0,27	—	—	93
0,45	8	—	—
0,52	43	—	93
0,77	64	41	98
0,88	84	75	98
0,93	—	100	—
0,97	99	99	97

Tabela III.18

Eluição dos íons Cd(II) em solução de etanol e água com HCl

x_B	% de eluição dos íons metálicos		
	em sílica funcionalizada		em sílica pura
	HCl 0,1M	HCl 0,075M	HCl 0,1M
0,27	—	—	94
0,52	—	—	94
0,77	8	—	96
0,83	—	6	—
0,88	32	20	97
0,93	46	39	—
0,97	100	100	99

Tabela III.19

Eluição dos íons Ni(II) em solução de etanol e água com HCl

x_B	% de eluição dos íons metálicos		
	em sílica funcionalizada		em sílica pura
	HCl 0,1M	HCl 0,075M	HCl 0,1M
0,27	86	38	77
0,45	84	—	—
0,52	80	—	79
0,69	—	43	—
0,77	83	40	85
0,88	80	45	76
0,97	83	49	85
1,0	83	—	—

Tabela III.20

Eluição dos íons de Fe(III) em solução de etanol e água com HCl

χ_B	% de eluição dos íons metálicos		
	em sílica funcionalizada		em sílica pura
	HCl 0,1M	HCl 0,075M	HCl 0,1M
0,15	-	45	-
0,27	-	-	100
0,52	96	38	97
0,69	71	47	-
0,77	68	42	100
0,88	56	-	87
0,97	53	46	88

Observa-se em todos os casos que a percentagem de elução depende muito da composição água-álcool.

O Cu(II) começa a ser eluído com $\chi_B = 0,27$, Zn(II) com $\chi_B = 0,43$ e o Cd(II) com $\chi_B = 0,7$ quando se empregam os eluentes em HCl 0,1M. Quando a proporção de água aumenta, isto é, $\chi_B = 0,95$, todos os íons são eluídos.

Os íons Ni(II) e Fe(III) apresentam um comportamento diferente com relação aos três metais iniciais. Observa-se que a eluição do Ni(II) não depende muito da composição água-álcool e, também, que o resultado obtido com a sílica não-funcionalizada é semelhante quando se emprega a sílica funcionalizada, como se pode observar comparando-se os gráficos da Figura 28A. Os íons de Fe(III) são totalmente eluídos com $\chi_B \sim 0,5$, sendo que esta percentagem de eluição decresce, a medida que se aumenta a quantidade de água.

Quando se empregam os eluentes contendo HCl 0,075M, os resultados obtidos mostram-se menos efetivos, como podem ser observados na Figura 28B.

Os estudos de eluição envolvendo o Mn(II) não foram

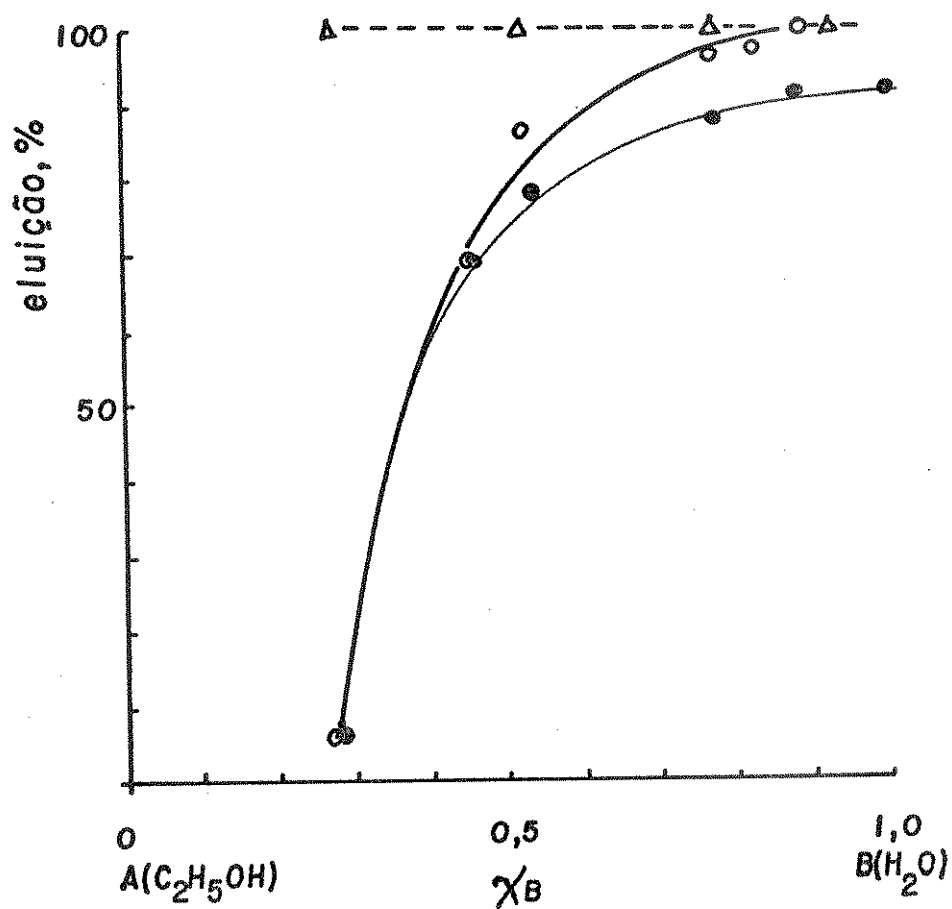


Figura 27: Curvas de eluição dos íons Cu(II) com misturas de etanol-
-água contendo HCl :

- Δ - usando-se HCl 0,1M e sílica-gel não funcionalizada
- o - usando-se HCl 0,1M e sílica-gel funcionalizada (IPG)
- $\bullet$ - usando-se HCl 0,075M e sílica-gel funcionalizada (IPG)

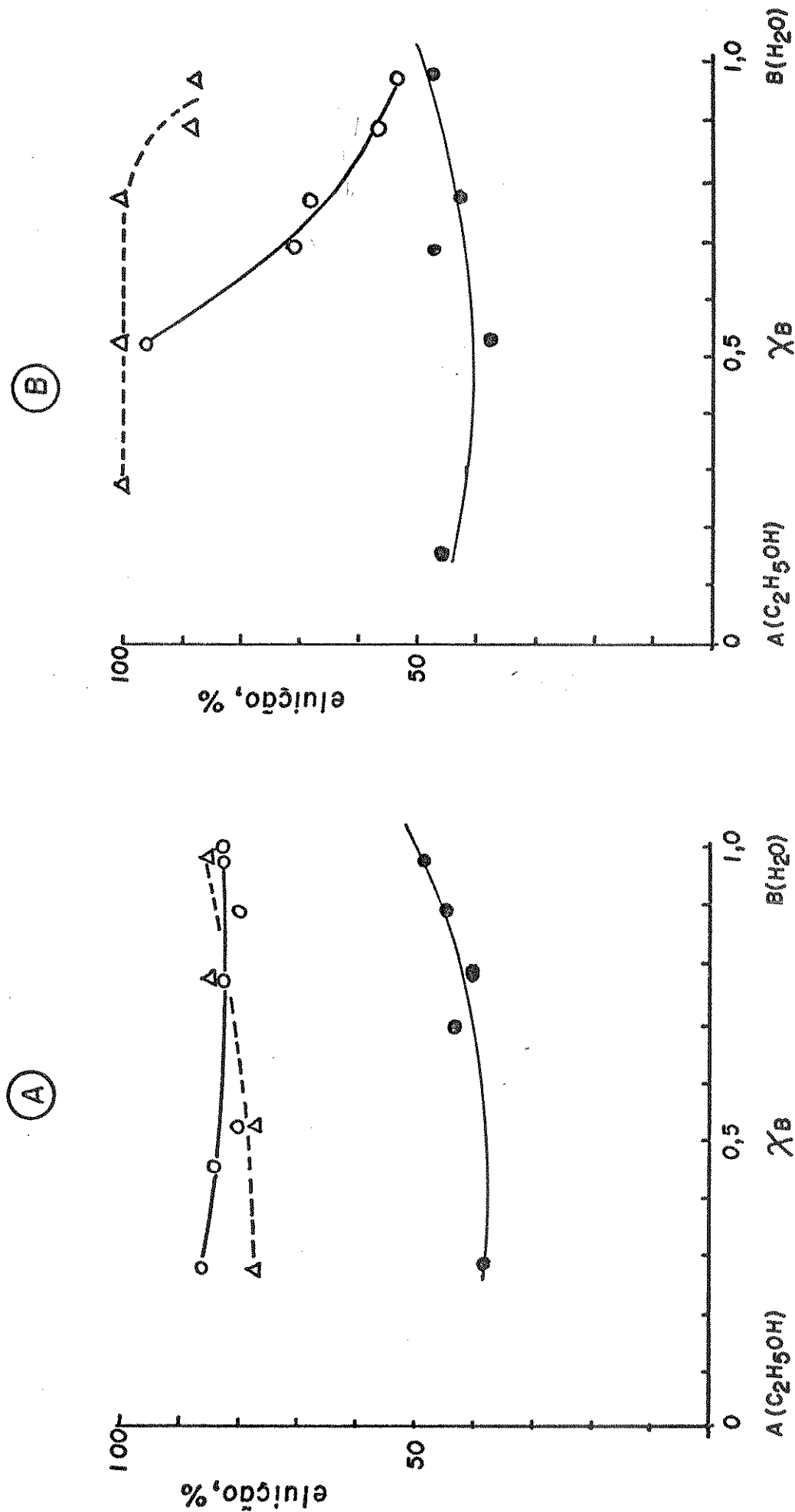


Figura 28: Curvas de eluição dos íons: (A) Ni(II) e (B) Fe(III), com misturas de etanol-água contendo HCl:

- Δ - usando-se HCl 0,1M e sílica-gel não funcionalizada
- o - usando-se HCl 0,1M e sílica-gel funcionalizada (IPG)
- ● - usando-se HCl 0,075M e sílica gel funcionalizada (IPG)

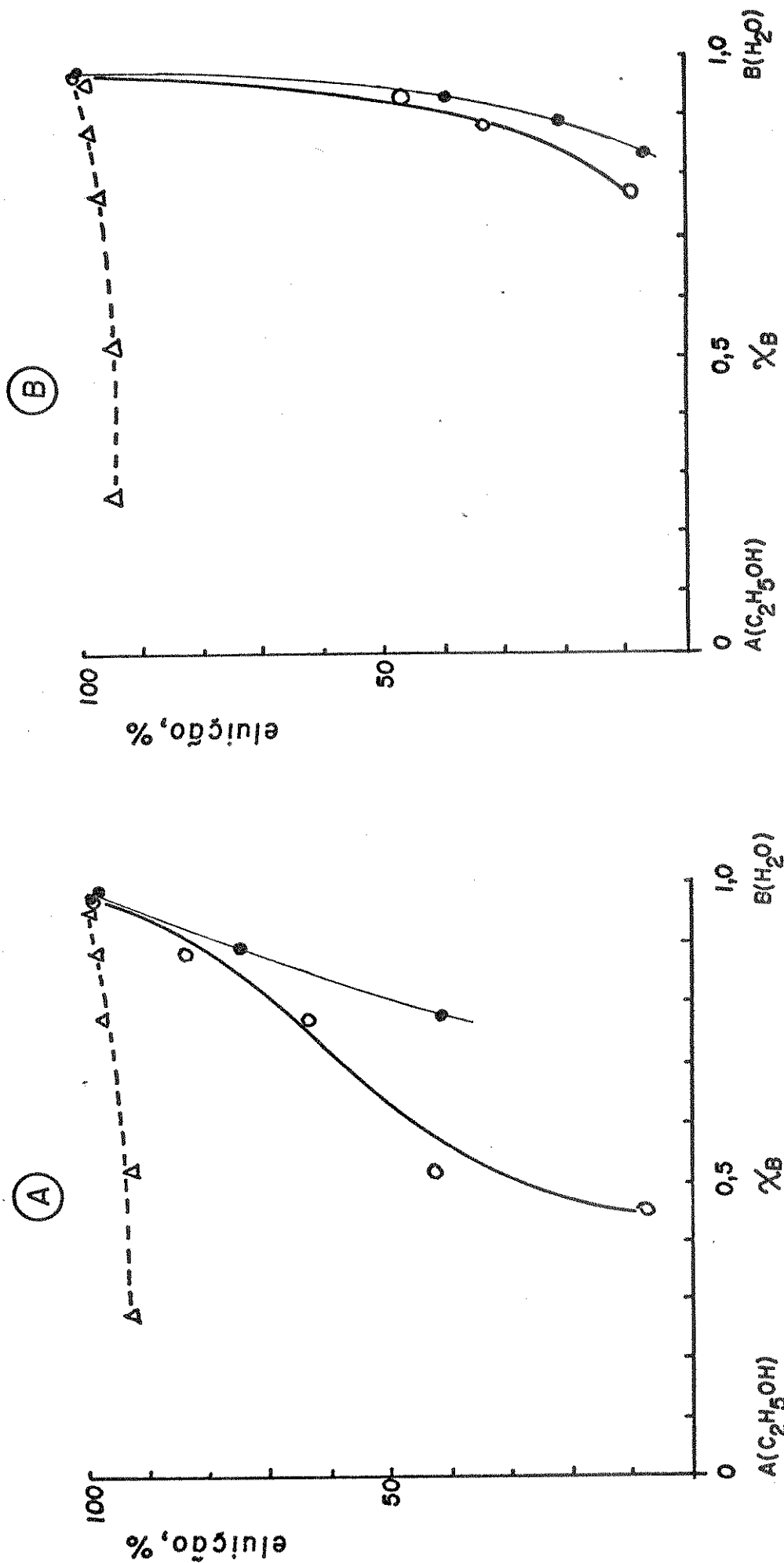


Figura 29: Curvas de eluição dos íons: (A) Zn(II) e (B) Cd(II), com misturas de etanol-água contendo HCl:

- Δ - usando-se HCl 0,1M e sílica-gel não funcionalizada
- $\circ$ - usando-se HCl 0,1M e sílica-gel funcionalizada (IPG)
- $\bullet$ - usando-se HCl 0,075M e sílica gel funcionalizada (IPG)

efetuados devido a formação de resíduos marrom escuro durante a eluição e somente são removidos quando se empregam solução ácida bem concentrada ($\sim 6M$).

III.7 - Retenção e eluição de misturas de íons

Foram preparadas várias baterias de soluções onde os números de moles de todos os íons eram mantidos constantes (1×10^{-6} mol) exceto um cujo número de moles era de 20×10^{-6} ou 2×10^{-6} moles num determinado volume de mistura ($\sim 10ml$). Tal procedimento teve como principal finalidade estudar o efeito da competição no processo de eluição dos íons em menor concentração.

O procedimento adotado para cada solução era sempre o mesmo, isto é, cerca de 10 ml de solução era percolada pela coluna contendo 2g de IPG, mantendo-se sempre a mesma vazão. O método usado na eluição foi, também, o mesmo empregado para os íons individualmente, sendo que agora, a solução obtida na eluição apresentava uma mistura de íons metálicos. A solução usada na eluição era formada pelo HCl 0,1M em mistura de álcool e água, cuja fração molar da água, x_B , era de 0,88.

A solução eluente era recolhida da coluna em um balão volumétrico de 50 ml e posteriormente analisada através de espectrometria de absorção atômica (194). Para isso empregou-se várias baterias de padrões individuais para os metais contendo diferentes concentrações desses íons e, usando-se como solvente nessas preparações, uma mistura idêntica de álcool e água, daquela empregada nas referidas eluições.

Nesses estudos, foram preparados dois grupos de misturas de íons metálicos: um contendo Fe(III) nas misturas e o outro com ausência desse metal. O objetivo disso foi verificar o efeito competidor do íon Fe(III) na eluição dos demais íons. Nas pesquisas realizadas por Terada e colaboradores (117) em que utilizaram grupos 2-mercaptobenzotiazol suporta -

dos em sílica gel, fizeram um trabalho análogo de preconcentração de vários metais a partir de soluções aquosas. Esses pesquisadores observaram que a presença de Fe(III) em nível de 1ppm na mistura reduz significativamente a recuperação dos íons de Cd(II), Cu(II), Pb(II) e Zn(II).

Os resultados obtidos neste trabalho são apresentados nas Tabelas III.21 e III.22.

Tabela III.21

Efeito de vários íons na recuperação de metais com presença de Fe(III)

íon metálico	nº moles usados ^b x 10 ⁶	Recuperação (%) ^a				
		Cu(II)	Ni(II)	Fe(III)	Zn(II)	Cd(II)
Cu(II)	20	-	~100	78	20	5
	2	-	~100	78	14	10
Ni(II)	20	79	-	73	19	12
	2	71	-	85	17	19
Fe(III)	20	71	~100	-	20	16
	2	65	80	-	15	23
Zn(II)	20	69	~100	87	-	18
	2	75	~100	89	-	16
Cd(II)	20	79	~100	76	19	-
	2	69	94	78	19	-

^a metal: 1×10^{-6} mol num determinado volume da mistura (~10ml).

^b número de moles de cada metal em cerca de ~10ml da mistura.

Tabela III.22

Efeito de vários íons na recuperação de metais na ausência de Fe(III)

íon me tálico	nº moles usados $\times 10^6$	Recuperação (%) *			
		Cu(II)	Ni(II)	Zn(II)	Cd(II)
Cu(II)	20	-	~100	17	6
	2	-	~100	14	12
Ni(II)	20	71	-	16	13
	2	71	-	14	14
Zn(II)	20	43	94	-	15
	2	79	~100	-	19
Cd(II)	20	59	94	19	-
	2	86	~100	21	-

* metal: 1×10^{-6} mol num determinado volume da mistura (~10ml).

Analisando-se os resultados, nota-se que em todos os casos o Ni(II) foi praticamente recuperado. Os íons de Cu(II) e Fe(III) são parcialmente recuperados (Tabelas III.21 e III.22) enquanto que, o Zn(II) e Cd(II) apresentam recuperação bastante reduzida em todos os casos. Observando-se os gráficos das Figuras 29A e 29B nota-se que o Zn(II) deveria apresentar recuperação da ordem de 87% e o Cd(II) da ordem de 32%. O Ni(II) e Fe(III) tiveram suas recuperações maiores que as esperadas. Isso indica que nas preconcentrações de misturas de metais, a recuperação de um determinado íon pode diferir de seu comportamento individual, fato também observado na literatura (117).

Comparando-se os resultados das Tabelas III.21 e III.22 nota-se que, a presença de Fe(III) não ocasiona altera-

ções sensíveis na recuperação dos outros íons metálicos, diferindo desta maneira dos sistemas estudados por Terada e colaboradores (117).

III.8 - Preconcentração de metais a partir de etanol carburante hidratado.

O etanol comercial, ou simplesmente denominado de álcool, designa uma mistura etanol-água. A presença dessas duas substâncias acrescidas de outras impurezas que normalmente ocorrem, definem os diversos tipos de álcool no mercado: álcool anidro ou absoluto, álcool hidratado carburante, álcool retificado industrial, fino ou extra-fino, álcool bruto ou de segunda, etc. Sua utilização compreende, principalmente, as seguintes áreas de interesse: industrial, alimentícia, alcoolquímica e combustível (194).

Os estudos desenvolvidos nessa área, especialmente com álcool usado como combustível para veículos motorizados, tem sido feitos como por exemplo na tentativa de se detectar os metais presentes e sua possível ação corrosiva sobre as ligas metálicas em uso. Nesse sentido, vem sendo realizados estudos cinéticos de corrosão em componentes de automóveis, tais como tanques de armazenamento, bóias de tanques e filtros (197-200).

A origem dos metais contidos no álcool, pode ter sido por via biológica ou por via tecnológica. Os elementos que fazem parte da composição biológica da matéria-prima são: potássio, magnésio, cálcio, sódio e os micronutrientes: ferro, zinco, manganês, cobre, cobalto e molibdênio.

Os de natureza tecnológica são provenientes (196):

- dos tratamentos químicos da planta, como inseticidas e fungicidas contendo cobre e chumbo;

- dos diversos materiais com os quais o álcool entra em contato durante o processamento e armazenamento, destacando-

-se a presença de cobre, zinco, estanho, ferro e alumínio;

- das impurezas, presentes nos reagentes químicos usados no processo de fabricação, tais como agentes desidratantes como o benzeno, a benzina, o desidratol, o ciclohexano, os agentes desnaturantes como o azul de metileno, cânfora, piridina, e os agentes neutralizantes como o hidróxido de sódio.

A importância prática do estudo desses elementos presentes no álcool se destina às especificações do produto em termos de limites máximos permissíveis, de acordo com a finalidade a que se destina o etanol.

Os métodos para detectar metais em álcool são: por fluorescência de Raios-X, nas análises qualitativas e por espectrometria de absorção atômica, nas análises quantitativas. A análise elementar pode ser realizada tanto nos resíduos sólidos presentes no álcool, como nos filtrados obtidos.

Para análise do filtrado faz-se, inicialmente, preconcentração do material por evaporação à secura, seguida de análise do resíduo. Os resultados das análises elementares, em ambos os casos, são expressos em massa do elemento no volume de álcool original (195).

O método apresentado neste trabalho, consiste na preconcentração dos íons metálicos a partir do filtrado de amostras de álcool carburante hidratado, usando-se coluna de vidro contendo 2g de IPG.

As amostras de álcool foram colhidas diretamente das colunas de destilação de três usinas produtoras localizadas na região de Araraquara - SP. Em seguida, cada amostra era filtrada em papel de filtro, seu volume era medido e percolado através da coluna cromatográfica, com procedimento análogo ao efetuado nos estudos anteriores.

A eluição dos metais na coluna foi efetuada usando-se excesso de solução eluente (sol.HCl 0,1M com 30% de etanol) para garantir a completa remoção desses íons. A solução era reco

lhida em balão volumétrico de 50ml e, a seguir analisada através de absorção atômica. Os resultados obtidos nessas análises para os metais estudados neste trabalho, são mostrados na Tabela III.23.

Tabela III.23

Análise dos metais presentes em etanol carburante hidratado.

Procedência das amostras	íons metálicos ($\mu\text{g.l}^{-1}$)			
	Cu(II)	Ni(II)	Fe(III)	Zn(II)
U. Zanin	210 $\pm$ 20	13 $\pm$ 6	2,0 $\pm$ 0,2	2,0 $\pm$ 0,5
U. Maringá	5000 $\pm$ 50	110 $\pm$ 8	—	4,8 $\pm$ 0,5
U. Santa Cruz	9 $\pm$ 3	3,7 $\pm$ 0,3	9,0 $\pm$ 0,9	2,6 $\pm$ 0,3

Em todas as análises por espectrometria de absorção atômica feitas neste trabalho, verificou-se que, as curvas de padronização apresentavam boa linearidade na faixa de concentração estudada.

Os resultados apresentados na tabela anterior mostram que o teor de Cu(II) obtidos nas amostras de álcool da Usina Maringá S.A. apresentaram valor bastante elevado desse elemento pelo fato das referidas amostras terem sido recolhidas de uma antiga coluna de destilação, construída com paredes de cobre. As demais amostras foram obtidas de colunas de destilação modernas de aço inoxidável. Os valores encontrados nessas análises apresentam ordem de grandeza comparáveis com resultados encontrados na literatura (195).

IV - CONCLUSÕES

As superfícies de várias amostras de sílica gel foram modificadas com introdução de grupos 3-propilimidazol via ligação química, obtendo-se diferentes graus de funcionalização, como atestaram as análises desses materiais.

Dos estudos de adsorção a partir de soluções de haletos de metais de transição e de pós-transição em acetona e etanol, verificou-se que os valores médios das capacidades de adsorção dos metais determinados pelas isotermas de adsorção, são de aproximadamente $0,36 \times 10^{-3} \text{ mol.g}^{-1}$ e $0,25 \times 10^{-3} \text{ mol.g}^{-1}$ nesses solventes, respectivamente (201-204).

Analizando-se as isotermas construídas com base nos dados experimentais, verificou-se que em todos os sistemas estudados pode ser aplicado o modelo de adsorção de Langmuir. Desse estudos observou-se, ainda que:

1- A capacidade de adsorção, n^S , do material adsorvente, num mesmo solvente pode variar quando se empregam diferentes haletos de um mesmo metal.

2- O solvente tem importante influência nos sistemas estudados, que ocorrem na interface sólido-líquido, podendo este ser envolvido em interações com o soluto e com o material adsorvente.

3- Os valores de n^S são, geralmente, maiores em acetona que em etanol, enquanto que as intensidades de adsorção K' , são em geral, maiores em etanol. A grandeza dessa constante K' sugere que a adsorção deve ocorrer com coordenação do metal com o nitrogênio do grupo imidazol.

4- Os valores de n^S são pouco afetados pela variação de temperatura na adsorção, enquanto que K' decresce com a diminuição de temperatura. Isto pode ser indicativo de um processo de adsorção endotérmico.

5- As variações nas densidades superficiais de moléculas

las pendentes afetam pouco a capacidade de adsorção do material adsorvente e isso sugere que, a formação de complexo de um metal com o grupo imidazol exige determinado espaçamento e orientação das moléculas pendentes na superfície do suporte.

6 - A natureza da interação do íon metálico com o grupo imidazol ancorado pode ser avaliada através da análise de seus espectros vibracionais, notando-se deslocamentos de bandas para frequências mais altas em relação às respectivas frequências apresentadas pelo IPG localizadas, principalmente, em 1505cm^{-1} .

7 - O uso de técnica de EPR permitiu determinar a simetria local do complexo de cloreto de cobre (II) com o grupo 3-propilimidazol suportado no gel.

Do estudo de preconcentração de metais usando-se técnicas de cromatografia de coluna, tendo-se IPG como fase estacionária e, empregando-se eluentes formados por misturas de etanol-água contendo HCl, verificou-se ser possível a recuperação de íons metálicos dissolvidos em etanol (205). Quando se tem misturas de metais, a recuperação de cada metal na mistura pode diferenciar de seu comportamento individual. Entretanto, o método pode ser aplicado na extração de vários íons metálicos presentes em álcool carburante hidratado, como forma alternativa e muito mais prática, quando comparado com métodos usuais.

V - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. R.P. W. Scott
Adv. Chromatogr. 20, 167 (1982).
2. K. S.W. Sing e J.D. Madeley
J. Appl. Chem. 3, 549 (1953).
3. R.K. Iler
"The Chemistry of Silica", John Wiley & Sons, New York, 1979.
p.624-714.
4. K. Unger
Angew. Chem. Int. Ed. 11, 267 (1972).
5. E.G. Roshow
"Comprehensive Inorganic Chemistry", Pergamon Press, New York,
1st. Ed., 1973, Vol. 1, p. 1413.
6. A.J. van Roosmalen e J.C. Mol
J. Phys. Chem. 82, 2748 (1978).
7. R.L. Burwell, Jr.
Chemtech, 370 (1974).
8. R. Ciola
"Fundamentos da Catálise", EDUSP, São Paulo, 1ª Ed., 1981,
p.73 e 74.
9. S. Brunauer, P.H. Emmett e E. Teller
J. Am. Chem. Soc. 60, 309 (1938).

10. C.G. Armistead, A.J. Tyler, F.H. Hambleton, S.A. Mitchell e J.A. Hockey
J. Phys. Chem. 73, 3947 (1969).
11. J. H. de Boer, M.E.A. Hermans e J.M. Vleeskens
Proc. Koninkl. Ned. Akad. Wetenschap., B 60, 44(1957).
12. F.H. Hambleton, J.A. Hockey e J.A.G. Taylor
Trans. Faraday Soc. 62, 801 (1966).
13. J.J. Fripiat e U. Uytterhoeven
J. Phys. Chem. 66, 800 (1962).
14. V. Y. Davydov, U.V. Kiselev e L.T. Zhuravlev
Trans. Faraday Soc. 60, 2254 (1964).
15. S. Kondo, K. Tomoi e C. Pak
Bull. Chem. Soc. Jpn. 52, 2046 (1979).
16. G.D. Chukin e V. I. Malevich
Zh. Prikl. Spektrosk. 26, 294 (1977), apud C.A. 86:163019c.
17. J.B. Peri e A.L. Hensley, Jr.
J. Phys. Chem. 72, 2926 (1968).
18. K. Tsutsumi, H. Emori e H. Takahashi
Bull. Chem. Soc. Jpn. 48, 2613 (1975).
19. A.A. Agzamkhodzhaev, L.T. Zhuravlev, A.V. Kiselev e K. Ya. Shengeliy,
Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim. 10, 2111 (1969), apud C.A. 72:47835c.

20. E. Grushka e E.J. Kikta, Jr.
Anal. Chem. 49, 1004A (1977).
21. V.M. Mastikhin, V.S. Levchuk e Yu. V. Chaikin
Kinet. Katal. 13, 1337 (1972); apud C.A. 78:34258r.
22. K. Unger e E. Gallei
Z. Polymere 237, 358 (1970).
23. L.T. Zhuravlev, A.V. Kiselev, V.P. Naidina e A.L. Polyakov
Zh. Fiz. Khim. 37, 1113, 1216 (1963).
24. L.T. Zhuravlev e A.V. Kiselev
Kolloidnyi Zh. 24, 22 (1962).
25. L.T. Zhuravlev e A.V. Kiselev
Zh. Fiz. Kim. 39, 236 (1965).
26. R.K. Iler
J. Chromatogr. 209, 341 (1981).
27. J.H. Anderson, Jr. e K.A. Wickersheim
Surface Sci. 2, 252 (1964).
28. S.A. Mitchel
Chem. Ind. (London) 23, 924 (1966).
29. B.G. Linsen
"The Physical and Chemical Aspects of Adsorbents and Catalysts", Academic Press, New York, 1970.
30. R. P.W.Scott e S. Traiman
J. Chromatogr. 196, 193 (1980).

31. R.P.W. Scott e P. Kucera
J. Chromatogr. 149, 93 (1978).
32. R.P.W. Scott e P. Kucera
J. Chromatogr. 171, 37 (1979).
33. D. Dollimore
Thermochim. Acta. 50, 123 (1981).
34. W.K. Lowen e E.C. Brose
J. Phys. Chem. 65, 16 (1961).
35. K.G. Allum, R.D. Hancock e I.V. Howell, S. Mackenzie, R.G.
Pitkethly e P.J. Robinson
J. Organometal. Chem. 87, 203 (1975).
36. M. Gapka e J. Hetflejš
H. Coll. Czech. Chem. Commun. 39, 154 (1974).
37. D.C. Bailey e S.H. Langer
Chem. Rev. 81, 109 (1981).
38. D.D. Whitehurst
Chemtech, 44 (1980).
39. D.E. Leyden e G.H. Luntrell
Anal. Chem. 47, 1612 (1975).
40. K. Mosbach
Sci. Am. 224, 26 (1971).
41. G.J. Leigh e C.J. Picket
J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1797 (1977).

42. A.K. Rastogi
Chemtech, 353 (1975).
43. D.C. Neckers
Chemtech, 108 (1978).
44. M.M. Guedes da Mota, F.G. Roemer e B. Griepink
Fresenius Z. Anal. Chem. 287, 19 (1977).
45. I. Sebéstian e I. Halász
"Adv. in Chromatogr.", M. Dekker, New York, 1976, Vol. 14,
p.75.
46. O.E. Brust, I. Sebéstian e I. Halász
J. Chromatogr. 83, 15 (1973).
47. D.C. Locke, J. T. Schmermund e B. Banner
Anal. Chem. 44, 90 (1972).
48. J.J. Kikland e J. J. Destefans
J. Chromatogr. Sci. 8, 309 (1970).
49. D.C. Locke
J. Chromatogr. Sci. 11, 120 (1973).
50. C.R. Hastings, W.A. Aue e F.N. Larsen
J. Chromatogr. 60, 329 (1971).
51. J.S. Fritz e J.N. King
Anal. Chem. 48, 570 (1976)
52. R.K. Iler
"The Colloid Chemistry of Silica and Silicates",
Cornell Univ. Press, Ithaca, New York, 1955.

53. W. Stöber, G. Bauer e K. Thomas
Ann. Chem. 604, 104 (1957).
54. H. Deuel e J. Wartmann
Helv. Chim. Acta 42, 1160 (1959).
55. U.P. Strauss e Y.P. Leung
J. Am. Chem. Soc. 87, 1476 (1965).
56. M. Bartholin, C.H. Graillat, A. Guyot, G. Coudurier,
J. Bandiera e C. Naccache
J. Mol. Cat. 3, 17 (1977/78).
57. F.J. Kabot e S. Ettre
J. Gas Chromatogr. 2, 21 (1964).
58. J. Wartmann e H. Deuel
Helv. Chim. Acta 42, 1166 (1959).
59. H.P. Boehm e M. Schneider
Z. Anorg. Allg. Chem. 304, 326 (1959).
60. E.W. Abel, F.W. Pollard, P.C. Uden e G.D. Nickless
J. Chromatogr. 22, 23 (1966).
61. I. Sebástian e I. Halász
Chromatographia 7, 371 (1974).
62. R.L. Burwell, Jr., R.G. Pearson, G.L. Haller, P.B. Tjok e
S.P. Clock
Inorg. Chem. 4, 1123 (1965).
63. J. H. Anderson
J. Catal. 26, 277 (1972).

64. K. Taniguchi, M. Nakajima, S. Yoshida e K. Tarama
Bull. Inst. Chem. Res. 49, 212 (1971) apud C.A. 76:117824g.
65. F. Vydra e J. Galba
Collect. Czech. Chem. Comm. 34, 3471 (1969) apud C.A. 72:
36107r.
66. I.P. Baletskii
Adsorbts. Adsorbenty 9, 39 (1981) apud C.A. 97:169576f.
67. J.P. Candlin e H. Thomas
Adv. Chem. Ser. 132, 212 (1974).
68. F.R.Hartley e P.N. Vezey
"Advances in Organometallic Chemistry", Academic Press, New
York, 1977, vol. 15, p. 189.
69. P.R. Rony e J.F. Roth
J. Mol. Catal. 1, 13 (1975).
70. British Petroleum Co. Ltd., Netherlands Patent
7,006,740 (1970).
71. K.G. Allum, S. Mckenzie e R.C. Pitkethly
U.S. Patent 3,726,809 (1973).
72. R. Jackson, J. Ruddlesden, D.J. Thompson e R. Whelan
J. Organometal. Chem. 125, 57 (1977).
73. F.R.W.P. Wild, G. Gubitosa, H.H. Brintzinger
J. Organometal. Chem. 148, 73 (1978).
74. R. Pierantozzi, K.J. McQuade, B.C. Gates, M. Wolf,

- H. Knozinger, W.J. Ruhmann
J. Am. Chem. Soc. 101, 5436 (1979).
75. K. Tanaka, S. Shinoda, N. Takai, H. Takahashi e Y. Saito
Bull. Chem. Soc. Jpn. 53, 1242 (1980).
76. J.G. P. Espínola
"Adsorção na interface N-(2-aminoetil) (3-aminopropil) sílica/soluções dos cátions divalentes de cobalto, níquel, cobre e zinco em álcool e acetona", tese de doutorado, Inst. de Química da UNICAMP, Campinas (1984).
77. O. Leal, D.L. Anderson, R.G. Bowman, F. Basoto e R.L. Burwell, Jr.
J. Am. Chem. Soc. 97, 5125 (1975).
78. V.V. Skopenko, T.P. Lishiko, T.A. Sukhan, A.K. Trofimchuk e V.V. Trachevskii
Russ. J. Inorg. Chem. 26, 1331 (1981).
79. K.B. Yatsimirskii, A.P. Filippov e G.A. Karpenko
Dokl. Phys. Chem. 251, 251 (1980).
80. K.K. Unger
"Porous Silica", Elsevier, New York, 1979, Chap. 3.
81. C. Fulcher, M.A. Crowell, R. Bayliss, K.B. Holland e J.R. Jezorek
Anal. Chim. Acta 129, 29 (1981).
82. L.W. Burggraf
Gov. Rep. Announce Index (U.S.) 82 (23), 4840 (1982)
apud C.A. 98:43430f.

83. C.H. Lochmüller e D.R. Wilder
Anal. Chim. Acta 118, 101 (1980).
84. C.H. Lochmüller, S.F. Marshall e D.R. Wilder
Anal. Chem. 52, 19 (1980).
85. L.W. Burggraf, D.S. Kendall, D.E. Leyden e F.J. Pern
Anal. Chim. Acta 129, 19 (1981).
86. D.W. Sindorf e G.E. Maciel
J. Phys. Chem. 86, 5208 (1982).
87. D.W. Sindorf e G.E. Maciel
J. Am. Chem. Soc. 105, 3767 (1983).
88. S. Shimoda e Y. Saito
Inorg. Chim. Acta 63, 23 (1982).
89. E. Bayer, K. Albert, J. Reiners e M. Nieder
J. Chromatogr. 264, 197 (1983).
90. S.I. Woo e C.G. Hill, Jr.
J. Mol. Catl. 15, 309 (1982).
91. D.M. Hercules, L.E. Cox, S. Onisick, G.D. Nicholsand e J.C. Carver
Anal. Chem. 45, 1973 (1973).
92. B. Arkles
Chemtech, 766 (1977).
93. K.K. Unger, N. Becker e P. Roumeliots
J. Chromatogr. 125, 115 (1976).

94. K. Karch, I. Sebéstian e I. Halász
J. Chromatogr. 122, 3 (1976).
95. A. von Zelewsky e J.M. Bemtgen
Inorg. Chem. 21, 1771 (1982).
96. G. Martini e L. Burlamacchi
J. Phys. Chem. 83, 2505 (1979).
97. A. Abragam e H.M.L. Pryce
Proc. Roy. Soc. A 205, 135 (1951).
98. D. Kivelson e R. Neiman
J. Chem. Phys. 35, 149 (1961).
99. I. Halász e I. Sebéstian
Angew. Chem. Int. Ed. 8, 453 (1969).
100. J.J. Pesek e J.A. Graham
Anal. Chem. 49, 133 (1977).
101. B.L. Karger e G. Sibley
Anal. Chem. 45, 740 (1973).
102. B.L. Karger, R. Gant, A. Hartkopf e P.H. Weiner
J. Chromatogr. 128, 65 (1976).
103. C. Horváth, W. Melander e I. Molnár
J. Chromatogr. 125, 129 (1976).
104. C. Horváth, W. Melander e I. Molnár
Anal. Chem. 49, 142 (1977).

105. L.R. Snyder e T.C. Schunk
Anal. Chem. 54, 1764 (1982).
106. H.P. Boehm
Angew. Chem. internat. Edit. 5, 533 (1966).
107. M.C.A. Foucault
Anal. Chem. 51, 459 (1979).
108. A. Deratani e B. Sebillle
Anal. Chem. 53, 1742 (1981).
109. K. Saitoh e N. Suzuki
Anal. Chem. 52, 30 (1980).
110. C.W. Blount, D.E. Leyden, T.L. Thomas e S.M. Guill
Anal. Chem. 45, 1045 (1973).
111. M.B. Colella, S. Siggia e R.M. Barnes
Anal. Chem. 52, 967 (1980).
112. P. Figura e B. McDuffie
Anal. Chem. 49, 1950 (1977).
113. M.B. Colella, S. Siggia e R.M. Barnes
Anal. Chem. 52, 2347 (1980).
114. R.E. Sturgeon, S.S. Berman, S.N. Willie e J.A.H. Desaulniers
Anal. Chem. 53, 2337 (1981).
115. H. Watanabe, K. Goto, S. Taguchi, J.W. McLaren, S.S. Berman
e D.S. Russell
Anal. Chem. 53, 738 (1981).

116. K. Terada e K. Nakamura
Talanta 28, 123 (1981).
117. K. Terada, A. Inoue, J. Inamura e T. Kiba
Bull. Chem. Soc. Japan 50, 1060 (1977).
118. D.E. Leyden e G.H. Luttrell
Anal. Chem. 47, 1612 (1975).
119. K.F. Sugawara, H.H. Weetall e D.G. Schucker
Anal. Chem. 46, 489 (1974).
120. D.E. Leyden e G.H. Luttrell
Anal. Chim. Acta 84, 97 (1976).
121. G.M. Orf. e J.S. Fritz
Anal. Chem. 50, 1328 (1978).
122. D. Leyden, M.L. Steele e B.B. Jablonski
Anal. Chim. Acta 100, 545 (1978).
123. M. Verzele e M. De Potter
J. High Resol. Chromatogr. & Chromatogr. Comm., 151 (1979).
124. K. Hirayama e N. Unohara
Nihon Daigaku Kogakubu Kiyo, Bunorui A 20, 241 (1979) apud
C.A. 93:60431w.
125. D.E. Leyden
Mol. Macromol. Monogr. 7, 321 (1980) apud C.A. 94:40765a.
126. P. Grossmann e W. Simon
J. Chromatogr. 235, 351 (1982).

127. M. Nakajima, K. Kimura e T. Shono
Anal. Chem. 55, 463 (1983).
128. P.G. Malone e R.A. Karn
Gov. Rep. Announce. Index (U.S.) 83, 499 (1983)
apud C.A. 98:13175Or.
129. E. Mentasti, M.C. Gennaro, C. Baiocchi, P. Mirti e E. Campi
Ann. Chim. (Roma) 73, 123 (1983) apud C.A. 98:227054t.
130. G.V. Kudryavtsev, G.V. Lisichkin e V.M. Ivanov
Zh. Anal. Khimii 38, 22 (1983).
131. S. Voyutsky
"Colloid Chemistry", Mir Publ. Moscow 1978, p. 92,93,
151-162.
132. P.C. Hiemenz
"Principles of Colloid and Surface Chemistry",
Marcel Dekker Inc. , New York, 2rd. Ed., 1977, p. 288.
133. A.W. Adamson
"Physical Chemistry of Surfaces", John Wiley & Sons, New
York, 3rd. Ed., 1976, p. 387.
134. B. Tamamushi
"Adsorption From Solution", Academic Press, 1983, p. 79.
135. C.A. Matuszak e A.J. Matuszak
J. Chem. Ed. 53, 280 (1976).
136. R.J. Sundberg e R.B. Martin
Chem. Rev. 74, 471 (1974).

137. J.A. Welleman, F.B. Hulsbergen, J. Verbiest e J. Reedijk
J. Inorg. Nucl. Chem. 40, 143 (1978).
138. K. Hofmann
"Imidazole and its Derivatives", Part I, Interscience,
New York, 1953, p. 15 e 16.
139. J.M. Bauman e J.C. Wang
Inorg. Chem. 3, 368 (1964).
140. W.J. Eilbeck, F. Holmes e A.E. Underhill
J. Chem. Soc. (A), 757 (1967).
141. B.K.S. Lundberg
Acta Crystallogr. 21, 901 (1966).
142. C. Perchard e A. Novak
J. Chim. Phys. 65, 1964 (1968).
143. D.M.L. Goodgame, M. Goodgame, P.J. Hayward e G.W. Rayner-
Canham
Inorg. Chem. 7, 2447 (1968).
144. C.E. Taylor e A.E. Underhill
J. Chem. Soc. (A), 368 (1969).
145. D.M.L. Goodgame, M. Goddgame e G.W. Rayner-Canham
Inorg. Chim. Acta 3, 406 (1969).
146. J. Reedijk
Rec. Trav. Chim. 88, 1451 (1969).
147. J. Reedijk
Inorg. Chim. Acta 3, 517 (1969).

148. C. Perchard e A. Novak
Spectrochim. Acta 26A, 871 (1970).
149. J. Reedijk
J. Inorg. Nucl. Chem. 33, 179 (1971).
150. J. Reedijk
Rec. Trav. Chim. 90, 1249 (1971).
151. A.K.Das e D.V. Ramana Rao
Indian J. Chem. 9, 480 (1971).
152. E.S. Domnina, Yu. N. Ivlev, N.I. Shergina, N.N. Chipanina,
L.V. Beleusova, Yu. L. Frolov. e G.G. Skvortsova
Zh. Obshch. Khim. 41, 1102 (1971) apud C.A. 75:75632q.
153. J. Reedijk e B. Nieuwenhuijse
Rec. Trav. Chim. 91, 533 (1972).
154. B.K.S. Lundberg
Acta Chim. Scand. 26, 3977 (1972).
155. J.B. Jensen
Acta Chim. Scand. 27, 3563 (1973).
156. A.D. Garnovskii, V.V. Skopenko, M.I. Knyazhanskii, O. A.
Osipov, P.V. Gilyanovskii e T.D. Artyukhovich
Zh. Obshch. Khim. 42, 2068 (1972) apud C.A. 78:21996e.
157. M. Massacesi e G. Ponticelli
J. Inorg. Nucl. Chem. 36, 2209 (1974).
158. B.C. Cornilsen e K. Nakamoto
J. Inorg. Nucl. Chem. 36, 2467 (1974).

159. J.C. Jansen e J. Reedijk
J. Naturforsch. Teil B 29, 527 (1974) apud C.A. 81:144904t.
160. J.C. Van Dam, G. Hakvoort, J.C. Jansen e J. Reedijk
J. Inorg. Nucl. Chem. 37, 713 (1975).
161. K. C. Dash e P. Pujari
J. Inorg. Nucl. Chem. 37, 2061 (1975).
162. P. Pujari e K.C. Dash
J. Inorg. Nucl. Chem. 38, 2183 (1976).
163. N. Dinh Phung, J.C. Tedenac e M. Maurin
J. Inorg. Nucl. Chem. 38, 2316 (1976).
164. S.A. Cotton, P.V. H. Pisani e R. Stubbs
Inorg. Nucl. Chem. Letters 12, 695 (1976).
165. T. Yoshimura, T. Ozaki, Y. Shintani e H. Watanabe
J. Inorg. Nucl. Chem. 38, 1879 (1976).
166. G. Roychoudhury e K.C. Dash
Transiton Met. Chem. 2, 253 (1977).
167. M. Massacesi, G. Ponticelli, V.B. Addepalli e V.G. Krishnan
J. Mol. Struct. 51, 27 (1979).
168. J.A. C. van Ooijen, J. Reedijk e A.L. Spek
J. Chem. Soc. Dalton Trans. 7, 1183 (1979).
169. G.R. Chaudhury e K.C. Dash
J. Indian Chem. Soc. 56, 87 (1979).

170. M. Massacesi, G. Ponticelli, C. Ramachary e V.G.Krishnan
Transition Met. Chem. 5, 353 (1980).
171. J.B. Hodgson, G.C. Percy e D.A. Thornton
J. Mol. Struct. 66, 81 (1980).
172. J. Reedijk
Transition Met. Chem. 6 , 195 (1981).
173. M. Biddau, M. Massacesi, R. Pinna e G. Ponticelli
Spectrochim. Acta. 37A, 315 (1981).
174. M. Sato, K. Kondo e K. Takemoto
Makromol. Chem. 179, 601 (1978) apud C.A. 88:191652p.
175. P. Mohr, K. Pommerening, M. Kuehn, J. Stanberg e M. Benes
Affinity Chromatogr. Proc. Int. Symp., 129 (1978)
apud C.A. 90:50791n.
176. M. Sato, K. Kondo e K. Takemoto
J. Macromol. Sci. Chem. A14, 339 (1980).
177. T. Ouchi, A. Kobayashi e M. Imoto
J. Macromol. Sci. Chem. A17, 771 (1982).
178. T. Ouchi, A. Kobayashi e M. Imoto
J. Macromol. Sci. Chem. A17, 791 (1982).
179. F. Basolo, B. M. Hoffman e J. A. Ibers
Acc. Chem. Res. 8, 384 (1975).
180. M.A. Álvares da Silva
"Síntese e Imobilização de Complexos de Co(II) com grupos
3-propilimidazol ancorados em $(\text{SiO}_2)_n$ ", tese de mestrado,

Instituto de Química da UNICAMP - Campinas S.P. (1984).

181. P.R. Melo Freitas

Anais do 1º Congresso Brasileiro de Alcoolquímica, IBP, Rio de Janeiro, 1981, p. 153.

182. J.W. Ryan, G.K. Menzie e J.L. Speier

J. Am. Chem. Soc. 82, 3601 (1960).

183. G. Brauer

"Química Inorganica Preparativa", Ed. Reverté S.A., 1958, p.640.

184. H.A. Flascka

"EDTA Titrations", Pergamon Press, New York, 1964.

185. A. I. Vogel

"Textbook of Quantitative Inorganic Analysis", Longman, New York, 4rd. Ed., 1978.

186. G. Martini e V. Bassetti

J. Phys. Chem. 83, 2511 (1979).

187. C.C. Ballard, E.G. Broge, R.K. Iler, D.S. St. John e J.R. McWhorter

J. Phys. Chem. 65, 20 (1961).

188. J.B. Sorell e R. Rown, Jr.

Anal. Chem. 42, 1712 (1970).

189. S. Kitahara

Bull. Chem. Soc. Japan 49, 3389 (1976).

190. S. Kondo, H. Fujiwara, E. Okazaki e T. Chii
J. Colloid Interface Sci. 75, 328 (1980).
191. S. Kitahara, K. Takada, T. Sakata e H. Muraishi
J. Colloid Interface Sci. 84, 519 (1981).
192. C. Airoidi, A. P. Chagas, e M. Namora Filho
J. Inorg. Nucl. Chem. 43, 89 (1981).
193. R.H. Grubbs
Chemtech, 512 (1977).
194. E.A. Nadai Fernandes
"Determinação de Ca, Cu, Cr, Fe, Mg, Mn, K, Na e Zn em etanol por espectrometria de absorção atômica", tese de mestrado, Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz da USP - Piracicaba, S.P. (1981).
195. I.M.R. de Andrade Brünning e E.B. Malm.
B. téc. PETROBRÁS, Rio de Janeiro 25, 217 (1982).
196. J.P. Stupiello, W. Balbo e E.A. Marino
"Destilação", Copersucar, Piracicaba S.P., 1973, 131p.
197. D.K. Tanaka, S. Wolyneć, S. Fairbanks e F.B.P. Pinto
Resumos do 8º Seminário Nacional de Corrosão, Rio de Janeiro, ABRACO, 1981, p. 59.
198. D.K. Tanaka e S. Wolyneć
Resumos do 9º Seminário Nacional de Corrosão, Rio de Janeiro, ABRACO, 1982, p. 166.
199. V. G. Wanderley, S.M. Bastos, S. Wexler e L. Uller
Resumos do 9º Seminário Nacional de Corrosão, Rio de Janeiro, ABRACO, 1982, p. 369.

200. L. Marino, O. R. Crkovic e D. Spinelli
Resumos do 9º Seminário Nacional de Corrosão, Rio de Janeiro, ABRACO, 1982, p. 383.
201. J.C. Moreira e Y. Gushikem
Resumos do 5º Encontro Regional de Química, Araraquara S.P. 1983, p. 54.
202. J.C. Moreira e Y. Gushikem
Supl. Cienc. Cult., 35ª Reunião Anual da SBPC, Belém (PA), 1983, p. 379.
203. J.C. Moreira e Y. Gushikem
Anais do II Simpósio Nacional de Química Inorgânica, SBQ, São Paulo, 1984, p. 65.
204. J.C. Moreira e Y. Gushikem
Resumos da 36ª Reunião Anual da SBPC, São Paulo, 1984, p. 447.
205. J.C. Moreira e Y. Gushikem
Resumos do XVI Congresso Latino-Americano de Química da F.L.A.Q., Rio de Janeiro, 1984, p. 343.