

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

"Este exemplar corresponde a redação final da Tese defendida por EDÉSIO FERNANDES DA COSTA ALCÂNTARA e Aprovado pela Comissão Julgadora".

Claudio Airoidi
22/10/87

"SUPERFÍCIE DE SÍLICA GEL SUPORTADA COM ACETILHIDRAZINA - PROPRIEDADES, CARACTERIZAÇÃO E QUIMISSORÇÃO DOS ÍONS METÁLICOS Co(II), Cu(II) Ni(II) E Zn(II) EM ETANOL E ACETONA".

EDÉSIO FERNANDES DA COSTA ALCÂNTARA

TESE DE MESTRADO

Orientador : Prof.Dr. Claudio Airoidi

Campinas - 1987

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

Não devemos recuar diante de problema algum, desde que se apresente a oportunidade de abordá-lo. Não devemos hesitar em prosseguir livremente a investigação das leis, misteriosas embora, que regem a vida e o espírito; o que sabemos, nada é ao lado do que nos resta aprender! Querer restringir o exame aos territórios já meio conquistado, é enganar a fé dos homens que lutaram pelo direito de livre exame, é trair as esperanças mais legítimas da ciência.

"Oliver Lodge"

Dedico esta tese:

*A meus pais, Edélio e Maria
por minha formação, pelo amor,
pelo estímulo que me dedicaram
durante toda minha vida e,
sobretudo pelo que representam
para mim.*

*A meus irmãos, Edimar, Mônica e
Marta, pela amizade sincera, in
centivo e carinho.*

AGRADECIMENTOS

- Ao Prof.Dr. Claudio Airoidi, pela sugestão do tema e orientação deste trabalho.
- Ao Instituto de Química da UNICAMP, pelas facilidades concedidas.
- Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico(CNPq) e à Coordenação do Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelas bolsas de estudos.
- Aos amigos Antonio Gouveia, Afonso Sena Gonçalves, Josefa Marileide Lira e José Geraldo Espínola, pelo incentivo, apoio e amizade.
- Ao amigo Prof. Natarajan Subramanian pelos conselhos e incentivos que levaram-me a pós-graduação.
- Ao Prof.Dr. Marco-Aurelio De Paoli, pela obtenção dos espectros eletrônicos.
- Ao colega Adley Forti Rubira pela ajuda nas medidas de área superficial.
- À Cássia, pela obtenção das curvas termogravimétricas.
- Aos Profs.Drs. Yoshitaka Gushikem, José de Alencar Simoni, Pedro Luiz O. Volpe pelas discussões e sugestões.
- Aos amigos da graduação, José Santos de Pontes e Maria Nulêda Alencar (in memoriam).
- Aos colegas Gunther, Luis Carlos, Wânia, Bete, Edgar, Margarida, Neusa, Claudete, Ziza e Severino pelo convívio no laboratório.
- À tia Alice pelo incentivo, apoio e amizade.
- Aos colegas da residência "Jardim Suspenso-77", Geraldo, Lucho, Eloi, Tony, Harley, pelo apoio durante nossa convivência em Campinas.

- À Eliene pela datilografia e a Everaldo pelos desenhos desta tese.
- Ao colega Carlos Augusto, pela revisão deste trabalho.
- A Rhodia S/A, pelas análises elementares.
- À Eliete, Rose e Eliene, da Secretaria de Pós-Graduação.
- Aos Professores, colegas e funcionários do IQ-UNICAMP que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.
- Aos colegas de minha cidade "GUARABIRA".
- À Elza Andreotti, pela amizade e colaboração.
- Aos "vizinhos da 87", pela amizade.

Meus agradecimentos

ÍNDICE

	Página
RESUMO.....	I
ABSTRACT.....	III
SÍMBOLOS E ABREVIACÕES.....	V
CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO E OBJETIVO.....	01
I.1 - SÍLICA GEL.....	01
I.1.1 - Considerações e Características.....	01
I.1.2 - Propriedades da Sílica Gel.....	02
I.1.3 - Composição da Sílica Gel.....	05
I.1.4 - A Química da Superfície da Sílica Gel...	11
I.2 - ADSORÇÃO SOBRE A SUPERFÍCIE.....	11
I.2.1 - Adsorção em Fase Vapor.....	12
I.2.2 - Adsorção em Solução Não-Aquosa.....	13
I.2.3 - Adsorção em Solução Aquosa.....	14
I.3 - MODIFICAÇÃO DA SUPERFÍCIE DA SÍLICA GEL.....	14
I.3.1 - Ligação do Tipo: $(\equiv\text{Si-O-C}\equiv)$	16
I.3.2 - Ligação do Tipo: $(\equiv\text{Si-NH-C}\equiv)$	17
I.3.3 - Ligação do Tipo: $(\equiv\text{Si-C}\equiv)$	18
I.4 - COMPLEXO METÁLICO SUPOSTADO.....	19
I.4.1 - Imobilização de Complexos Diretamente com a Superfície da Sílica Gel Pura.....	20
I.4.2 - Complexos Metálicos com Ligantes Supor- tado em Sílica Gel.....	21

I.5 - APLICAÇÕES DA SÍLICA GEL FUNCIONALIZADA EM CROMATOGRAFIA E EM CATÁLISE.....	23
I.5.1 - Aplicações em Cromatografia.....	23
I.5.2 - Aplicações em Catálise.....	26
I.6 - MÉTODOS USADOS NA CARACTERIZAÇÃO DE UMA SÍLICA FUNCIONALIZADA.....	28
I.7 - OBJETIVO.....	29
 CAPÍTULO II - PARTE EXPERIMENTAL.....	 30
II.1 - SOLVENTES E REAGENTES.....	30
II.2 - DESIDRATAÇÃO DOS CLORETOS METÁLICOS.....	32
II.3 - ATIVAÇÃO DA SUPERFÍCIE DA SÍLICA GEL.....	33
II.4 - SÍNTESE DE AGENTE MODIFICADOR.....	34
II.4.1 - 3-Cloropropiltriclorosilano.....	34
II.4.2 - 3-Cloropropiltrimetoxisilano.....	35
II.5 - SÍNTESE DA SÍLICA GEL FUNCIONALIZADA.....	36
II.5.1 - Síntese da 3-Cloropropil-sílica Gel...	36
II.5.2 - Síntese da 3-Cloropropil-sílica Gel com a Acetilhidrazina.....	37
II.6 - ANÁLISE ELEMENTAR DOS MATERIAIS FUNCIONALIZADOS E DE SEUS COMPLEXOS SUPOSTADOS.....	39
II.6.1 - Análise de Nitrogênio.....	39
II.6.2 - Análise de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio.....	40
II.6.3 - Análise de Cloreto.....	40
II.6.4 - Análise Complexométrica dos Metais....	41

II.7 - DETERMINAÇÃO DE SÍTIOS BÁSICOS DO LIGANTE ACETILHIDRAZINA SUPORTADO.....	41
II.8 - MEDIDAS DE ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA (S_{BET})..	42
II.8.1 - Pré-Aquecimento dos Sólidos Emprega- dos nas Medidas de Área Superficial Específica.....	45
II.9 - QUIMISSORÇÃO DE ÍONS METÁLICOS NA INTERFACE DE 3-AHPSG EM MEIO ETANÓLICO E ACETÔNICO.....	46
II.10 - APLICAÇÃO DA 3-AHPSG COMO FASE ESTACIONÁRIA EM CROMATOGRAFIA DE COLUNA.....	48
II.10.1 - Pré-Concentração Individual de Íons Metálicos [Co(II), Cu(II), Ni(II) e Zn(II)] em Meio Etanólico.....	49
II.11 - TITULAÇÕES CALORIMÉTRICAS.....	51
II.11.1 - Medidas Calorimétricas da Interação: Íon Metálico - Ligante Suportado (3-AHPSG) em Meio Acetônico.....	52
II.12 - ESPECTROMETRIA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NU- CLEAR DE PRÓTONS (RMN- 1H).....	58
II.13 - ESPECTROFOTOMETRIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO.	58
II.14 - ESPECTROFOTOMETRIA NAS REGIÕES DO VISÍVEL E DO INFRAVERMELHO PRÓXIMO.....	59
II.15 - ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (ATG).....	59
II.16 - REGENERAÇÃO DA SUPERFÍCIE DE 3-AHPSG, CONTENDO ÍONS METÁLICOS ANCORADOS.....	60
 CAPÍTULO III - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	 61
III.1 - IDENTIFICAÇÃO DO 3-CLOROPROPILTRIMETOXISILANO.	61
III.2 - OBSERVAÇÕES SOBRE AS REAÇÕES DE SÍNTESE DA SÍ- LICA GEL FUNCIONALIZADA.....	65

III.3 - CONSIDERAÇÕES SOBRE A QUANTIDADE E A DISTRIBUIÇÃO DOS GRUPOS ORGÂNICOS PRESENTES NA SUPERFÍCIE DA SÍLICA GEL.....	69
III.4 - DETERMINAÇÕES DA ÁREA ESPECÍFICA DA SUPERFÍCIE	73
III.5 - ESPECTROFOTOMETRIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO.	80
III.6 - FIXAÇÃO DE ÍONS METÁLICOS NA SUPERFÍCIE FUNCIONALIZADA.....	86
III.6.1 - Fenômeno de Adsorção.....	86
III.6.2 - Adsorção em Solução.....	90
III.6.3 - Tratamento dos Dados Obtidos na Quimissorção dos Haletos Metálicos na Interface de 3-AHPSG.....	94
III.7 - ENTALPIAS DE INTERAÇÃO ÍONS METÁLICOS - LIGANTE SUPORTADO (3-AHPSG).....	111
III.8 - PRÉ-CONCENTRAÇÃO INDIVIDUAL DE ÍONS METÁLICOS [Co(II), Cu(II), Ni(II) e Zn(II)] EM MEIO ETANÓLICO.....	123
III.9 - FORMAÇÃO DE COMPLEXOS SUPORTADOS EM 3-AHPSG...	131
III.10 - ESPECTROS ELETRÔNICOS DOS COMPLEXOS SUPORTADOS DE CuCl ₂ E CoCl ₂ EM 3-AHPSG, NAS REGIÕES DO VISÍVEL E DO INFRAVERMELHO PRÓXIMO.....	134
III.11 - ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (ATG).....	141
III.12 - REGENERAÇÃO DA SUPERFÍCIE 3-AHPSG, CONTENDO ÍONS METÁLICOS ANCORADOS.....	143
CAPÍTULO IV - CONCLUSÕES.....	145

APÊNDICE I - Tabelas de Dados e Medidas Efetuadas no Medidor de Área CG-2000.....	149
APÊNDICE II - Tabelas e Gráficos das Titulações Calo- rimétricas.....	153
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	159

RESUMO

TÍTULO: "Superfície de Sílica Gel Suportada com Acetilhidrazina-Propriedades, Caracterização e Quimissorção dos Íons Metálicos Co(II), Cu(II), Ni(II) e Zn(II) em Etanol e Acetona".

Autor: Edésio Fernandes da Costa Alcântara

Orientador: Prof.Dr. Claudio Airoidi

Endereço: UNICAMP - Instituto de Química, Caixa Postal 6154 -
CEP: 13.081 - Campinas - SP - Brasil.

A superfície da sílica gel de área superficial (S_{BET}) $503,0 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, foi funcionalizada covalentemente com os grupos 3-cloropropiltrimetoxissilano e acetilhidrazina, obtendo-se o produto 3-acetilhidrazinapropil-sílica gel (3-AHPSG). Em consequência, a área superficial diminuiu de $59,0 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ em relação ao material de partida.

A análise de nitrogênio mostrou que $0,357 \text{ mmol}$ de grupos ligantes foram funcionalizados por grama de 3-AHPSG, resultando numa concentração de $0,48$ moléculas ligantes pendentas por nm^2 . O grau de sítios ligantes (n^L) foi estimado em $0,30 \text{ mmol}$ por grama de 3-AHPSG.

A superfície funcionalizada foi equilibrada com soluções de cloretos de Co(II), Cu(II) e Zn(II) em etanol e acetona. A quimissorção desses íons seguem o modelo da equação de Langmuir, que foi aplicada para determinar a capacidade e a intensidade de adsorção.

O grau de quimissorção dos cloretos metálicos em acetona é maior que em etanol, porém em ambos os solventes observa-se a ordem $\text{Cu(II)} > \text{Co(II)} > \text{Zn(II)}$, cuja a sequência é a mesma da estabilidade de complexos com íons metálicos em meio homogêneo.

As informações da espectroscopia eletrônica permitiram propor simetria para a vizinhança química dos complexos suportados de Co(II) e Cu(II) .

Através das titulações calorimétricas foi possível determinar a variação de entalpia (ΔH) da interação íon metálico-ligante suportado em acetona. Verificou-se que o ΔH para as interações de Co(II) e Zn(II) são endotérmicas e exotérmica para Cu(II) .

A pré-concentração de metais foi estudada com a superfície funcionalizada em coluna de vidro. A retenção e recuperação foram feitas com os íons metálicos Co(II) , Cu(II) , Ni(II) e Zn(II) em soluções etanólicas.

A B S T R A C T

Title: "Silica Gel Surface Supported with Acetylhydrazine - Properties, Characterization and Chemisorption of Co(II), Cu(II), Ni(II) and Zn(II) Metallic Ions in Ethanol and Acetone.

Author: Edésio Fernandes da Costa Alcântara

Supervisor: Prof.Dr. Claudio Airoidi

Address: UNICAMP-Instituto de Química, Caixa Postal 6154
13.081 - Campinas - SP - Brasil.

The sílica gel surface of area (S_{BET}) $503,0 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ was covalently functionalized with 3-chloropropyltrimethoxysilane and acethylhydrazine groups, producing 3-acethylhydrazinepropylsilica gel (3-AHPSG). Consequently, the surface area decreased $59,0 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ in comparison with the starting material.

The nitrogen analysis showed that 0.357 mmol per gram of 3-AHPSG of the ligand groups were functionalized resulting in a concentration of 0.48 molecules of suspended ligands per nm^2 . The degree of ligand sites (η^{L}) was estimated in 0.30 mmol per gram of 3-AHPSG.

The functionalized surface was equilibrated with Co(II), Cu(II) and Zn(II) chlorides solutions in ethanol and acetone. The chemisorption of these ions follow the Langmuir equation model, which was applied to determine the capacity and intensity of the adsorption.




The degree of chemisorption of metallic chlorides in acetone is larger than in ethanol. However, in both solvents, the observed order $\text{Cu(II)} > \text{Co(II)} > \text{Zn(II)}$ is the same sequence of the stability of these metal ion complexes in homogeneous medium.

Based on the electronic spectroscopy information a chemical vicinity symmetry of Co(II) and Cu(II) supported complexes was suggested.

Through calorimetric titration was possible to determine the variation in enthalpy (ΔH) of metallic ion-supported ligand interaction in acetone. It was observed that ΔH values for Co(II) and Zn(II) interactions are endothermic and exothermic for Cu(II) .

The pre-concentration of metallic ions was studied with functionalized surface in glass column. The retention and recovering of Co(II) , Cu(II) , Ni(II) and Zn(II) metallic ions in ethanolic solutions were made.

SÍMBOLOS E ABREVIações

S ou S_{BET}	= área superficial específica
 ou 	= superfície de sílica gel
 -R ou $\equiv\text{S-R}$	= sílica gel com radical ligado à superfície (R=OH, Cl, alquil, etc)
M	= molaridade ou íon metálico
Meo	= metoxi
Pa	= Pascal
Å°	= unidade Angstrom
min.	= unidade minuto
m	= unidade metro
g	= unidade grama
cm	= unidade centímetro
T	= temperatura absoluta
$^{\circ}\text{C}$	= temperatura centígrada
cm^{-1}	= número de ondas
ν	= banda de estiramento
δ	= banda de deformação
η_2^s	= quantidade de moles do soluto adsorvido por grama de adsorvente (mol.g^{-1})
η_s	= capacidade máxima de adsorção do adsorvente (mol.g^{-1})
H	= entalpia integral de adsorção necessária à formação de uma monocamada de adsorvato (J)
H_m	= entalpia integral de adsorção por unidade de massa (J.g^{-1}) do material adsorvente.
X	= fração molar

- 3-CPSG = sílica gel com o grupo 3-cloropropila ligado à superfície
- 3-AHPSG = sílica gel com o grupo 3-propilacetilhidrazina liado à superfície

CAPÍTULO - I

INTRODUÇÃO E OBJETIVO

I - INTRODUÇÃO

I.1 - SÍLICA GEL

I.1.1 - Considerações e Características

A sílica gel pode ser considerada como uma rede tridimensional rígida de partículas contíguas, formadas a partir do ácido silícico, Si(OH)_4 (1,2) e possui características amorfas (3). Entretanto, devido à sua porosidade e área superficial, supõe-se a presença de alguma estrutura regular organizada, embora parcial no material polimérico.

Dependendo das condições usadas nas preparações, obtêm-se sílicas géis de características diferentes (1,4). Convencionalmente a sílica é preparada pela adição de ácido sulfúrico (1) ou clorídrico (2) a uma solução de silicato de sódio. Essa acidificação, converte os íons silicatos em moléculas monoméricas de ácido silícico, as quais imediatamente começam a polimerizar-se, formando macromoléculas, como a do ácido dissilícico, trissilícico e assim por diante. Resultando então, numa solução coloidal de partículas esféricas de ácido polissilícico com um diâmetro de aproximadamente 10nm (1,4).

Quando a polimerização se completa, as partículas se agrupam. Em seguida, a água-mãe separa-se formando um hidrogel que se contrai, gerando um gel consistente que é então, lavado e purificado. Durante o aquecimento a 393 K uma condensação adicional ocorre entre as partículas e o hidrogel se converte no produto final chamado xerogel (3,4). O material amorfo e poroso

assim formado apresenta grupos silanóis ($\equiv\text{Si-OH}$) na sua superfície e ligações siloxanos ($\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$) em seu interior.

O pH do meio reacional e subsequente tratamento do hidrogel são alguns fatores que afetam as propriedades da sílica gel, como: tamanho e volume dos poros, como também a área superficial (2-5).

Outra maneira de se obter a sílica gel é a partir da hidrólise de compostos de silício. Em tal procedimento é usado SiCl_4 e $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}$, dentre outros (6,7).

Unger e Sharf (8) desenvolveram um método para se obter sílica gel com características bem definidas (poros largos e área superficial específica constante), para uso em cromatografia. Usa-se neste caso, a hidrólise do silano $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}$ em solvente não aquoso, tendo um catalisador ácido. Preparações como essas têm a inconveniência de serem muito dispendiosas, sendo por isso utilizada apenas quando se quer obter um material extremamente puro (2).

I.1.2 - Propriedades da Sílica Gel

A sílica gel é constituída por um material resistente e poroso (além de amorfo), formando partículas irregulares, podendo ser trituradas e selecionadas granulometricamente. Também são obtidas com formas esféricas, utilizando-se determinados métodos de preparação, para serem empregadas como fase estacionária em cromatografia, ou como suporte de catalisadores (4).

Os tipos de sílica gel comerciais de boa qualidade, geralmente empregadas em laboratório, possuem área superficial específica entre $300-800 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, com diâmetro médio de poros

entre 20-150 Å⁰ (2) e contém íons sódio (I), cálcio(II), ferro (III), alumínio(III) e titânio(IV), como impurezas em níveis de 0,01 a 0,05% cada um (1).

Geralmente, um material poroso difere dos outros sólidos, pela capacidade que têm em adsorver gases, vapores ou solutos. Isto faz com que seu uso se dê nos mais diversos campos, como: catálise e cromatografia (4), dentre outros.

Do ponto de vista físico, as propriedades superficiais da sílica gel, associados à adsorção são (4): área superficial específica (S); tamanho das partículas, diâmetro médio dos poros, distribuição do tamanho dos poros e volume específico dos poros, que são de fundamental importância na utilização desse material.

A área superficial específica, como indicado pelo próprio nome, dá uma idéia da extensão da superfície do material disponível à determinadas interações físicas e químicas, e, é expressa em relação a massa do material ($m^2 \cdot g^{-1}$). Essa medida de área pode ser realizada de diversas maneiras (9): por adsorção de gases, por adsorção a partir de soluções, por medidas de calores de imersão, por porosimetria, etc.

Os métodos mais comumente usados se baseiam na adsorção de gases. Entre estes podem-se citar os de Brunauer, Emmett e Teller (10), conhecido como método do B.E.T., o de Lippens, Linsen e de Boer (11). Sendo que o primeiro(B.E.T.) é o mais usado (4,12). Este método baseia-se na determinação do volume de nitrogênio adsorvido a diversas pressões na temperatura do nitrogênio líquido. Através da equação de BET (4,10), derivada de adsorções em multicamadas, o qual será vista adiante, permite determinar o volume de nitrogênio necessário para formar uma ca

mada monomolecular, sobre o material adsorvido.

O volume específico dos poros (V_p), refere-se ao volume devido aos poros presentes em cada grama de material ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$). A determinação do mesmo, pode ser feita por diversos métodos, como o emprego de um líquido inerte, ou com o método mercúrio-hélio ou ainda a condensação do nitrogênio, em presença de nitrogênio líquido. No primeiro método, o volume do poro é determinado pela relação entre o aumento de peso e a densidade do líquido empregado, enquanto que no segundo, obtém-se o volume do poro pela diferença entre o volume ocupado pelo hélio, espaço total e o volume do mercúrio, que não enche os poros do material. O terceiro método não é muito preciso para materiais com poros grandes ou seja macroporosos (12). Mas, pode ser utilizado, para adsorventes microporosos ($S > 500 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, V_p de 100 a 2800 nm) ou de poros intermediários ($10 < S < 500 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, V_p de 300 a 2,0. 10^4 nm). Em adsorventes macroporosos ($S < 10 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, V_p de $20 \cdot 10^4$ a $40 \cdot 10^4$ nm) ou até mesmo de poros intermediários, o volume do poro é determinado com o porosímetro de mercúrio (4,10).

Para se determinar o diâmetro médio do poro e a distribuição do tamanho do poro, o método mais usado é o da condensação capilar, na qual é feita a medida do volume de um líquido (mercúrio), que não molhe o adsorvente, que é forçado sob pressão dentro dos capilares. No cálculo usam-se equações apropriadas que permitem encontrar o raio do poro (4,12). Esses parâmetros são de grande importância porque o primeiro determina a velocidade com que a matéria é transportada para os centros ativos da superfície, enquanto se realizam as pressões de adsorção e dessorção (4). Já o segundo, associado a área superficial (por exemplos em catalisadores) controla a conversão dos reagen

tes nos produtos (12).

A maioria dos tipos de sílica gel comercializadas podem ser classificadas em (1):

a) Sílica de pequenos poros, com poros em torno de 2,5 nm de diâmetro médio, com área superficial específica (S) de $700 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ e volume de poros de aproximadamente $0,4 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$.

b) Sílica de grandes poros, com diâmetro de poros de 14 nm, de área superficial específica (S) de $300 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ e volume de poros de $1,0 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$.

Como visto acima, essas propriedades superficiais da sílica gel, aliadas à estrutura química da superfície são as que governam os fenômenos físicos e químicos, que ocorrem no material e são de grande importância prática e teórica, daí, tem sido de muito interesse em pesquisa (13,14). Ainda não há conhecimento desejável a respeito das estruturas reais dessas superfícies que são responsáveis pelo caráter heterogêneo e dos diversos planos cristalinos, bem como, da ocorrência de defeitos no retículo(15).

A interrupção dos arranjos periódicos tridimensional nas regiões microcristalinas permite o aparecimento de uma superfície (16).

I.1.3 - Composição da Sílica Gel

A superfície da sílica gel sob condições normais é composta de grupos hidroxilas (grupos silanóis) (A), bem como de água ligada de diversas maneiras, enquanto o interior do sólido apresenta ligações tipo siloxanos (B), conforme vê-se no esquema a seguir.



Esses grupos hidroxilas que recobrem a superfície da sílica gel, exercem importantes funções nos processos de adsorção. Como os átomos de silício sobre a sílica gel amorfa não possuem um arranjo geométrico regular, os grupos hidroxilas presos a eles, não mantêm uma distância equivalente entre si (2). A Figura 1, dá uma idéia dos vários tipos de grupos hidroxilas presentes na sílica gel (2).

A composição da superfície depende de diversos fatores, entre os quais o tratamento térmico a que é submetido.

Iler(2), afirma que mais de cem estudos sobre a desidratação de sílica gel foram realizados. Os dados publicados não são completamente concordantes, o que é atribuído pelo autor à enorme variação estrutural existente no material (2).

Diferenças de opiniões ocorrem até nos modelos propostos para a descrição da superfície do sólido. Alguns autores, com base em estudos de desidratação propõem a existência de um tipo de ligação envolvendo a molécula de água à superfície. Assim além das águas ligadas aos grupos hidroxilas por pontes de hidrogênio (que é removida a temperatura inferior), existiriam moléculas presas por ligações coordenadas (17,18). Essas últimas ligações se dariam entre um par de elétrons livres do oxigênio da molécula de água e o átomo de silício que possui orbitais d vazios e disponível para a ligação (17), como pode ser visto através da Figura 2. Essas moléculas se ligariam mais fortemente a superfície, sendo removidas a temperaturas acima de 473 K (18).

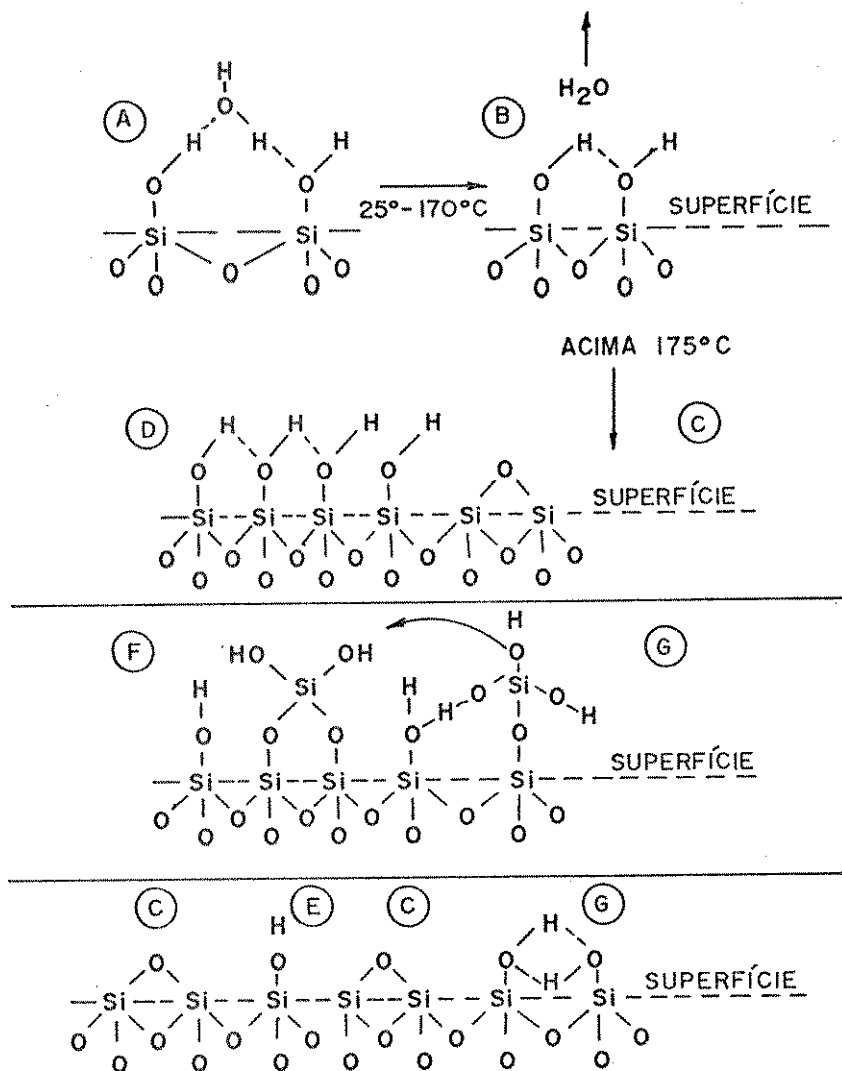


Figura 1 - Tipos de grupos hidroxilas sobre a superfície da sílica: A-vicinal hidratado, B-vicinal anidro; C-siloxano; D-superfície hidroxilada; E-isolado; F-geminal; G-vicinal ligado por pontes de hidrogênio; F e G não existem em superfície que foi desidratada.

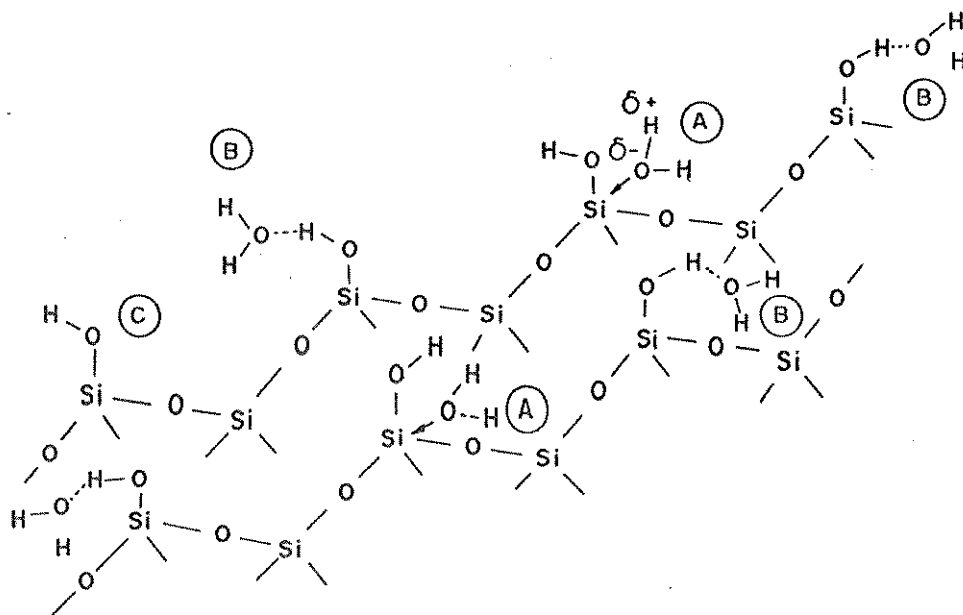


Figura 2 - Superfície hidratada da sílica gel (nos pontos A mostram as interações coordenativas e nos pontos B as interações por pontes de hidrogênio com moléculas de água; o ponto C mostra grupos hidroxilas livres).

Assim, a desidratação e a modificação química da superfície mudam a disponibilidade dos átomos da superfície e conseqüentemente a sua força ácida.

A presença de água na superfície da sílica pode dificultar a adsorção de reagentes químicos sobre a superfície. Para uma superfície ativa à adsorção, devem ser levadas em conta as seguintes condições (19): a) a superfície deve conter um número máximo de grupos hidroxilas por unidade área; b) a água adsorvida fisicamente ou por pontes de hidrogênio deve ser removida.

A maioria dos pesquisadores (2,4,16,18-22) afirmam que a água adsorvida fisicamente ou ligada por pontes de hidrogênio aos grupos hidroxilas, pode ser removida por aquecimento a 373 - 423 K. Quando o aquecimento atinge a 423 K, diz-se que a superfície foi ativada ou seja, houve retiradas das moléculas de água adsorvidas fisicamente, sem danificação da estrutura do material. Em torno de 443 K, inicia-se a condensação dos grupos silanóis, com liberação de mais água e formação de grupos (ou ligação) siloxanos(2,23). A Figura 3, mostra a superfície aquecida a 473 K, onde a água ligada por pontes de hidrogênio é removida, com novas pontes de hidrogênio formadas entre os grupos silanóis(OH), permanecendo ainda, as moléculas de água coordenadas(2).

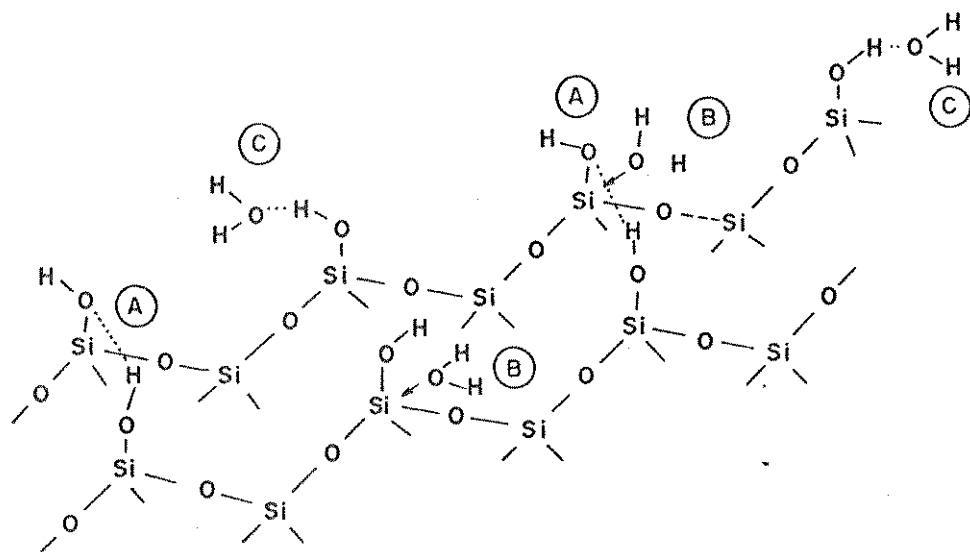


Figura 3 - Superfície da sílica gel ativada a 473 K. (A - ponte de hidrogênio entre os grupos silanóis; B - água coordenada; C - ponte de hidrogênio com a água).

Um aquecimento entre 473 e 773 K leva ao aumento da quantidade de sítios A e desaparecimento dos sítios B e C.

A 670 K, quase a metade dos grupos hidroxilados já foram removidos, sendo que a maioria dos remanescentes são vicinais; esses grupos vicinais podem então adsorver água rehidratando a superfície (24). Acima da faixa de 670 a 720 K, mais grupos hidroxilas são removidos, aumentando a quantidade de grupos siloxanos; com isso é promovido a existência de grupos OH isolados, dificultando dessa forma a rehidratação (25). A cerca de 1020 K só grupos silanóis (OH) isolados estarão presentes (26,27).

Todas essas variações estruturais contribuem para explicar as interações das diversas substâncias, com a superfície da sílica gel, quando ativada a diferentes temperaturas.

Os parâmetros que requerem a definição para a descrição satisfatória das propriedades da superfície são: concentração, a coordenação e a estereoquímica dos grupos silanóis (OH) superficiais (28). Alguns dos métodos empregados nesses estudos são os métodos de análise como, espectroscopia na região de infravermelho (14,29-31); ressonância magnética nuclear de próton (32); métodos cristalográficos e estatísticos (33), além dos métodos de modificações de superfície com agentes químicos (14,28,34), dentre outros.

Através desses estudos, vários pesquisadores avaliaram a concentração dos grupos silanóis (OH) na superfície da sílica gel. Os valores encontrados para esses grupos OH, após a sílica gel ter sido submetida a aquecimento a 393-423 K, variaram de 4,5 a 8,0 grupos OH por cada nm^2 , dependendo do tipo de sílica (2,4,14,28,35). Na sílica gel, normalmente é aceito que a quantidade de grupos OH se situam entre 4 e 5 grupos $\text{OH} \cdot \text{nm}^{-2}$ (36).

Como já visto anteriormente, há diferentes tipos de grupos hidroxilas (silanóis) existentes na superfície da sílica

gel, os mesmos podem ser identificados através da espectroscopia infravermelho (2,14,37,38).

I.1.4 - A Química da Superfície da Sílica Gel

Os grupos silanóis(OH) da superfície da sílica gel constituem um ácido fraco com pKa em torno de 9,0; formam pontes de hidrogênio fortes com moléculas de água, éteres e álcoois etc., e interagem fracamente com benzeno e olefinas (1). Os mesmos determinam o comportamento químico da superfície, que permitem não só a adsorção física de várias substâncias, mas também interações químicas com conseqüente substituições dos grupos OH por moléculas orgânicas, modificando inteiramente suas propriedades superficiais. A extensão das reações que podem ocorrer na superfície depende, portanto, dos tipos e reatividade dos grupos químicos e da avaliação estérica dos grupos silanóis(39).

No estudo da superfície da sílica gel, amorfa e porosa, encontra-se geralmente na literatura o uso de métodos e técnicas envolvendo infravermelho (I.V.) (38,40), ressonância magnética nuclear de próton(RMN-¹H), de carbono(RMN-¹³C) (41), de fosforo (RMN-³¹P) (42) e silício(RMN-²⁹Si) (41) respectivamente, espectroscopia eletrônica de análise química (ESCA) (43), além de outros métodos (44).

I.2 - ADSORÇÃO SOBRE A SUPERFÍCIE

As pontes de hidrogênio formadas entre as moléculas de água e os grupos silanóis constituem o principal fator envolvi-

do na adsorção de moléculas na fase vapor ou em solventes não aquosos sobre superfícies(2,45).

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

O efeito da porosidade da superfície 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, torna-se muito lenta.

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 envolve no mínimo três forças de interação: soluto-solvente, soluto-adsorvente e solvente-adsorvente(46).

I.2.1 - Adsorção em Fase Vapor

Vários estudos envolvendo as mais diferentes moléculas foram realizados(2,38). Os mesmos indicaram que para que a adsorção seja máxima, a superfície deve estar livre de água adsorvida e ter uma concentração máxima de grupos silanóis. Para que isto seja conseguido, a sílica gel deve ser aquecida a

cerca de 453 K (47).

A técnica utilizada para este tipo de estudo envolve a espectroscopia infravermelho, assim como tipos especiais de celas que permitem o uso de vácuo e evaporação de líquidos (38).

I.2.2 - Adsorção em Solução não Aquosa

Os estudos de adsorção em solventes não aquosos são numerosos, sendo também aqui a espectroscopia infravermelho, uma das técnicas mais utilizada (38).

A adsorção de moléculas orgânicas em solução tem abrangido os mais diversos aspectos desde o posicionamento estereoquímico das mesmas sobre a superfície(2), passando por estudos espectroscópicos(48), e termoquímicos(49), que visam determinar o grau de interação dessas moléculas com os grupos silanóis, além da influência do solvente na adsorção(50).

Em relação a adsorção de sais inorgânicos que são solúveis em solventes orgânicos, determinou-se que a mesma se passa quando uma certa quantidade de água está presente no meio (51). Tanto o ânion quanto o cátion são adsorvidos. Na presença de álcool, observou-se que não ocorre adsorção do sal(51), isso foi explicado com base na ocorrência de bloqueio dos grupos silanóis(51). Também um excesso de água aumenta a solubilidade do sal no solvente, impedindo a adsorção(51).

I.2.3 - Adsorção em Solução Aquosa

A adsorção de moléculas orgânicas sobre a sílica gel em soluções aquosas depende do pH do meio, e por conseguinte da carga elétrica que é criada sobre a superfície.

Em pH acima de 7,0 criam-se sítios SiO^- sobre a superfície; conseqüentemente o contra-íon (usualmente o cátion sódio hidratado) permanece próximo desses sítios, impedindo a aproximação da molécula orgânica (2,52). Por outro lado, em baixos valores de pH, onde é pequena a carga superficial, a superfície fica coberta por uma monocamada de moléculas de água, ligadas por pontes de hidrogênio; desse modo ocorre a adsorção de moléculas orgânicas, competindo com a água pelos grupos silanóis (2).

Vários trabalhos referem-se a adsorção de íons a partir de soluções aquosas (2). Os fatores que regulam essa adsorção incluem, além do pH, a força iônica do meio.

Na adsorção de íons metálicos também o pH do meio tem um papel fundamental, servindo até como fator de controle para separação das espécies presentes (53).

I.3 - MODIFICAÇÃO DA SUPERFÍCIE DA SÍLICA GEL

A modificação de superfícies de adsorventes porosos, via ligação química com grupos organofuncionais, tem sido desenvolvida por muitos pesquisadores e, em diversos campos de trabalho. A finalidade desse procedimento, é dotar as mesmas de proprie

dades específicas(54). Dentre as principais aplicações encontram-se: catalisadores suportados(44,55-59), fase estacionária em cromatografia(36,60-63), pré-concentração de traços de elementos(64-68), troca iônica(69,70), imobilizações de enzimas (71-73), indústria eletrônica(74), modificações de superfície de eletrodos(75,76), indústria de vidros(74,77,78) e adsorção de íons metálicos(56).

Os suportes utilizados nas modificações de superfície envolvem materiais inorgânicos como: sílica gel, aluminas, zeólitos, vidro, SnO_2 , Sb_2O_3 e TiO_2 ou orgânicos: poliestirenos, poliaminas, siliconas, polivinil, polialil, polibutadienos, uretanos, polímero acrílicos e celulose(59,79). Os suportes inorgânicos mais estudados são: sílicas, aluminas, zeólitos. Dentre os dois grupos de suportes os mais utilizados são a sílica e o poliestireno.

Reações envolvendo agentes modificadores como: moléculas de organoclorosilanos ou organoalcoxisilano com a superfície da sílica gel, constituem o método mais usado para se introduzir moléculas orgânicas, que possuem grupos funcionais coordenantes unidos por ligações covalentes(80). Por outro lado, têm-se os mais diversos tipos de moléculas orgânicas ligadas a superfície, como: heterocíclicos(1), enzimas(73) e aminas(54,81, 82).

A estrutura do componente orgânico constitui a fase quimicamente ligada e pode ser de natureza monomérica ou polimérica.

A estrutura polimérica é caracterizada pela formação de polímeros orgânicos, como as siliconas(83) ligadas quimicamente à superfície. O polímero é dissolvido em um solvente apro-

priado e o suporte é revestido com esta solução, seguindo-se evaporação do solvente(61). Os polímeros revestidos são de interesse em cromatografia líquida de alta velocidade(61).

Os materiais obtidos após a modificação da superfície de sílica gel, que são estudados e usados em maior escala, possuem moléculas sobre a superfície, estando as mesmas ligadas covalentemente ao suporte.

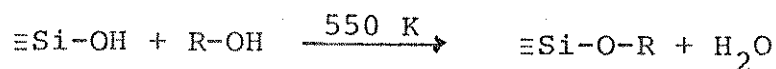
As principais modificações utilizadas na obtenção de ligação covalente entre a sílica gel e as moléculas orgânicas são:

- 1) $\equiv\text{Si-O-C}\equiv$
- 2) $\equiv\text{Si-NH-C}\equiv$
- 3) $\equiv\text{Si-C}\equiv$

A estabilidade térmica, assim como a estabilidade em relação a hidrólise, aumenta na ordem 1<2<3. No entanto a dificuldade de preparação dessas fases aumenta na mesma ordem(61,62).

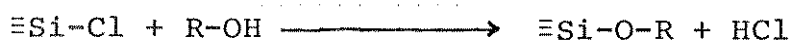
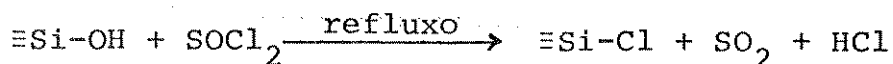
I.3.1 - Ligação do Tipo: ($\equiv\text{Si-O-C}\equiv$)

Como os grupos silanóis da superfície da sílica constituem um ácido fraco, os mesmos podem reagir diretamente com álcoois, a temperaturas elevadas(2,62,84,85).



Uma outra maneira de se obter o derivado alcóxido, é clorando primeiramente a superfície e, numa segunda etapa, pro-

ceder a reação com o álcool. Diversos autores, entre eles, Deuel e Colaboradores(86) seguiram esse caminho, reagindo inicialmente a sílica gel com cloreto de tionila.



Observa-se que a cloração da superfície abre caminho para outras reações, devido a alta reatividade da ligação silício-cloro, da mesma forma que os clorosilanos em geral.

Outros reagentes, além do SOCl_2 , podem ser utilizados na cloração da superfície como SiCl_4 (62,87), TiCl_4 (4).

Deve-se enfatizar que fases ligadas do tipo $\equiv\text{Si-O-C}\equiv$, hidrolisam facilmente (61,62), e quando hidrolisadas regeneram o álcool e dão origem a siloxanos (2).

I.3.2 - Ligação do Tipo: ($\equiv\text{Si-NH-C}\equiv$)

Essa ligação é formada pela reação de sílica clorada com aminas primárias e secundárias.



onde, R ligados aos grupamentos amínicos podem trazer outros grupos funcionais, como: COOH , NH_2 , aromáticos, etc. (60).

Fases estacionárias possuindo esta ligação são estáveis à hidrólise na faixa de pH entre 4 e 8 (60, 61). Sílica gel assim modificada é utilizada em cromatografia líquida de alta

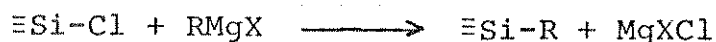
pressão(61).

I.3.3 - Ligação do Tipo: ($\equiv\text{Si}-\text{C}\equiv$)

Este tipo de ligação é estável tanto em relação a hidrólise quanto termicamente, sendo no entanto mais difícil de ser obtida do que as anteriores. Vários métodos são citados na literatura para obtenção desta ligação.

1) Tratamento da superfície clorada com um reagente de Grignard(62).

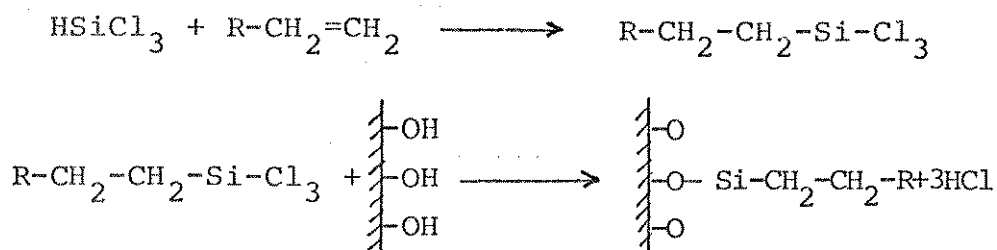
A sílica clorada pode ser obtida pela reação com SOCl_2 , SiCl_4 e TiCl_4 .



onde: R - radical orgânico e X=(Cl, Br, I)

2) Reação da superfície clorada com organometálico de lítio(88,89).

3) Como o triclorosilano se adiciona às ligações duplas de olefinas, segundo Whitmore e Colaboradores(90,91), chega-se a outra maneira de se obter o átomo de carbono ligado diretamente à superfície da sílica, como mostra a sequência a seguir:



Exemplos deste procedimento são encontrados no trabalho de

Capka e Hetflejs(58).

4) Um quarto método, baseia-se nas propriedades de que possuem os alcoxissilanos de reagirem com os grupos hidroxilas(OH) da sílica(1,92).



onde X = $-\text{OCH}_3$, $-\text{OC}_2\text{H}_5$ e R = radical orgânico ligado a um grupo funcional.

Na realidade os métodos 3) e 4) são semelhantes, podendo ser utilizado qualquer reagente contendo o grupo X que se ja facilmente hidrolisável como OR, NH_2 , Cl, OCOR, etc(92).

Allum e Colaboradores(92), justificam o uso desse método pelo fato da reação se passar a temperaturas moderadas e em apenas uma etapa, já que encontra-se a venda $\text{X}_3\text{SiR}'$, ou seja triclorossilanos ligado a vários radicais orgânicos(alquilas, aminas e outros grupos).

I.4 - COMPLEXO METÁLICO SUPORTADO

As interações de íons metálicos com superfícies de materiais adsorventes tem sido objetos de muitas pesquisas, principalmente na área de catálise.

Catalisadores formados de complexos metálicos suportados envolvem, essencialmente, um composto de um metal coordenado à superfície de um suporte que pode ser de natureza orgânica ou inorgânica.

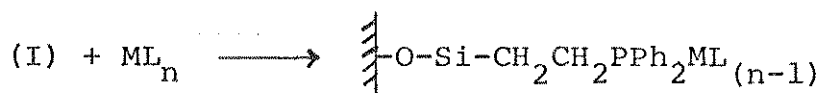
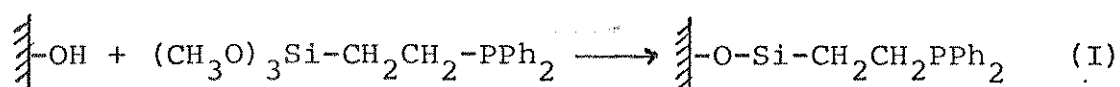
literatura(95-98).

I.4.2 - Complexos Metálicos com Ligantes Suportado em Sílica Gel

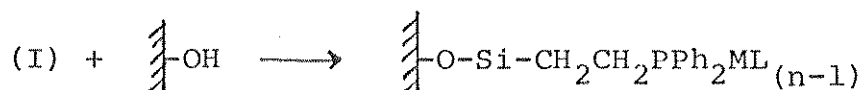
A introdução de grupos organofuncionais coordenantes na superfície, possibilita a formação de complexos mais estáveis do que os conseguidos com a sílica gel pura. Além de conseguirem complexos que já foram estudados em meio homogêneo e dos quais se conhecem o comportamento frente a determinados processos, como catálise, o que permite comparar seu desempenho quando na superfície.

Os complexos suportados na superfície via grupo funcional, podem ser conseguidos por dois caminhos diferentes(59,92):

a) Fixação do grupo funcional coordenante na superfície, seguindo-se da complexação(59,88,92).



b) Formação do complexo com o metoxisilano em meio homogêneo, seguindo-se a fixação do mesmo à superfície(59,92).



As vantagens do caminho (a) são:

i-) Permite-se preparar complexos que são instáveis em solução (por exemplo, aqueles que dimerizam), devido a rigidez da superfície, a qual evita interações moleculares (59,92).

ii-) Possibilita a preparação de grupos organofuncionais ligados à superfície, a partir de um grupo orgânico anteriormente ligados, usando-se métodos que não seriam possíveis de serem realizados através do caminho (b) (92). Como exemplo: reagindo $\text{≡-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ com 4-picolil-lítio ($4\text{-LiCH}_2\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$) obtém-se $\text{≡-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$, ao passo que a reação do derivado litiado com $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ não acontece, devido a reatividade do grupo metóxico (92).

iii-) A superfície da sílica, depois da reação com os grupos ligantes, poderia continuar polarizada devido a presença dos grupos silanóis que não reagiram. Estes podem ser removidos através de uma reação de sililação, decrescendo dessa forma, a polaridade da superfície. Esse processo, possibilita o controle do microambiente do centro catalítico, por consequente controlando a atividade e a seletividade do catalisador que será suportado (92).

A principal desvantagem do caminho (a), consiste na dificuldade de caracterização precisa do complexo formado na superfície do suporte e, no caso de catalisadores, de seus sítios ativos.

Usando-se o caminho (b) essa desvantagem é controlada em parte. Em parte porque não há certeza absoluta de que a estrutura será mantida quando da ocorrência da reação com a sílica gel. Entretanto, o caminho (b) permite caracterizar o com-

plexo fora do suporte por técnicas analíticas convencionais tendo-se a vantagem até de controlar a razão metal-ligante.

Acontece que na prática muitos complexos desse tipo não podem ser isolados na forma cristalina, mas, sim na forma de óleo(92), que precisam ser purificados.

I.5 - APLICAÇÕES DA SÍLICA GEL FUNCIONALIZADA EM CROMATOGRAFIA E EM CATÁLISE

Muitos estudos tem sido feitos sobre o uso de fases estacionárias quimicamente ligadas em diferentes tipos de suportes, com a finalidade de aumentar a versatilidade das separações cromatográficas.

I.5.1 - Aplicações em Cromatografia

Um dos primeiros trabalhos referentes aos estudos da preparação de fases quimicamente ligadas à sílica gel, foram feitos por Halász e Sebéstian(99), visando seu uso em cromatografia. Esse material geralmente é usado em colunas cromatográficas.

As vantagens da cromatografia processada com sílica ou outro suporte com superfície modificada em relação ao suporte sem modificação, são(61):

a) a pressão de vapor da fase quimicamente ligada é desprezível;

b) o registro gráfico do cromatograma é obtido geralmente com linha base estável, conseguindo-se excelentes resultados com cromatografia gasosa de fluxo programado. Como consequência, minúsculas quantidades de amostras podem ser separadas ou detectadas, aumentando-se por conseguinte a precisão da análise.

c) a seletividade da fase estacionária pode ser variada enormemente, com os grupos funcionais que podem ser ligados à superfície.

Em cromatografia líquida as fases mais comumente usadas são: aminas $(-CH_2)_3NH_2$; nitrilas $((-CH_2)_nCN)$; fenila $((-CH_2)_nC_6H_5)$; octadecila $(-CH_2)_{17}CH_3$, além de várias resinas trocadoras de íons(36).

Em cromatografia gasosa, as fases ligadas mais comumente usadas são as resinas polietilenoglicólicas, os grupos alquilas e organosilanos poliméricos(36). Os estudos nesta área feitos por Pesek e Graham(100), mostraram que solutos não-polares interagem com o alcano ligado à superfície por um mecanismo de adsorção, ocasionando sua retenção na coluna. Também a presença de grupos hidroxilas, que ainda permaneceram na superfície do suporte, podem afetar o comportamento cromatográfico dos solutos(101).

A cromatografia líquida apresenta-se mais complexa, devido à fase móvel ter influência no processo(102), através das interações entre a fase móvel-soluto. Em superfícies tratadas com grupos alquilas, os efeitos hidrofóbicos são responsáveis pelas separações e seletividades cromatográficas(102,103,104), sendo a natureza da fase móvel, bem como sua força iônica, fatores importantes a serem considerados(103).

A sílica gel funcionalizada tem sido utilizada também

na retenção de íons metálicos, por complexação dos mesmos com o grupo coordenante ligado ao suporte(56,105) assim como em troca iônica(70).

As resinas de troca iônica comumente usadas são compostas de sais quaternários de amins(69) ou grupos sulfônicos (106).

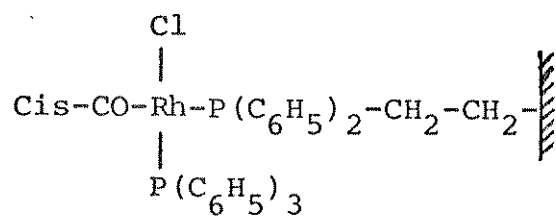
Uma das aplicações da sílica gel funcionalizada com grupos quelantes, encontra-se na pré-concentração de metais (65, 82,105,107-111) em soluções nas quais as concentrações dos íons metálicos encontram-se muito reduzidas, até mesmo a nível de traços. Nota-se que a maioria desses trabalhos se referem à extração de íons dos metais de transição em amostras de água contendo íons chumbo, cádmio e zinco(108), cobre(108,112) e outros metais de transição(64,66,67,82,107,112,113). O método tem sido aplicado também para solventes não-aquosos(65). O procedimento analítico consiste em passar a solução contendo o(s) íon(s) e ser(em) analisado(s) por uma coluna contendo o material funcionalizado, ocorrendo a retenção dos mesmos. Posteriormente a quantidade de íons retidos pode ser determinada na própria resina por espectrometria de Raio-X(107), dentre outros métodos. Podem-se eluir os íons retidos e determinar a quantidade por métodos instrumentais de análise em solução, como absorção atômica(105,108) ou mesmo por complexação com EDTA. Os íons podem também ser eluídos separadamente, quando da retenção de mais de um tipo de íon; nesse caso usa-se soluções eluentes de diferentes pH(105).

I.5.2 - Aplicação em Catálise

A função mecânica do suporte é importante para um determinado processo. Por exemplo, em catálise, o suporte serve de base para o componente catalítico, além de produzir outros efeitos desejáveis, tais como: área superficial, tamanho da partícula, porosidade, calor específico, condutividade térmica e estabilidade durante as condições de reação(12).

Alguns exemplos de reações onde a sílica gel é utilizada como suporte para catalisadores, incluem:

HIDROFORMILAÇÃO. Na hidroformilação do propeno, o catalisador abaixo apresentou alta eficiência(114,115).



Na hidroformilação do hexeno-1 usa-se outro complexo ligado à sílica gel fosfinada como $[\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3 \text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{P(C}_6\text{H}_5)_2]_3(\text{CO})\text{H}$ (59).

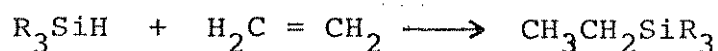
No processo industrial de hidroformilação, as carbonilas e fosfinas de cobalto são utilizadas como catalisadores homogêneos(116). Em 1976 foram introduzidos os catalisadores de ródio como o $[\text{Rh}(\text{H})(\text{CO})(\text{P(C}_6\text{H}_5)_3)_3]$. Esses catalisadores suportados, têm a vantagem de realizarem "síntese" a baixas pressões, o que em parte diminui os custos industriais.

HIDROGENAÇÃO. Na hidrogenação do propeno, o complexo $\text{RhP(C}_6\text{H}_5)_3\text{Cl}$ foi suportado em sílica gel. Já na hidrogenação do hexano-1 usou-se $\begin{array}{l} \text{|||} \\ \text{|||} \\ \text{|||} \end{array}\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{P(C}_6\text{H}_5)_2\text{Rh(açac)(CO)}$ (92) e $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$

suportado sobre a sílica gel fosfinada(59).

Quando se requer a hidrogenação seletiva de uma olefina em uma mistura de olefinas, usa-se o catalisador suportado em um suporte não rígido, como o poliestireno. No caso do suporte ser a sílica gel, é indicado quando se requer uma rápida hidrogenação, sem necessidade de seletividade(92). Além dos catalisadores citados acima, outros podem ser encontrados(115, 117, 118).

HIDROSILILAÇÃO. Uma reação de hidrosililação corresponde à adição de unidades R_3Si e H ($R =$ alquil, alcoxi ou haleto) a um grupamento insaturado (como olefina, cetona, etc.):



Diversos catalisadores foram suportados sobre a sílica gel, tais como: $RhCl(PPh_3)_3$; $RhCl(CO)(PPh_3)_2$; $RhH(CO)(PPh_3)_3$; $RhCl_3 \cdot 3H_2O$; $RhCl_3$; $[RhCl(C_2H_4)_2]_2$; $PdCl_2$ e H_2PtCl_6 . Ainda, foram estudados pelo grupo de Capka e Michalska, para atuarem sobre diversos substratos, como butadieno, hexeno-1 e éter vinílico, usando os agentes hidrosilantes: $HSiCl_3$, $(C_2H_5O)_3SiH$ e $(C_2H_5)_3SiH$ (58,119-121).

POLIMERIZAÇÃO. Na literatura, encontra-se a polimerização do etileno usando-se complexos $Nb(\pi-C_3H_5)_4$, $Zn(\pi-C_3H_5)_4$ e $Cr(\pi-C_3H_5)_4$ suportados em sílica gel(95).

ISOMERIZAÇÃO DE α -OLEFINAS. Esta reação geralmente acompanha a hidroformilação(59). Por isso, poucos resultados são encontrados na literatura visando unicamente a reação de isomerização com catalisadores suportados. Alguns exemplos podem ser

apresentados: complexo $(\text{PhCN})_2\text{PdCl}_2$ suportado sobre sílica gel mostrou ser cem vezes mais efetivo na isomerização de α -olefinas, do que quando o mesmo complexo se encontra fora do suporte(107). Outro exemplo é a isomerização do buteno-1 com o complexo $\text{HAuOS}_3(\text{CO})_{11}$ suportado em sílica gel(122,123).

I.6 - MÉTODOS USADOS NA CARACTERIZAÇÃO DE UMA SÍLICA FUNCIONALIZADA

A caracterização de uma sílica funcionalizada é feita por meio de técnicas que permitem comparação com a sílica gel pura. Entre os métodos empregados, encontram-se aqueles que avaliam suas propriedades geométricas, tais como, área superficial (S), volume dos poros e diâmetro médio dos poros(4,9,10).

Na literatura, verificou-se que diversos autores utilizaram outras técnicas relacionadas com as modificações da superfície da sílica gel, assim como, com a formação de complexos metálicos suportados nessa superfície: análise de C,H,N(56,105,124-126), ressonância magnética nuclear(41,125,127,128), espectroscopia Raman(129), termogravimetria(130), espectroscopia eletrônica(93,94,131-133), micrografia eletrônica(74,125), espectroscopia fotoacústica(82,134,135), ESCA(espectroscopia eletrônica de análise química(136), EPR(ressonância paramagnética eletrônica(137, 138) e espectroscopia infravermelho(130,139).

I.7 - OBJETIVO

O objetivo deste trabalho foi modificar quimicamente via processo de silanização a superfície de sílica gel com os grupos 3-propilacetilhidrazina, caracterizar esse material por meio de técnicas como: análise elementar, espectroscopia na região do infravermelho, área superficial específica (S_{BET}), análise termogravimétrica e espectroscopia eletrônica.

Neste estudo foi explorado as propriedades coordenantes da molécula de acetilhidrazina suportada na formação de complexos com os íons metálicos Co(II), Cu(II), Ni(II) e Zn(II) em meio etanólico e acetônico.

CAPÍTULO - II

PARTE EXPERIMENTAL

II - PARTE EXPERIMENTAL

Neste capítulo serão descritos os métodos de purificação dos solventes e reagentes, preparações dos sais metálicos, síntese e suas purificações, bem como, os métodos analíticos e instrumentais utilizados na caracterização dos compostos.

II.1 - SOLVENTES E REAGENTES

Os solventes e reagentes utilizados nas preparações e purificações das sínteses, como também, nos estudos relacionados à quimissorção, pré-concentração de íons metálicos e calorimetria em solução, foram purificados e secos, conforme procedimento descritos (140,141), os quais serão resumidamente apresentados a seguir.

a) Metanol (Merck - P.A.)

O mesmo foi seco, refluxando-se com uma mistura de iodo e magnésio por 5 horas, e em seguida destilado.

b) Etanol (Merck e Grupo Química - P.A.)

Foi refluxado com óxido de cálcio (recém calcinado em mufla a 1173 K, por 2 horas) durante 24 horas e destilado a 351K. Em seguida, refluxado com uma mistura de iodo e magnésio por 4 horas e destilado.

c) Acetona (Merck e Grupo Química - P.A.)

Foi seca colocando-se em contacto com sulfato de cálcio (recém calcinado à 673 K por 4 horas), durante 12 horas. Em seguida, essa mistura foi refluxada por 2 horas e destilada à 329 K.

d) Éter Etílico (Grupo Química - P.A.)

Este solvente foi usado sem purificações, em lavagens dos produtos suportados sobre a sílica-gel modificada com os grupos organofuncionais.

e) Água Bidestilada

A mesma foi utilizada nas lavagens do material funcionalizado e também nas determinações dos íons em solução.

f) EDTA (Merck - P.A.)

Foi seco a 353 K numa estufa durante 12 horas.

g) Xileno (Carlo Erba - P.A.)

Este solvente foi tratado por 24 horas com cloreto de cálcio anidro. Depois de decantado, foi seco, deixando-se em contacto com fitas de sódio metálico por 48 horas e destilado.

h) Cloreto de Alila (Merck - P.A.)

Foi purificado através da destilação a 318 K, sendo recolhido em frasco contendo peneira molecular de 4A⁰, e coloca-

do num dessecador contendo cloreto de cálcio anidro. A peneira molecular foi previamente ativada em mufla por 24 horas a 673 K.

i) Piridina (Reagen)

Nesta purificação, usou-se o mesmo tratamento aplicado ao cloreto de alila.

j) Triclorosilano (Produzido pela ENG.MEC.UNICAMP)

Este reagente foi destilado à 306 K e usado logo após a destilação.

l) Acetilhidrazina (Aldrich Chemical Company)

Usou-se o produto puro, efetuando-se somente uma secagem a vácuo (pressão 1,33 Pa) à 318 K, durante 4 horas.

II.2 - DESIDRATAÇÃO DOS CLORETOS METÁLICOS

a) $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Químis)

O produto foi obtido sob a forma anidra após o aquecimento da forma hexahidratada à 423 K a vácuo (pressão 1,33 Pa), durante 8 horas (142).

b) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Carlo Erba)

Este sal foi desidratado, após ser aquecido a 383 K a vácuo (pressão 1,33 Pa), por 6 horas, utilizando-se pequenas modificações do método original (143).

c) $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Carlo Erba)

Secou-se a forma hexahidratada do sal à 423 K a vácuo (pressão 1,33 Pa), por 8 horas.

d) $\text{ZnCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck)

Obteve-se a forma anidra deste sal, fazendo-se secagem a vácuo (pressão 1,33 Pa) à 443 K durante 6 horas (144).

Todos estes sais metálicos, após terem sido desidratados, foram transferidos para frascos plásticos bem vedados e guardados num dessecador contendo cloreto de cálcio anidro.

II.3 - ATIVAÇÃO DA SUPERFÍCIE DA SÍLICA-GEL

A modificação da superfície envolve a reação entre os poros hidroxilados da sílica-gel com um agente modificador apropriado (19). Por isso, torna-se necessário a ativação da superfície, ou seja, a remoção de moléculas de água adsorvida fisicamente (2,20) ou ligadas por pontes de hidrogênio (21,22), de tal modo que os grupos silanóis ($\equiv\text{Si-OH}$) tornem-se acessíveis ao agente modificador.

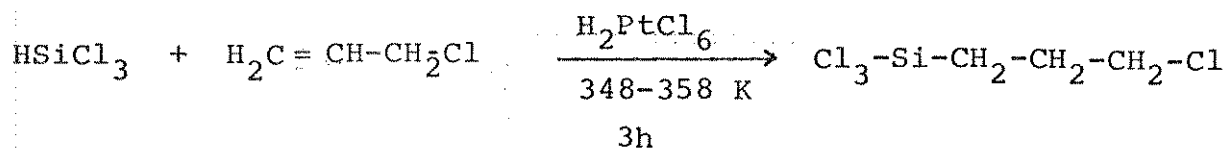
Para ativação de 50g de sílica-gel-60 (Merck - para Cromatografia), com tamanho da partícula entre 80 - 170 mesh (0,088 - 0,188 mm), diâmetro médio dos poros 60Å^0 e área superficial específica (S_{BET}) = $503 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (10), foi feita secagem em linha de vácuo (pressão de 1,33 Pa) à 423 K, durante 7 horas (36). Após este tempo, passou-se uma corrente de nitrogênio seco. Em

seguida, guardou-se num dessecador contendo cloreto de cálcio a
nidro.

II.4 - SÍNTESE DO AGENTE MODIFICADOR

II.4.1 - 3-Cloropropiltriclorosilano (3-CPTCS)

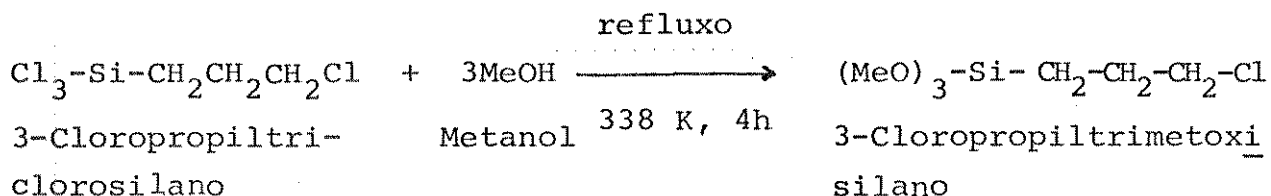
Esta preparação foi efetuada de acordo com o método desenvolvido por Ryan e Colaboradores (145). Utilizou-se um ba
lão de fundo redondo de 500 cm³ de três bocas, munido de agita
dor magnético, condensador de refluxo, termômetro e funil de a
dição. Misturou-se estequiometricamente 23,03 g (0,30 mol) de
cloreto de alila (Merck) CH₂=CH-CH₂Cl e 40,6 g (0,30 mol) de
triclorosilano HSiCl₃. Adicionou-se a seguir 10⁻⁵ moles do cata
lisador, ácido hexacloroplatínico (H₂PtCl₆), dissolvido em 3,0
cm³ de n-butanol. A mistura foi aquecida de 298 a 338 K, sob a
gitação magnética em banho-maria, durante 2 horas. Em seguida ,
uma outra mistura equimolar de (0,30 mol) de cloreto de alila e
triclorosilano foi adicionada lentamente, sob agitação, com con
trole de velocidade, tal que a temperatura do sistema reagente
manteve-se entre 348 - 353 K por mais 1 hora. Dos produtos obti
dos da reação, tetraclorosilano, propiltriclorosilano e 3-cloro
propiltriclorosilano, este último foi isolado em maior quantida
de (P.E. 454 K) após destilação fracionada. O rendimento da rea
ção em relação ao 3-cloropropiltriclorosilano foi de 66% (145).
A reação a seguir, mostra o produto obtido.



II.4.2 - 3-Cloropropiltrimetoxissilano (3-CPTMS)

Este composto foi preparado pela reação de 3-cloropropiltriclorossilano (3-CPTCS) e metanol. Nesta preparação, usou-se um balão de fundo redondo de 250 cm³ como no caso anterior. O método de preparação seguiu o de Ryan e Colaboradores (145). 27,08 g de 3-CPTCS (0,13 mol) foram aquecidos a 338 K e, em seguida, foram adicionados lentamente 0,52 moles de metanol seco, sob agitação magnética. A mistura foi refluxada por 4 horas. Após o refluxo, borbulhou-se ao meio nitrogênio gasoso com a finalidade de eliminar parte do ácido clorídrico formado na reação. Destilou-se a pressão normal, o excesso de metanol misturado ao ácido clorídrico remanescente. Após esta operação, adicionou-se 100 cm³ de metanol ao balão e refluxou-se por 2 horas, seguida de nova destilação do solvente (com a finalidade de arrastar resquícios de ácido clorídrico remanescente). O produto final foi destilado em linha de vácuo (pressão de 1,33 Pa), usando-se um microdestilador, sendo a temperatura externa do banho de óleo mantida entre 333-343 K. Isolou-se um líquido viscoso e incolor, tendo um rendimento de 97%.

O produto foi caracterizado por espectrometria de ressonância magnética nuclear de prótons e espectroscopia na região do infravermelho.



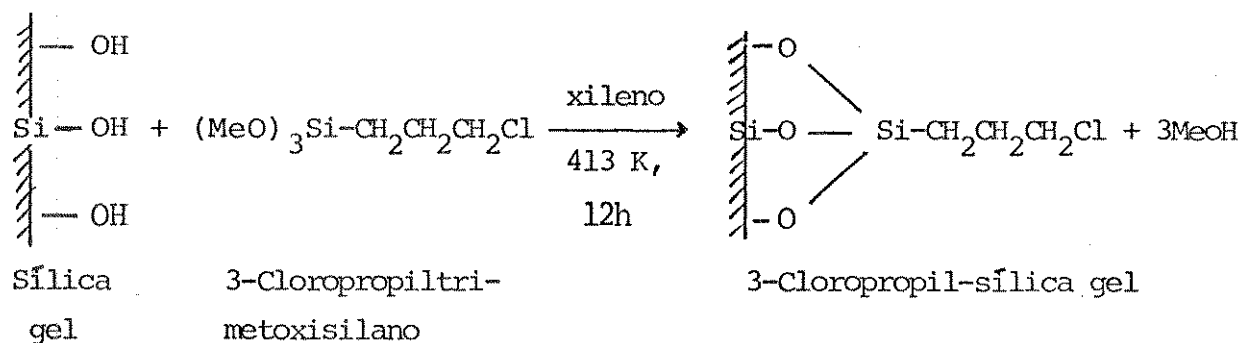
II.5 - SÍNTESE DA SÍLICA-GEL FUNCIONALIZADA

A síntese da sílica-gel funcionalizada com grupos 3-propirilacetilhidrazina (3-AHPSG), foi efetuada de acordo com o método descrito por Allum e Colaboradores (92), porém, com algumas modificações. Esse processo envolve duas etapas.:

II.5.1 - Síntese da 3-Cloropropil-Sílica Gel (3-CPSG)

Nesta preparação a superfície da sílica gel foi modificada quimicamente através da reação com 3-cloropropiltrimetoxisilano, o qual reage com os grupos silanóis superficiais através dos grupos metoxilas. Para tal, 50 g de sílica-gel ativada a 423 K, foram suspensas em 200 cm³ de xileno seco num balão de fundo redondo de 500 cm³ de duas bocas, contendo condensador de refluxo, funil de adição e agitador mecânico. Esta suspensão foi aquecida a 373 K sob agitação, seguindo-se da adição de 21,54 g (0,109 mol) de 3-cloropropiltrimetoxisilano (3-CPTMS). A mistura foi mantida em refluxo (~413 K) durante 12 horas. A mistura reagente, após resfriada, foi separada por filtração em funil de placa porosa, o material foi lavado sucessivamente com água bidestilada, etanol, acetona e éter etílico. Em seguida, o material sólido foi transferido para um extrator de Soxhlet, onde se

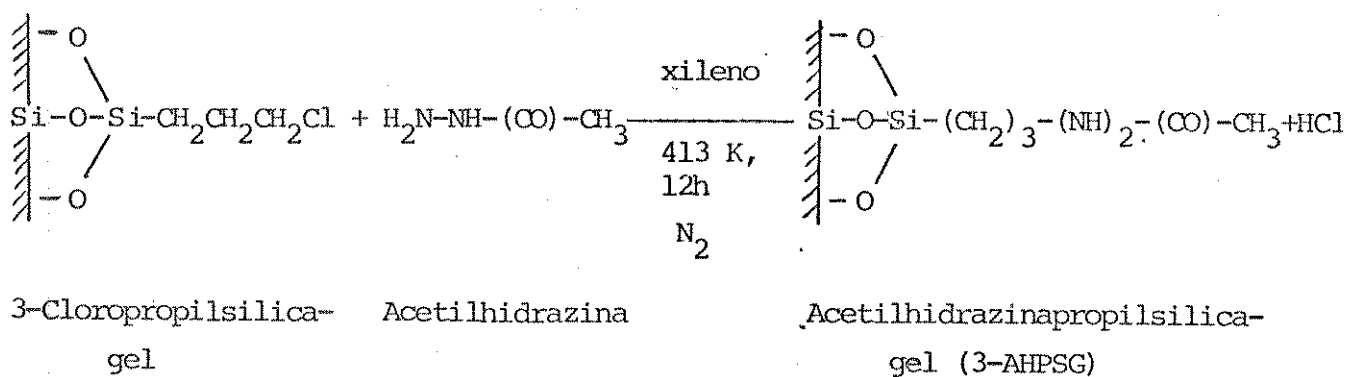
fez uma extração com etanol a quente por 48 horas, para eliminar algum alcoxissilano não ligado. Finalmente, 3-cloropropil-sílica gel (3-CPSG) foi seco em linha de vácuo (pressão de 1,33 Pa) à 393 K por 7 horas. O controle do produto foi feito, através da análise potenciométrica de cloreto (146).



II.5.2 - Síntese da 3-Cloropropil-sílica gel (3-CPSG) com a Acetilhidrazina (AH)

Foram suspensas 20,0 g de 3-CPSG obtidas anteriormente, com 120 cm³ de xileno em um balão de fundo redondo de duas bocas (250 cm³), contendo condensador de refluxo e funil de adição. A este balão foram adicionados 5,0 g (5,16.10⁻² moles) de acetilhidrazina, dissolvida em 40 cm³ de xileno, sob agitação mecânica (92). A mistura foi refluxada à 413 K, sob atmosfera de nitrogênio por 12 horas. Após resfriado, o material funcionalizado (3-AHPSG) foi separado em funil de placa porosa e lavado a frio, sucessivamente com água bidestilada, etanol, acetona e éter etílico. Seguiram-se lavagens a quente com etanol por 48 horas, usando-se um extrator de Soxhlet, com a finalidade de eliminar algum excesso de organoalcoxissilano não funcionalizado. Foram feitas outras purificações visando eliminar o cloridrato formado com a acetilhi-

drazina ligada à superfície apenas por pontes de hidrogênio. Para isto, o material foi submetido ao seguinte tratamento (147): a) imersão em água bidestilada, seguida da adição de ácido clorídrico diluído até pH = 5,0; b) lavagens com água bidestilada, seguidas de decantações 4-5 vezes por dia, até eliminação dos íons cloretos (processo que durou 9 dias); c) adição de solução diluída de hidróxido de sódio, elevando-se o pH do meio até 8,0, com rápida decantação; d) realização de novas lavagens com água bidestilada, com sucessivas decantações, até eliminação de novos íons cloretos (processo que durou 7 dias); e) utilização de nitrato de prata como evidenciador de íons cloretos; f) e finalmente, secagem da sílica gel funcionalizada (3-AHPSG) em linha de vácuo (pressão de 1,33 Pa) à temperatura de 393 K durante 7 horas. Passou-se então, nitrogênio gasoso ao meio e logo após o material foi guardado em dessecador contendo cloreto de cálcio anidro.



Esse material funcionalizado foi submetido à análise quantitativa elementar de nitrogênio, através do método de Kjeldhal em nosso laboratório (146,148). Também foram realizadas análises quantitativas elementares de carbono, hidrogênio e

nitrogênio. Qualitativamente evidenciou-se a fixação de moléculas orgânicas à superfície, através de espectroscopia de infravermelho.

II.6 - ANÁLISE ELEMENTAR DOS MATERIAIS FUNCIONALIZADOS E DE SEUS COMPLEXOS SUPORTADOS

II.6.1 - Análise de Nitrogênio

O nitrogênio na sílica gel funcionalizada (3-AHPSG), foi determinado quantitativamente usando-se o método clássico (com pequenas modificações) de Kjeldhal (149). Foi preparada uma mistura de 100 mg de 3-AHPSG, 3,0 cm³ de ácido sulfúrico concentrado (Merck - P.A.), 1,0 g de sulfato de potássio, 40 mg de óxido de mercúrio (este foi usado como catalisador no rompimento das ligações carbono-nitrogênio presentes) e deixou-se a mistura em digestão até que a solução tornou-se clara (8 horas de aquecimento). Após a digestão a mistura reagente foi resfriada e transferida para um sistema de destilação e aquecida. O sulfato de amônio formado, foi hidrolisado com 15,0 cm³ de uma solução concentrada de tiosulfato de sódio e hidróxido de sódio, liberando nitrogênio em forma de amônia, que foi destilada e coletada em um frasco de erlenmeyer com 100 cm³ de uma solução de ácido bórico 5%, contendo indicador misto de vermelho de metila e azul de metileno (148). A amônia presente foi titulada com uma solução de ácido clorídrico 0,1 M. O resultado final foi a média de três determinações.

II.6.2 - Análise de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio

Amostra do material funcionalizado (3-ASPSG), foi submetido à microanálise para a determinação dos teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio dos grupos organofuncionais ligado à superfície. Essas análises, foram realizadas num aparelho Perkin-Elmer 240 do Centro de Pesquisas da Rhodia S.A., em Paulínia - SP.

II.6.3 - Análise de Cloreto

O teor de cloro ligado covalentemente na superfície de 3-CPSG, foi determinado pela transformação do mesmo em cloreto de piridínio e posteriores titulações deste ânion com solução de nitrato de prata (150), usando-se para isso, um potenciômetro digital - pH Meter modelo E-500 Metrohn Herisau e um eletrodo de prata/cloreto de prata.

O procedimento consistiu em se tomar cerca de 0,10 g de 3-CPSG num frasco de erlenmeyer, adicionar ao mesmo 5,0 cm³ de piridina (recém destilada) e aquecer a mistura até refluxo (~383 K) sob agitação por 5 horas. Após esse tempo, deixou-se o sólido esfriar. Em seguida, transferindo-se quantitativamente para béqueres (150 cm³), acidificado com 8,0 cm³ de ácido nítrico 0,1 M e titulado potenciomêtricamente com nitrato de prata 0,1 M, conforme método descrito por Vogel (146). O resultado final, foi a média de três determinações.

II.6.4 - Análises Complexométricas dos Metais

As análises quantitativas dos íons metálicos, Co(II), Ni(II), Cu(II) e Zn(II), foram feitas por titulações complexométricas, usando-se como titulante, soluções de EDTA 0,01M, segundo métodos descritos na literatura (151-153). As soluções contendo íons Cu(II), Ni(II) e Zn(II) foram tamponadas em pH=10, enquanto a solução de íons Co(II) em pH=8,0. O indicador usado na titulação de Zn(II), foi o negro de eriocromo T; para os outros metais, utilizou-se murexida.

II.7 - DETERMINAÇÃO DE SÍTIOS BÁSICOS DO LIGANTE ACETILHIDRAZINA SUPORTADO

Os grupos organofuncionais (3-propilacetilhidrazina) de natureza básica ligado à superfície da sílica gel, foram determinados através do método já descrito (105).

Para tal, colocou-se cerca de 1,0 g da sílica gel funcionalizada (3-AHPSG) em uma coluna de vidro. O material foi inicialmente lavado com solução de KOH 0,1 M e depois com água bidestilada até pH neutro. A seguir, adicionou-se 10 cm³ de solução de HCl 0,1 M, e este por sua vez, recolhido gota a gota num béquer de 100 cm³. A solução percolada foi titulada com solução equimolar de NaOH, previamente padronizada. O resultado final foi a média de três determinações. Para cada medida feita, repetiu-se o processo de lavagem acima.

II.8 - MEDIDAS DE ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA (S_{BET})

As medidas das áreas superficiais específicas (S_{BET}) da sílica gel pura (SGP) e da sílica gel funcionalizada (3-AHPSG), foram feitas através do método elaborado por Brunauer, Emmett e Teller (método de B.E.T.) (10), num medidor de área superficial CG - 2000 da Instrumentos Científicos Ltda. Empregou-se técnicas de adsorção física do $\text{N}_2(\text{g})$ a diversas pressões, na temperatura do nitrogênio líquido.

Esta técnica consiste em passar uma mistura de 10% de $\text{N}_2(\text{g})$ em He sobre o sólido, a uma vazão de 300 cm/min.. no caso, SGP e 3-AHPSG resfriados a temperatura do nitrogênio líquido (77 K) nas pressões de 1,2; 1,5; 2,0 atmosferas e pressões relativas (P/P_0) entre 0,18 e 0,30 (12). O hélio é empregado como diluente, pois nestas condições de temperatura ele não é adsorvido.

O nitrogênio adsorvido fisicamente em cada pressão parcial causa uma alteração na composição de saída, detectada por um detector de condutividade térmica, que se encontra acoplado a um registrador potenciométrico e a um integrador adequado, que permite determinar a área dos picos com precisão.

Após a adsorção, o $\text{N}_2(\text{g})$ é dessorvido pelo aquecimento da amostra, provocado pela retirada do frasco de Dewar, o qual contém o nitrogênio líquido. A adsorção e dessorção são registradas sob a forma de picos de sinais contrários, porém com a mesma linha base que corresponde à posição de equilíbrio do detector. Somente o pico de dessorção é empregado no cálculo das áreas, pois com isso, elimina-se efeitos indesejáveis de difusão e alteração de viscosidade.

A área do pico, é proporcional à quantidade de N_2 (g) desorvido. Os picos de desorção para a SGP e 3-AHPSG são mostradas nas Figuras 4 e 5.

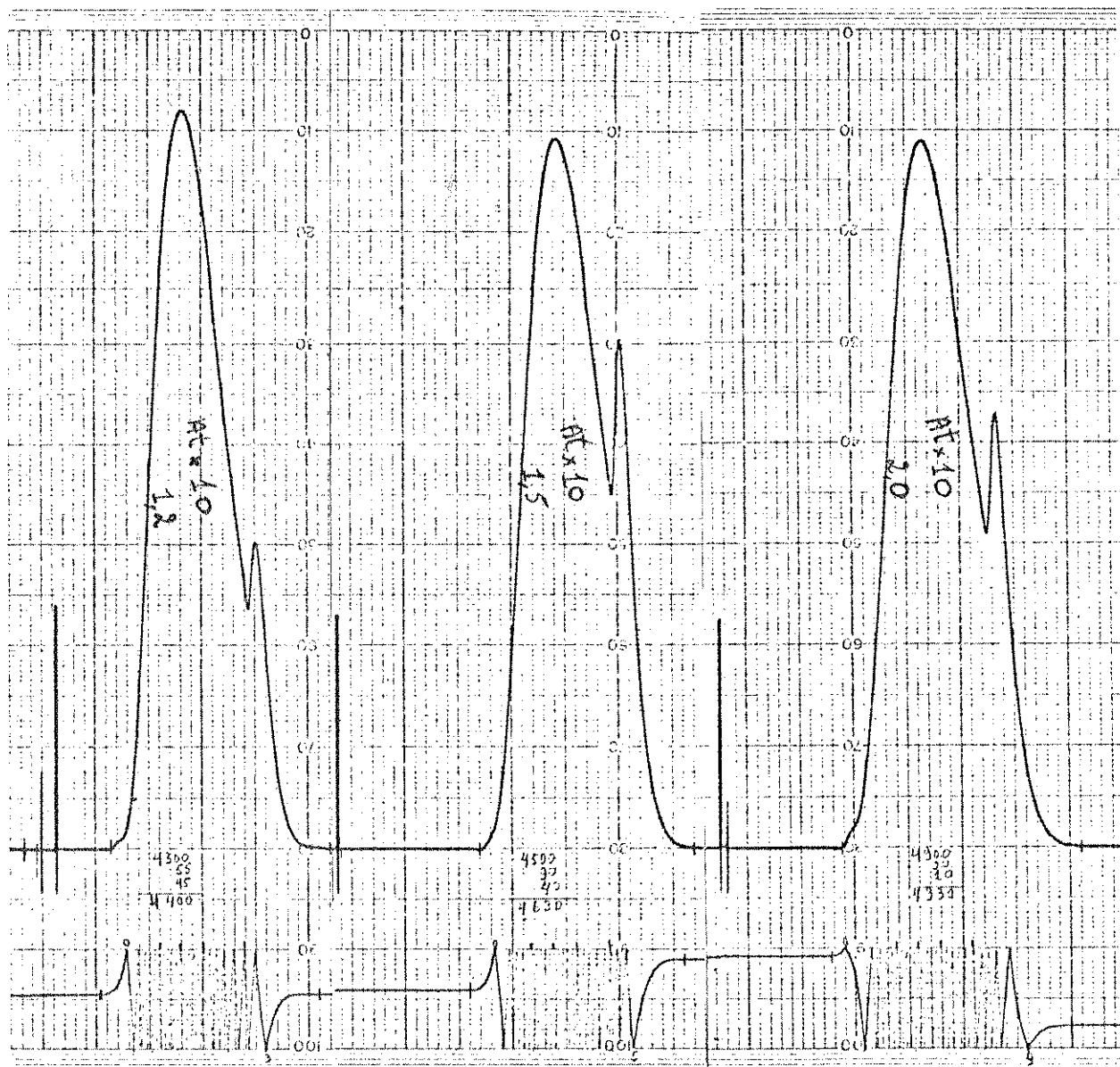


Figura 4 - Picos de desorção de N_2 (g) para uma amostra de sílica gel pura (SGP)

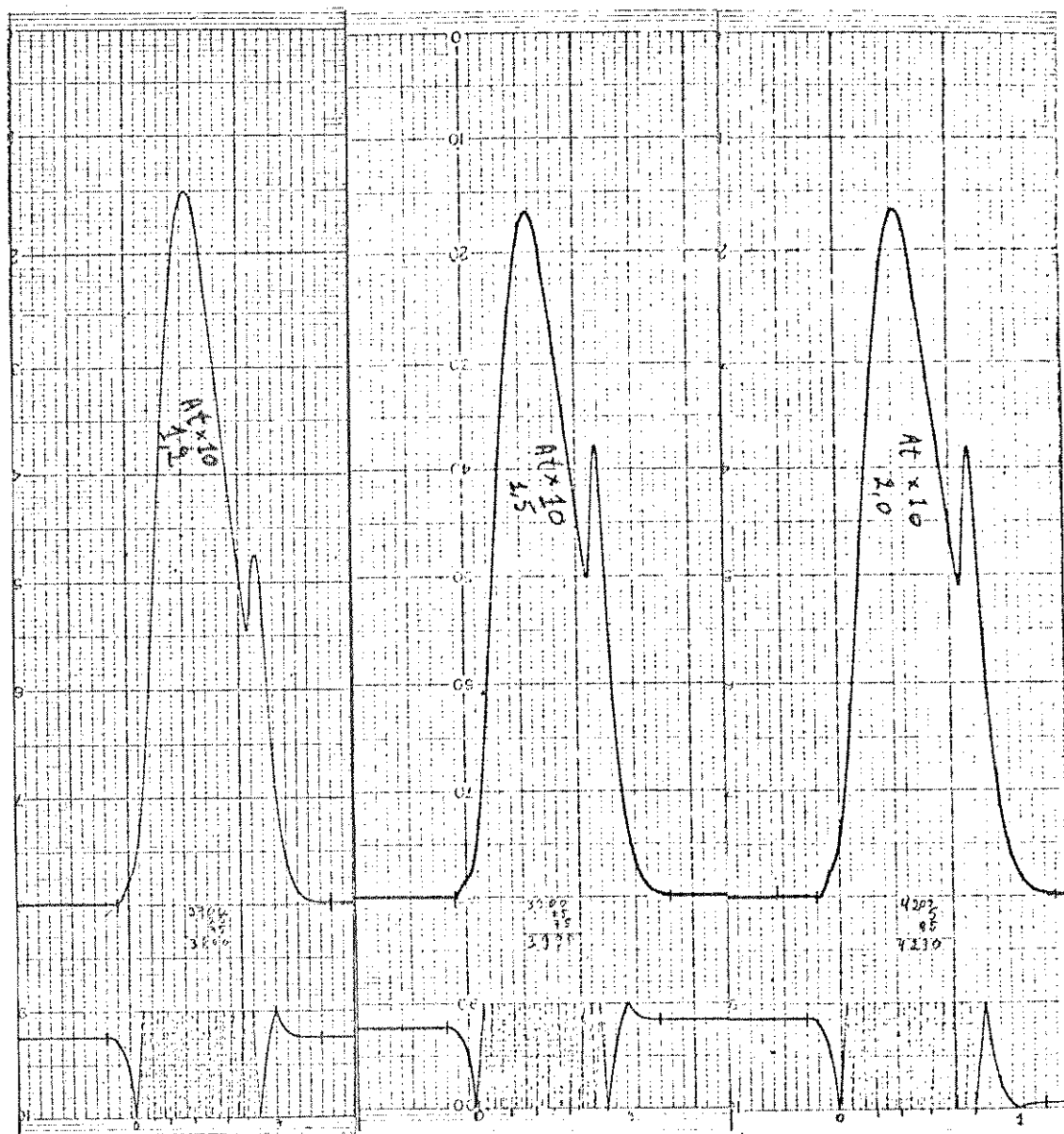


Figura 5 - Picos de dessorção de $N_2(g)$ para uma amostra de sílica gel funcionalizada (3-AHPSG)

A Figura 6 apresenta o esquema do circuito do instrumento CG-2000 utilizado.

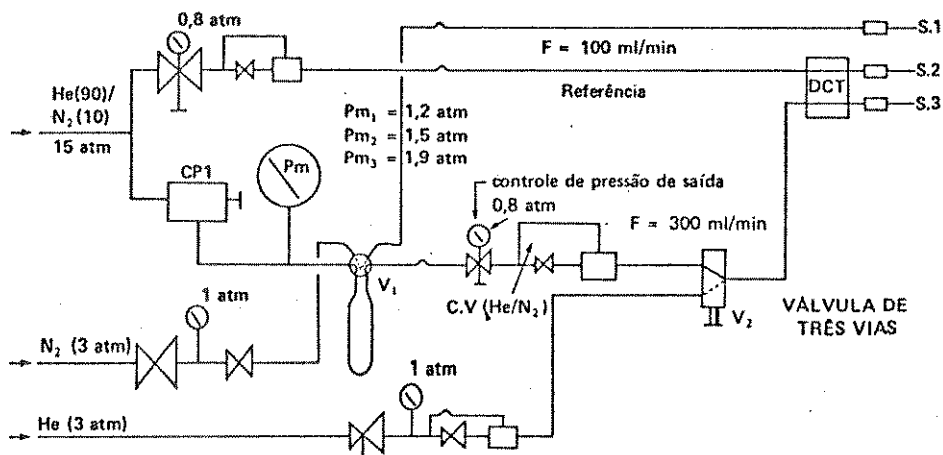


Figura 6 - Circuito do medidor de área superficial CG-2000

A mistura He/N₂ (10%) a 15 atm passa pelo controlador de pressão CP₁ (situado na lateral do CG-2000), e passa pelo controlador de pressão do gás de referência, onde a pressão é estabilizada em 0,8 atm e o fluxo em 100 cm³/min. A mesma mistura passa pelo reator que contém a amostra e por um novo sistema de controle de pressão e fluxo de saída, onde a pressão é também controlada em 0,8 atm para um fluxo de 300 cm³/min. Na sequência, a mistura gasosa atinge uma válvula de três vias que seleciona a mistura He/N₂ usada na medida ou o He empregado para calibração, cuja vazão é controlada no seu próprio sistema (12).

II.8.1 - Pré-Aquecimento dos Sólidos Empregados nas Medidas de Área Superficial Específica

O pré-aquecimento dos sólidos (SGP) e (3-AHPSG), fo-

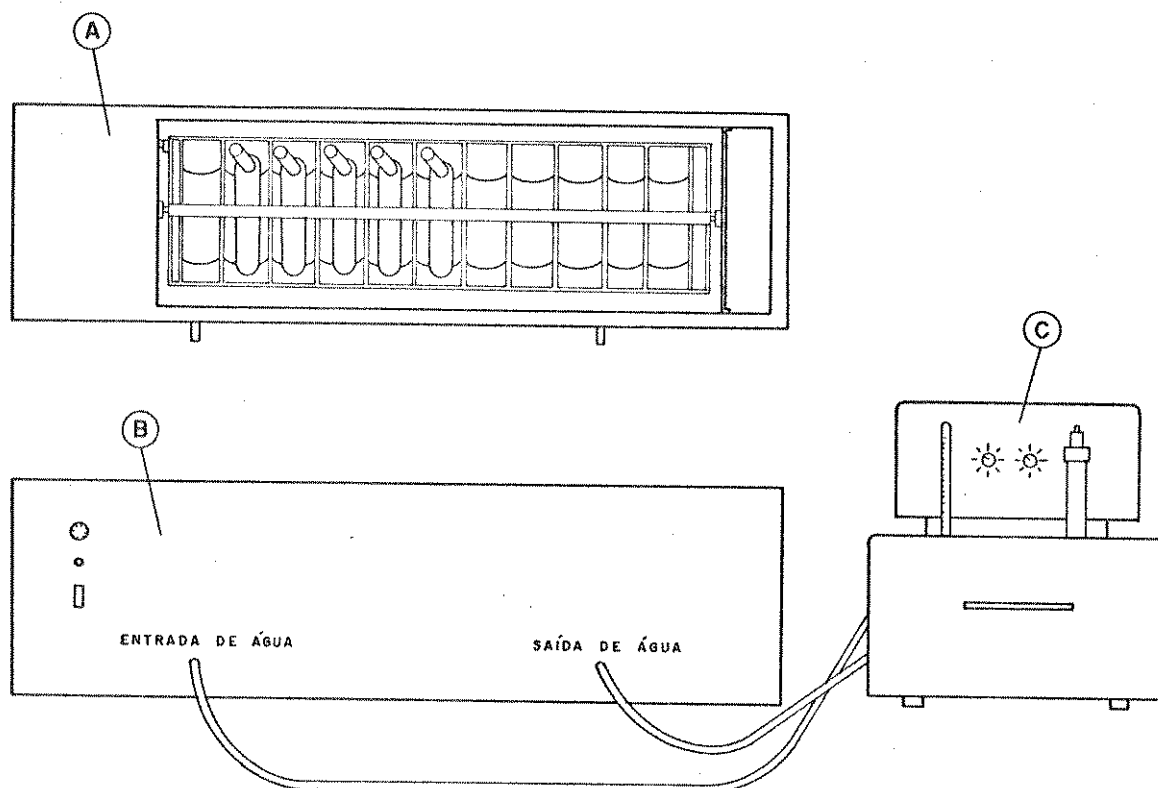
ram feitos em um forno acoplado ao medidor de área superficial CG-2000. Para tal, utilizou-se uma cela de vidro apropriada, sendo que cada amostra foi aquecida durante 1 hora em atmosfera de $N_2(g)$, com uma vazão de $40 \text{ cm}^3/\text{min}$. na temperatura de 393 K. Retirou-se então, o forno do aquecimento deixando-se a amostra dentro da cela de vidro resfriar à temperatura ambiente. Logo após, foi feita a medida de área superficial específica (S_{BET}).

II.9 - QUIMISSORÇÃO DE ÍONS METÁLICOS NA INTERFACE DE 3-AHPSG EM MEIO ETANÓLICO E ACETÔNICO

Inicialmente, foram preparadas soluções estoques dos sais metálicos de MCl_2 ($M = \text{Cu(II)}, \text{Co(II)} \text{ e } \text{Zn(II)}$) (nos solventes etanol e acetona secos), em torno de $5,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, padronizadas com EDTA e utilizadas no processo de adsorção.

A Figura 7, mostra o sistema do banho de termostatização dos frascos utilizados nas medidas de adsorção dos íons metálicos no equilíbrio.

O passo inicial no estudo de adsorção, foi traçar uma curva cinética relacionando a quantidade de íons metálicos adsorvidos em função do tempo. Isto foi feito com o objetivo de saber qual seria o tempo necessário de agitação para que a superfície funcionalizada e o íons metálicos entrassem em equilíbrio.



A - Banho Termostático, onde coloca-se os frascos de agitação.

B - Controle de água do banho.

C - Sistema Termostático.

Figura - 7 - Descrição do Sistema Termostático

As medidas para a construção das isotermas de adsorção dos íons metálicos no equilíbrio com a superfície funcionalizada em solução, foram feitas tomando-se aproximadamente 50,0 mg de 3-AHPSG em frascos de 100 cm³ e tratando-se com soluções de concentração conhecidas (na faixa de 10⁻⁴ a 10⁻³ M) que foram obtidas a partir de diferentes alíquotas tomadas da solução estoque de um dos haletos metálicos. O volume final, após a diluição sempre foi de 50,0 cm³. Essa mistura foi termostaticada a (298,15 ± 0,1) K e agitada mecanicamente por três horas. Decorrido esse tempo interrompeu-se a agitação, deixou-se o sólido decantar por 40 minutos e a seguir, utilizando-se de uma pipeta volumétrica, retirou-se três a quatro alíquotas da solução sobrenadante em equilíbrio com a 3-AHPSG, que foram transferidas para béqueres. O solvente de cada alíquota foi evaporado em banho-maria tomando-se cuidado para que o sal não ficasse aderido a parede do bēquer. Os resíduos, foram dissolvidos em água bidestilada e a quantidade de íons metálicos presentes, foram determinados por titulação complexométrica com solução de EDTA, adicionada com auxílio de uma microbureta (Metrohn - E 457) como descrito no ítem II.6.4.

O resultado final foi a média de três determinações, para cada ponto dos gráficos.

II.10 - APLICAÇÃO DA 3-AHPSG COMO FASE ESTACIONÁRIA EM CROMATO- GRAFIA DE COLUNA

Nos experimentos de pré-concentração de metais em sílica gel químicamente modificada com os grupos 3-propilacetilhi-

hidrazina (3-AHPSG), utilizou-se o método descrito por Moreira (154), que consiste no emprego de uma coluna cromatográfica contendo uma determinada quantidade de material funcionalizado, 3-AHPSG, como fase estacionária. Os experimentos de pré-concentração foram feitos por processos de percolação e eluição de íons metálicos individuais a partir de soluções etanólicas.

II.10.1 - Pré-Concentração Individual de Íons Metálicos (Co(II), Cu(II), Ni(II) e Zn(II)) em Meio Etanólico

Para tais estudos, utilizou-se uma coluna de vidro com diâmetro interno de 0,7 cm e 35 cm de comprimento, contendo uma torneira de teflon na extremidade inferior e na outra fica suspenso um funil de separação de 50 cm³ de vidro (servindo como reservatório da solução eluente). Esta coluna foi empacotada com 1,0 g de 3-AHPSG (chamada de resina trocadora iônica) em meio etanólico, formando-se um leito com 5,5 cm de altura, suportada sob uma placa de vidro sinterizado, como mostra a Figura 8.

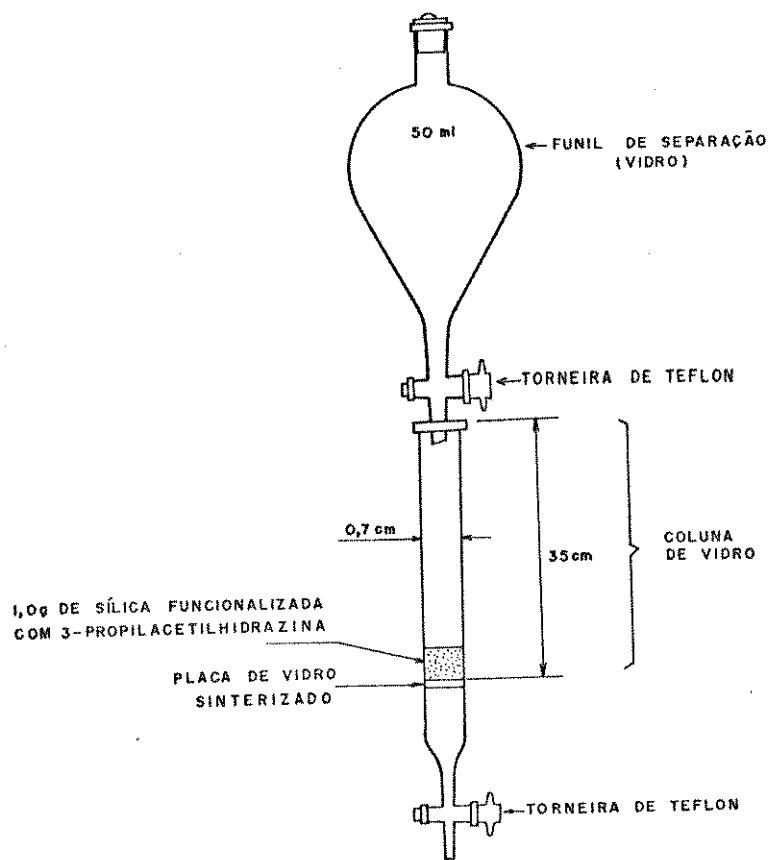


Figura 8 - Sistema montado para se fazer o estudo de pré-concentração de metais

Antes da adição da solução etanólica dos íons metálicos (concentração $\sim 5,0 \cdot 10^{-3}$ M) de Co(II), Cu(II), Ni(II) e Zn(II), o material da coluna foi lavado com solução aquosa de HCl 0,1 M, depois com etanol e, em seguida, ativado com solução etanólica de KOH 0,1 M, seguida de sucessivas lavagens com etanol puro até pH neutro. Logo após, foram adicionadas alíquotas de $5,0 \text{ cm}^3$ ($\sim 25,0 \cdot 10^{-6}$ moles) da solução de cada cloreto metálico. A solução

metálica foi percolada através da coluna por gravidade, a uma vazão de 1,0 - 1,5 cm³/min., na condição de 100% de retenção para cada íon. Em seguida, a coluna foi lavada com 10,0 cm³ de etanol puro, feito isso, para verificar se todo íon metálico teria sido adsorvido. Para a eluição do íon metálico adsorvido, foram adicionados 20,0 cm³ de uma solução aquosa de HCl 0,1 M ou 0,05 M em etanol, de modo que a composição da mistura C₂H₅OH - H₂O fosse variada.

Para cada alíquota adicionada e percolada, a coluna sofria novo tratamento de lavagem e ativação.

As soluções eluentes, eram recolhidas e os solventes evaporados em banho-maria. Os sais foram dissolvidos em água bi destilada e a quantidade dos íons metálicos recuperados foi determinada de modo análogo ao (ítem II.6.4).

Foram realizados novos experimentos, repetindo-se o mesmo tratamento, utilizando-se desta vez a sílica gel pura (SGP) de mesma granulometria, para efeito comparativo de ambas as fases estacionárias.

II.11 - TITULAÇÕES CALORIMÉTRICAS

As titulações calorimétricas foram realizadas em um sistema calorimétrico de precisão LKB 8700-2, acoplado a uma unidade registrada Goerz Electro. Esse sistema utiliza um termistor de 2000 ohms e coeficiente de temperatura de aproximadamente 80 ohms . K⁻¹ à 298,15 K, como sensor do efeito térmico, e uma resistência de aquecimento de 50 ohms para a calibração elétrica. Es-

tes dispositivos estão inseridos em um vaso calorimétrico de vidro "Pyrex", de capacidade total de 100 cm^3 . O diagrama de blocos do aparelho, bem como detalhes do mecanismo de funcionamento do mesmo, podem ser encontrados em outras teses desenvolvidas no Instituto de Química da UNICAMP (131,155,156).

A exatidão e a reprodutividade do calorímetro foi determinada anteriormente (157) por meio de reação química (158), através da medida da entalpia molar de dissolução do tris(hidroximetilaminometano) "THAM" em solução de HCl 0,1 M, de acordo com recomendações da IUPAC (159).

II.11.1 - Medidas Calorimétricas da Interação: Íon Metálico - Ligante Suportado (3-AHPSG) em Meio Acetônico

As titulações dos íons metálicos foram iniciadas após ter-se no vaso calorimétrico, aproximadamente 0,50 g de sílica gel funcionalizada (3-AHPSG) suspensa em $90,0 \text{ cm}^3$ de solvente. O titulante (soluções dos cloretos metálicos de Co(II), Cu(II) e Zn(II) em acetona seca) com concentração em torno de $3,0 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, foi termostatizado numa serpentina de teflon a 298,15 K, em cujo banho se encontrava o vaso calorimétrico (da reação). Para exemplificar uma determinada titulação, pequenos volumes da solução de cada íon eram adicionados ao vaso da reação, sob agitação vigorosa, usando-se para adição uma bureta automática (Mettrohn Herisau, modelo Multi-Dosimat E 415).

Cada sistema distinto de titulação íon metálico - superfície de 3-AHPSG, teve duas etapas:

a) Titulação do titulante (solução de íon metálico em meio acetônico), interagindo com ~0,50 g de 3-AHPSG suspensa em 90,0 cm³ do mesmo solvente.

b) Titulação do titulante com 90,0 cm³ do solvente (acetona) na ausência de 3-AHPSG.

Essa última etapa, tem como finalidade eliminar o efeito térmico da diluição íon metálico - solvente, obtendo-se como resultante do processo, somente o efeito térmico referente à interação íon metálico-superfície de 3-AHPSG.

Para cada adição incremental do titulante, registrou-se um efeito térmico que aparece graficamente como um deslocamento, $d(\overline{ab})$, da linha base "1" traçada pelo registrador, provocada pela reação de interação íon metálico-superfície de 3-AHPSG, que corresponde à variação de entalpia observada (H_{obs}) dada pela equação.

$$H_{obs} = r.i^2.t.\frac{d(\overline{ab})}{d'(\overline{cd})} \quad (\text{equação } \underline{1})$$

Após um certo tempo, o sistema volta ao equilíbrio, obtendo-se nova linha base "2" que sofre novo deslocamento, $d'(\overline{cd})$, devido à calibração elétrica (chamado efeito Joule) no meio, formando em seguida uma outra linha base "3". A Figura 9, mostra uma titulação hipotética, evidenciando um processo exotérmico.

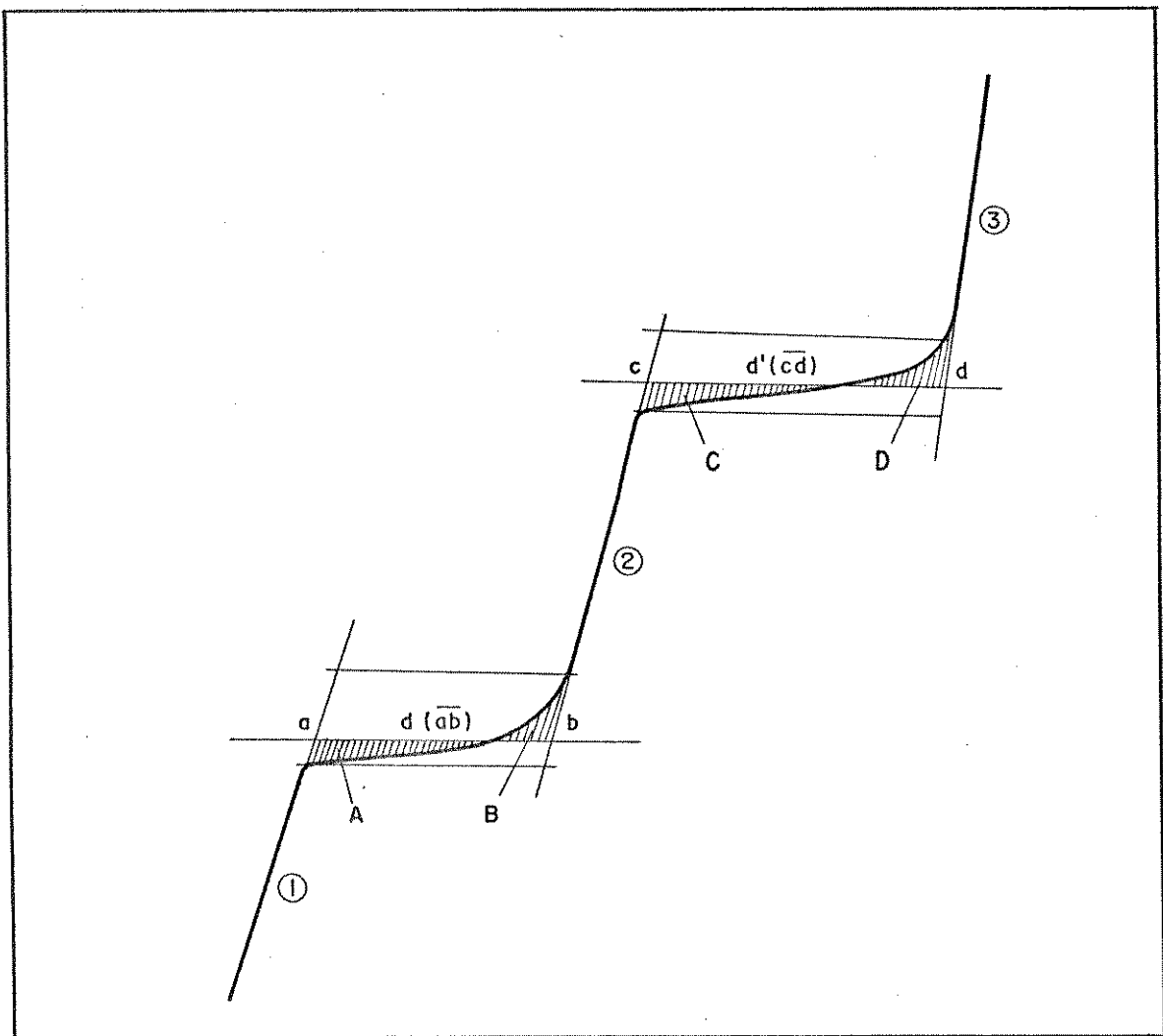


Figura 9 - Ilustração de um processo de titulação exotérmico, sendo que:

- 1. - representada a linha base antes da adição do titulante;
- 2. - a linha base após a adição do titulante e a
- 3. - linha base após a calibração elétrica.

$d(\overline{ab})$ - representa o deslocamento da linha base devido à adição do titulante; $d'(\overline{cd})$ - o deslocamento da linha base devido à calibração elétrica.

A, B, C, D - áreas, sendo $A = B$ e $C = D$.

Para a calibração elétrica, passa-se uma corrente i , em um intervalo de tempo t , na resistência r , dissipando uma quantidade de calor e provocando um deslocamento d' (\overline{cd}) correspondente à variação de entalpia no calorímetro (H_{cal}) que é dada pela equação:

$$H_{cal} = r.i^2.t \quad (\text{equação 2})$$

As equações 1 e 2 são equivalentes e válidas para um calorímetro isoperibólico, como foi no nosso caso.

Os valores das variações de entalpia (H_{obs}) destes processos, foram determinados por comparação dos deslocamentos referentes aos efeitos térmicos da reação (d) e de calibração (d'), tomados quando as áreas de cada lado dos segmentos são considerados iguais. Os cálculos desses efeitos térmicos, foram feitos de acordo com o método de Dickinson (160-162).

Como exemplo, as Tabelas 1 e 2 e a Figura 10 ilustram os resultados da titulação calorimétrica da suspensão de 0,50522 g de 3-AHPSG (Sílica funcionalizada) em acetona, com solução de $ZnCl_2$ $2,68.10^{-2}$ M, no mesmo solvente à 298,15 K.

Os resultados obtidos para os demais haletos metálicos, são mostrados no apêndice 2.

TABELA 1 - Valores de volume adicionado(V), calor observado(H_{obs}) e somatória de calor observado(H_{obs}) da titulação calorimétrica de 0,50522 g de 3-AHPSG em acetona com $ZnCl_2$ $2,68 \cdot 10^{-2}$ M no mesmo solvente a 298,15K

Volume adicionado(cm^3)	H_{obs} (J)	H_{obs} (J)
90,00	0	0
90,87	0,352	0,352
92,52	0,330	0,682
94,43	0,435	1,120
97,03	0,377	1,497
100,03	0,394	1,890

TABELA 2 - Valores de volume adicionado(V), calor observado(H_{obs}) e somatória de calor observado(H_{obs}) da diluição de $ZnCl_2$ $2,68 \cdot 10^{-2}$ M em acetona a 298,15 K, na ausência de 3-AHPSG

Volume adicionado(cm^3)	H_{obs} (J)	H_{obs} (J)
90,00	0	0
91,29	0,160	0,160
93,63	0,140	0,300
97,01	0,140	0,440
101,91	0,130	0,570

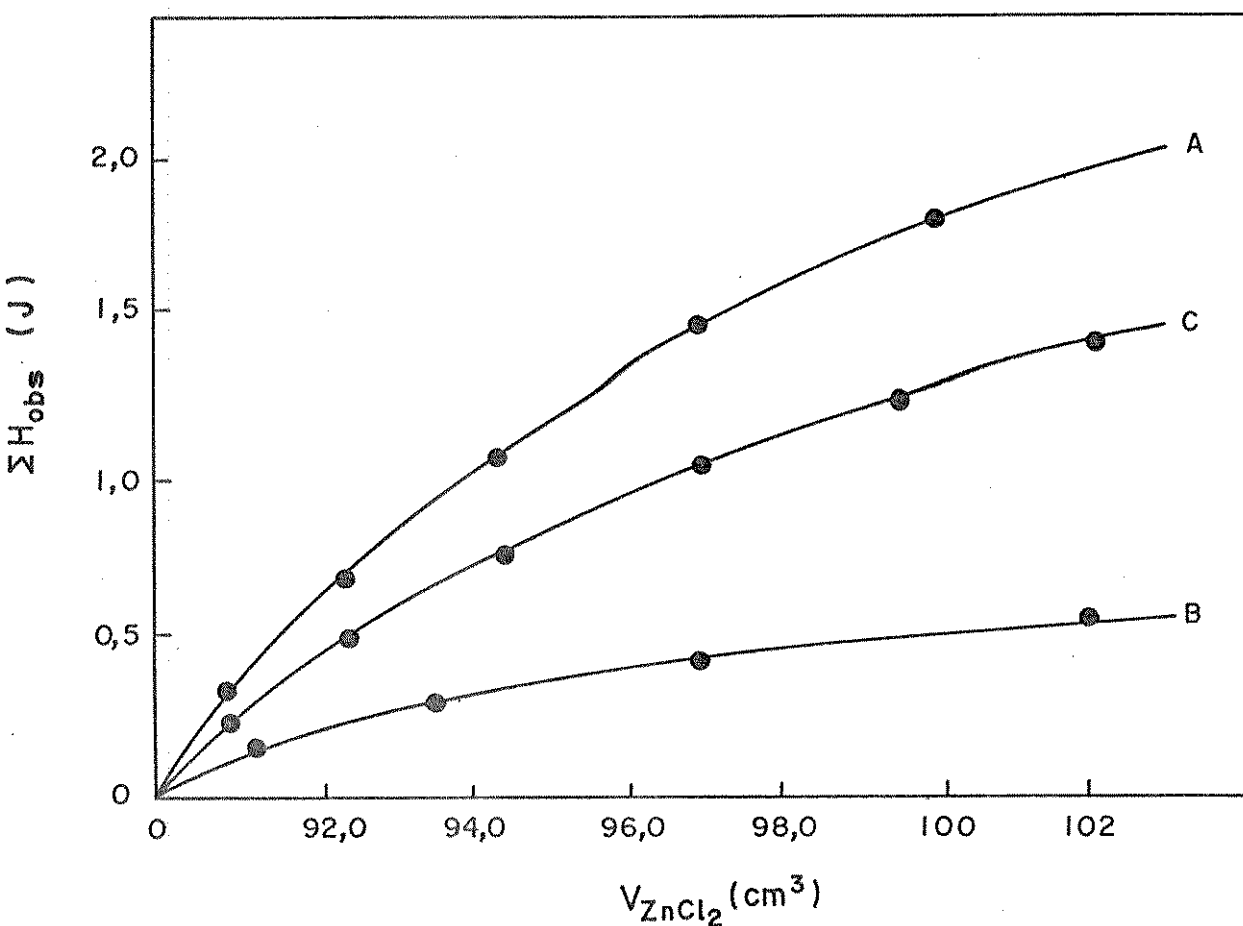


Figura 10- Titulação calorimétrica de 0,50522 g de 3-AHPSG em acetona com $ZnCl_2$ $2,68 \cdot 10^{-2}$ M. no mesmo solvente .

A curva A representa a titulação; a curva B a diluição e a curva C a resultante, ou seja, a soma algébrica curvas A e B.

A entalpia num ponto qualquer da curva H_C é dada por:

$H_C = H_A - H_B$, onde: H_C é a entalpia resultante; H_A a entalpia de titulação e H_B a entalpia da diluição.

II.12 - ESPECTROMETRIA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE PRÓTONS (RMN-¹H)

O espectro de ressonância magnética nuclear de protônica de 3-cloropropiltrimetoxisilano, foi obtido através do Espectrômetro Varian, modelo T-60. A amostra foi dissolvida em tetracloreto de carbono, tendo como padrão interno tetrametilsilano (TMS).

II.13 - ESPECTROFOTOMETRIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

Os espectros de infravermelho foram obtidos em um Espectrofotômetro de feixe duplo Perkin-Elmer, modelo 180.

Para obtenção dos espectros, cada amostra foi seca a vácuo (pressão de 1,33 Pa) à 393 K e depois triturada até completa pulverização (cerca de 1 hora) em almofariz de ágata, dentro de um saco plástico em atmosfera inerte. Em seguida, massa de 9,0 a 11,0 mg do próprio material foram prensadas em forma de pastilhas sob pressão de 3 toneladas métricas por aproximadamente 1 minuto, e após, transportadas num pequeno dessecador. As pastilhas assim obtidas são pouco transparente. Portanto, para se obter alguma resolução espectral, foi necessário fazer compensação no feixe de referência, através de um compensador de grade variável. O espectro de agente modificador (3-cloropropiltrimetoxisilano) foi obtido usando-se janelas de KBr.

II.14 - ESPECTROFOTOMETRIA NAS REGIÕES DO VISÍVEL E DO INFRA-VERMELHO PRÓXIMO

Os espectros eletrônicos nas regiões do visível e do infravermelho próximo, foram feitos empregando-se um Espectrofotômetro UV/Visível, modelo Spectronic - 2000 da Baush & Lomb.

As amostras no estado sólido dos complexos de Co(II) e Cu(II) suportadas em 3-AHPSG, obtidas da quimissorção em acetona, foram secas a vácuo (pressão de 1,33 Pa) à 393 K e trituradas como descrito em (II.13). Em seguida, foi feita uma emulsão desse pó em Nujol, a qual mostrou-se bem transparente. A partir daí, os espectros foram obtidos utilizando-se cubetas de quartzo (marca Hellma QS-106) de 0,10 mm de caminho ótico. Esta cubeta é constituída de duas lâminas, sendo que uma é plana e a outra côncava. Utilizou-se como branco, uma cubeta idêntica contendo Nujol.

II.15 - ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (ATG)

As curvas termogravimétricas foram obtidas, usando-se um Analisador Termogravimétrico, modelo 951 - Dupont.

Para essas análises, dos materiais sólidos, sílica gel pura (SGP) e sílica gel funcionalizada (3-AHPSG) foram previamente ativadas a mesma temperatura (393 K). Aproximadamente de 9,0-11,0 mg, foram pesadas diretamente numa termobalança (163). O material foi submetido a um aquecimento de 298 K, até aproximadamente 1243 K, numa velocidade programada na razão de 10°C/min., sob atmosfera de nitrogênio com vazão média

de 120 cm³/min.

II.16 - REGENERAÇÃO DA SUPERFÍCIE DE 3-AHPSG, CONTENDO ÍONS METÁLICOS ANCORADOS

Na regeneração da superfície funcionalizada, 3-AHPSG, usada nos processos estudados utilizou-se o métodos de Fritz e King(164), com algumas modificações.

Colocou-se a superfície contendo íons metálicos, a ser regenerada em suspensão com HCl 0,2 M durante 12 horas num béquer de 250 cm³, seguida de decantação e lavagem rápida com NaOH 0,2 M. Após esse tratamento, foram feitas novas lavagens sucessivas com água bidestilada até pH neutro, seguida de lavagens com etanol, acetona e éter etílico. Em seguida, secou-se a vácuo (pressão de 1,33 Pa) por 5 horas à 383K.

CAPÍTULO - III

RESULTADOS E DISCUSSÃO

III - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta parte do trabalho serão apresentados os resultados obtidos das diversas medidas realizadas com o sistema em estudo, como também, uma discussão envolvendo estes dados.

III.1 - IDENTIFICAÇÃO DO 3-CLOROPROPILTRIMETOXISILANO

Devido à grande facilidade de polimerização do 3-cloropropiltriclorosilano que é precursor do produto acima citado, procurou-se efetuar a sua reação com metanol logo que o mesmo foi obtido. Este produto foi utilizado como intermediário na síntese da sílica funcionalizada, tendo sido caracterizado por ressonância magnética nuclear de prótons e por espectroscopia infravermelho.

a) Análise do Espectro de Infravermelho

A Figura 11, mostra o espectro de infravermelho do 3-cloropropiltrimetoxisilano. Baseando-se na literatura envolvendo compostos que são semelhantes ao sintetizado (165,166) pode-se fazer as atribuições das bandas como mostra a Tabela 3.

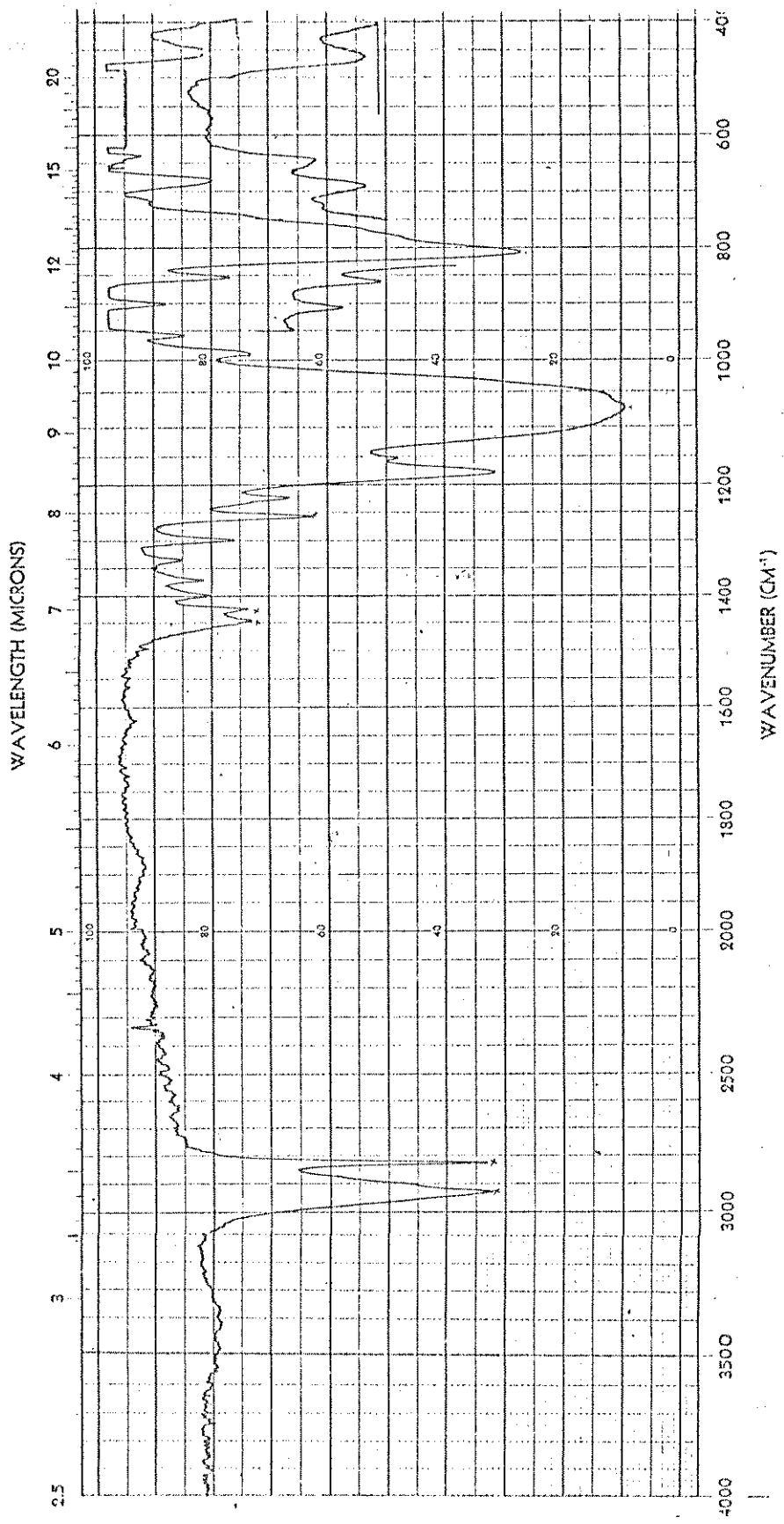


Figura 11 - Espectro de infravermelho do 3-cloropropiltrimetoxisilano.

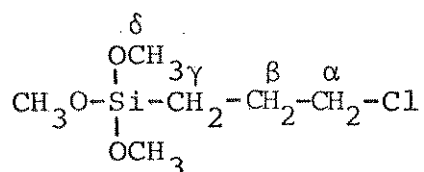
Tabela 3 - Bandas de absorção na região de infravermelho.

Frequência (cm^{-1})	Atribuição
2928, 2825 (f)	$\nu_{\text{C-H}}$
1447, 1425 (m)	$\delta_{\text{C-H}}$
1258 (m)	$\delta_{\text{Si-CH}_2}$
1075 (mf)	$\nu_{\text{Si-O-C}}$
810 (f)	$\nu_{\text{C-Cl}}$

f - forte; m- média; mf - muito forte

b) Análise do Espectro de Ressonância Magnética Nuclear Protônica.

A molécula do 3-cloropropiltrimetoxissilano apresenta a seguinte estrutura:



O espectro de RMN- ^1H desse composto, caso fosse enquadrado no padrão de desdobramento de 1^a ordem, deveria apresentar quatro sinais em regiões distintas do espectro com as seguintes multiplicidades: próton α , triplete; próton β , quinteto; próton γ , triplete e próton δ , singlete (167).

No entanto, quando é consultada a literatura onde estão analisados espectros de compostos semelhantes (168), bem como

as tabelas de deslocamentos químicos de prótons (169), pode-se verificar que os prótons $\underline{\alpha}$ e $\underline{\delta}$, apresentam sinais na mesma região do espectro, o que traz uma certa complicação na interpretação do mesmo.

Na Figura 12, encontra-se o espectro de RMN- ^1H para o 3-cloropropiltrimetoxissilano sintetizado. A análise do mesmo, com base nos dados contidos na literatura (168,169), permite as seguintes atribuições:

- 1) Os prótons $\underline{\gamma}$ apresentam sinais na faixa de 0,6 a 0,8 ppm;
- 2) O quinteto que aparece em 1,6 a 2,1 ppm, atribui-se aos prótons $\underline{\beta}$.
- 3) Já os prótons $\underline{\alpha}$ e $\underline{\delta}$ podem ser atribuídos aos picos de 3,4 a 3,6 ppm, pois a tabela de deslocamentos químicos indicam os mesmos com valores bem próximos.

Tomando-se as alturas relativas na curva de integração obtém-se uma relação de 5,7 : 1,2 : 1,0 referentes aos prótons ($\underline{\alpha}$ e $\underline{\delta}$), $\underline{\beta}$ e $\underline{\gamma}$, respectivamente. Esses valores são proporcionais com uma aproximação à quantidade desses prótons presentes na molécula que é de 5,5 : 1,0 : 1,0. O que mostra ser mais uma evidência qualitativa da caracterização do composto.

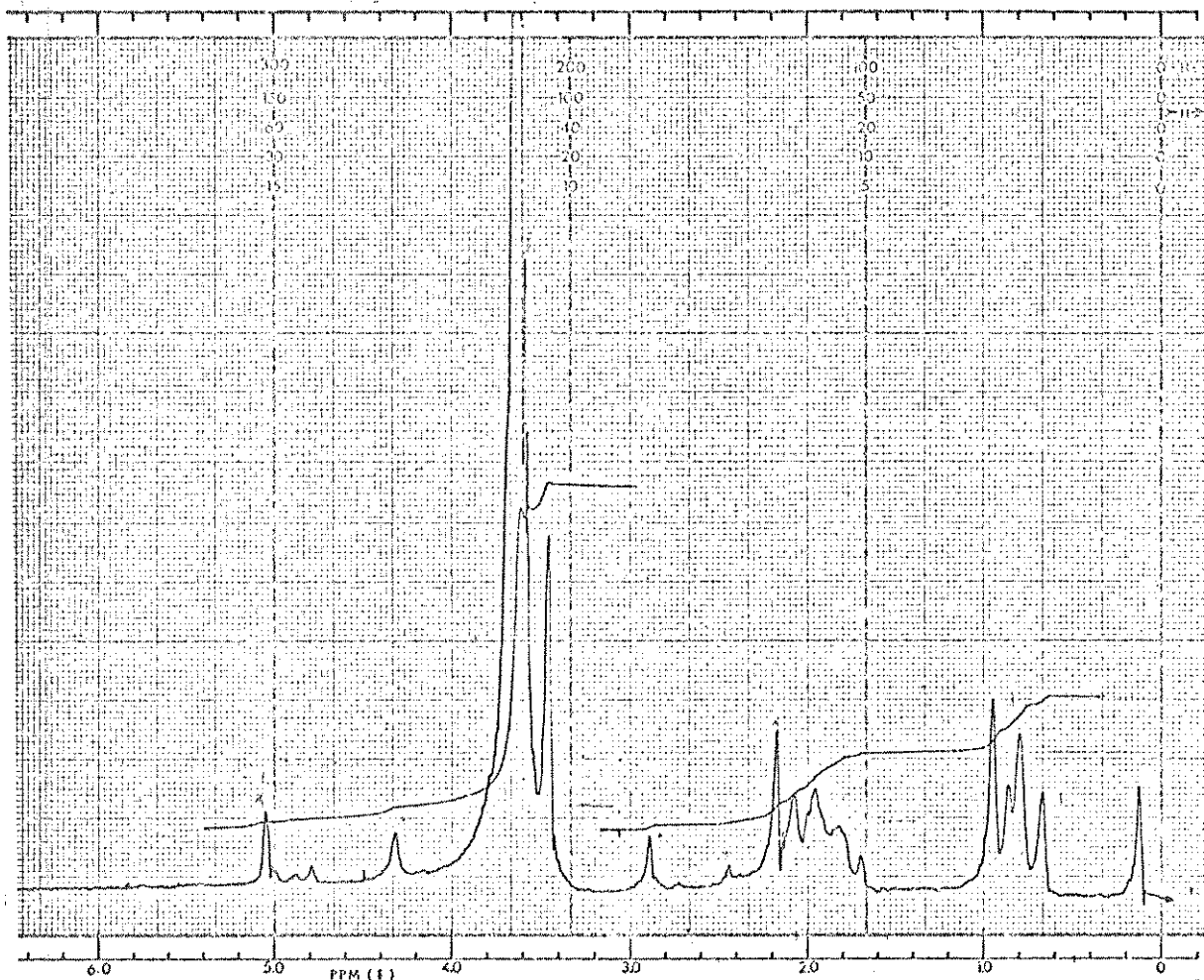
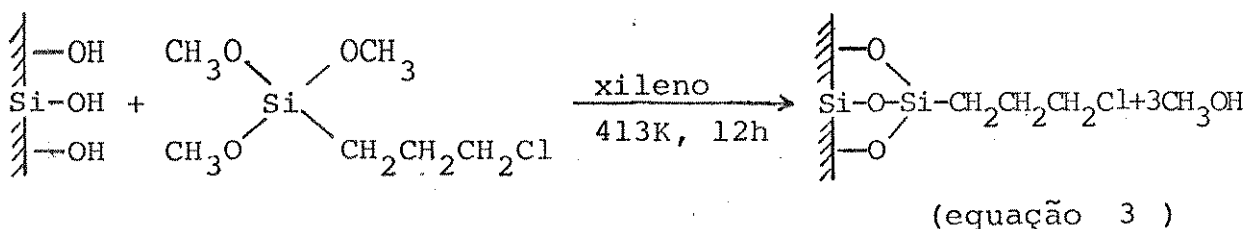


Figura 12 - Espectro de ressonância magnética nuclear protônica de 3-cloropropiltrimetoxisilano em tetracloreto de carbono.

III.2 - OBSERVAÇÕES SOBRE AS REAÇÕES DE SÍNTESES DA SÍLICA GEL FUNCIONALIZADA(3-AHPSG)

A síntese da sílica gel funcionalizada com os grupos 3-propilacetilhidrazina, foi efetuada de acordo com o método des

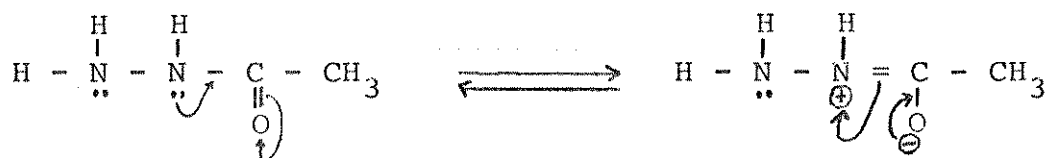
crito por Allum e Colaboradores (92) como visto no ítem (II.5). Esta preparação envolve duas etapas: na primeira, a sílica gel pura (ativada a 423 K) foi modificada quimicamente com a molécula do 3-cloropropiltrimetoxissilano através da reação dos grupos silanóis (OH) com os grupos metoxilas do agente modificador. O produto obtido 3-cloropropil-sílica gel(3-CPSG) é ilustrado a seguir.



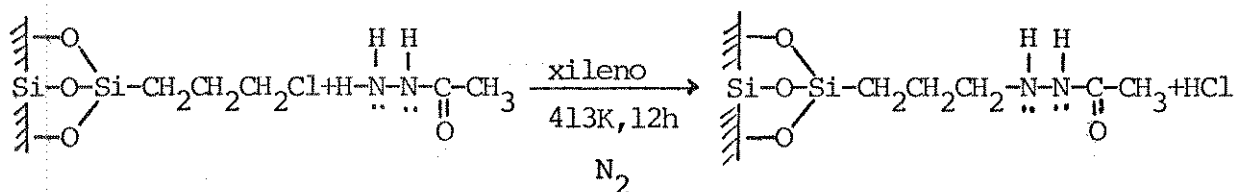
O átomo de cloro (Cl) ligado covalentemente ao grupo 3-cloropropilsílica gel (equação 3), por ser muito reativo, é facilmente substituído e representa um centro susceptível ao ataque nucleofílico (170).

Na segunda etapa do processo, obteve-se a 3-acetilhidrazinapropil-sílica gel (3-AHPSG) reagindo o produto obtido da reação anterior com a acetilhidrazina (equação 4).

Considerando-se que na acetilhidrazina, o par de elétrons do nitrogênio (amidico) α carbonila está deslocalizado devido a ressonância eletrônica com o sistema, ele está menos disponível ao ataque nucleofílico, como pode ser visto abaixo.

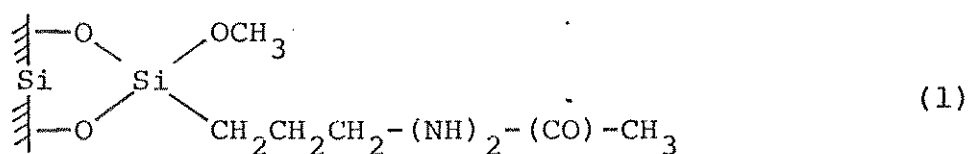


Por outro lado, admite-se que o par de elétrons do nitrogênio amínico não faz parte do sistema conjugado, sendo portanto o sítio mais disponível para a reação de substituição nucleofílica sobre o átomo de cloro de 3-cloropropil-sílica gel.

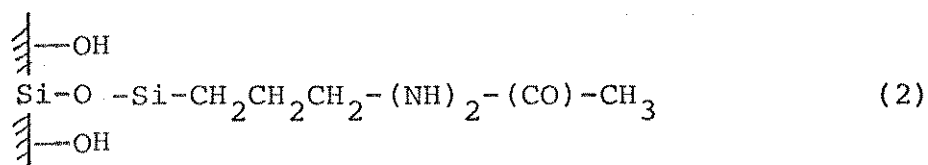


(equação 4)

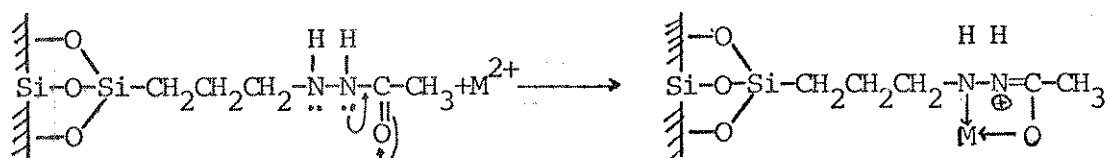
Na literatura existe alguma controvérsia entre os pesquisadores, a respeito da quantidade de grupos silanóis (OH) da superficiais da sílica gel que reagem com cada molécula de alcoxilano; há indicações de que três grupos OH se ligam, como na (equação 4). Essa parece ser a mais provável e tem sido defendida por diversos autores(43,171-174) embora se encontre também com certa frequência a formação de duas ligações (1,41,42,175) e, ainda a menos indicada, que no caso é a de uma ligação (176-178), como mostram as estruturas 1 e 2.



e



Aplicando-se o conceito de deslocalização de elétrons, que se verifica na acetilhidrazina ao produto da reação 3-acetilhidrazinapropil-sílica gel, obtido na (equação 4), sugere-se que os grupos organofuncionais ligados à superfície atuem como um ligante bidentado, possibilitando-se desta maneira, a formação de complexos metálicos suportados. O esquema de reação está representada abaixo, onde M^{2+} é um cátion metálico da primeira série de transição.



Como evidência preliminar de que ocorreu a funcionalização da sílica gel com a acetilhidrazina, cita-se a retenção de íons metálicos em solução, que pode ser comprovada facilmente como segue.

Tomando-se pequenas quantidades da sílica funcionalizada (3-AHPSG) em tubos de ensaio; cobrindo este material com solvente não aquoso (etanol e acetona) e gotejando-se uma solução de um sal metálico de cobalto (Co(II)), cobre (Cu(II)) ou níquel (Ni(II)) ao meio, verifica-se após agitação que o líquido acima da fase sólida torna-se límpido, enquanto que a superfície adquire a coloração do íon metálico o qual se encontrava na solução. Este fato, evidencia a capacidade da 3-AHPSG em reter íons metálicos de solução.

Procedimento semelhante a este foram realizados com a 3-cloropropil-sílica gel (3-CPSG) e a sílica gel pura (SGP) e ambas, não apresentaram essas propriedades de retenção iônica.

III.3 - CONSIDERAÇÕES SOBRE A QUANTIDADE E A DISTRIBUIÇÃO DOS GRUPOS ORGÂNICOS PRESENTES NA SUPERFÍCIE DA SÍLICA GEL

a) Grupos 3-Cloropropila

O teor de cloro ligado covalentemente na superfície de 3-cloropropil-sílica gel (3-CPSG) foi determinado pela transformação do mesmo em cloreto de piridínio. A titulação potenciométrica do cloreto ionizado forneceu um percentual de $(1,83 \pm 0,06)$ do cloro neste material. Com base na massa atômica deste elemento pode-se dizer que em cada grama de 3-CPSG estão presentes $1,83 \cdot 10^{-2} / 35,5 = 5,16 \cdot 10^{-2}$ moles de cloro. Esta será também a quantidade de grupos 3-cloropropila (3-CP) presentes, já que esses grupos encontram-se ligados à superfície da sílica gel.

Através dos resultados obtidos acima pode-se fazer uma estimativa da quantidade de grupos silanóis(OH) que restaram na superfície após a modificação com os grupos 3-cloropropiltrimetoxisilano (3-CPTMS), o que poderá dar uma idéia da distribuição geométrica média desses grupos na superfície do gel. Para isso, supõe-se que na superfície da sílica gel pura, de área superficial de $503 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, ativada à 423 K, existam entre 4 e 5 grupos OH para cada nm^2 , acessíveis à reação com o alcoxi-silano (36). Essa suposição permite determinar a quantidade de grupos OH (η_{OH}) acessíveis na superfície por grama de sílica pura.

$$\eta_{\text{OH}} = (503 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}) (1,0 \cdot 10^{18} \text{ nm}^2 \cdot \text{m}^{-2}) (4,5 \text{ OH} \cdot \text{nm}^{-2})$$

$$\eta_{\text{OH}} = 2,26 \cdot 10^{21} \text{ g}^{-1}$$

Transformando-se essa quantidade em moles.g⁻¹, e sabendo que 1 mol de OH tem o número de Avogadro (6,023.10²³ grupos OH) daí, teremos:

$$\eta_{OH} = 3,75 \cdot 10^{-3} \text{ moles.g}^{-1}$$

Como a quantidade de grupos 3-CP presentes na superfície foi determinada anteriormente pela titulação de cloreto, pode-se determinar a relação entre a quantidade de grupos OH (η_{OH}) na superfície da sílica gel pura e a quantidade de grupos 3-CP (η_{CP}) que reagiram com a mesma.

$$\eta_{OH}/\eta_{CP} = (3,75 \cdot 10^{-3} \text{ moles.g}^{-1}) / (5,16 \cdot 10^{-4} \text{ moles.g}^{-1})$$

$$\eta_{OH}/\eta_{CP} \cong 7,0$$

Levando-se em consideração que provavelmente dois ou três grupos silanóis(OH) da superfície entram na reação com cada molécula do alcóxisilano, como já foi discutido no item (III.2), e supondo que se tenha a mesma possibilidade para os dois casos, após a modificação da superfície com os grupos 3-CPTMS, teremos em média quatro e meio grupos OH, para cada grupo 3-CPTMS pendente na superfície, conforme esquema mostrado na Figura 13.

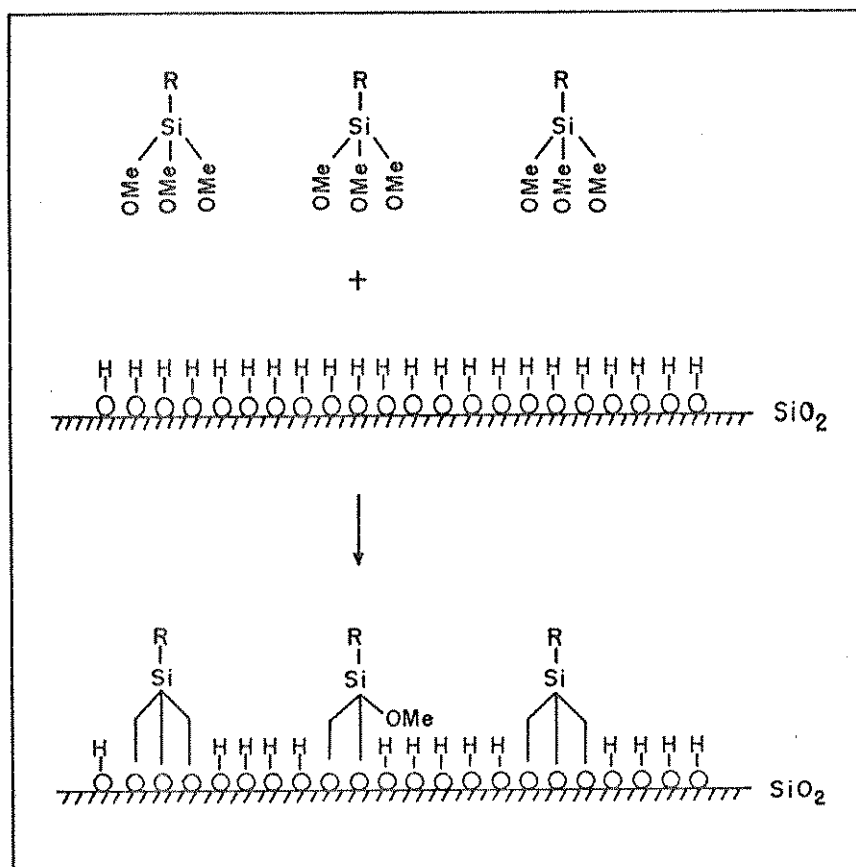
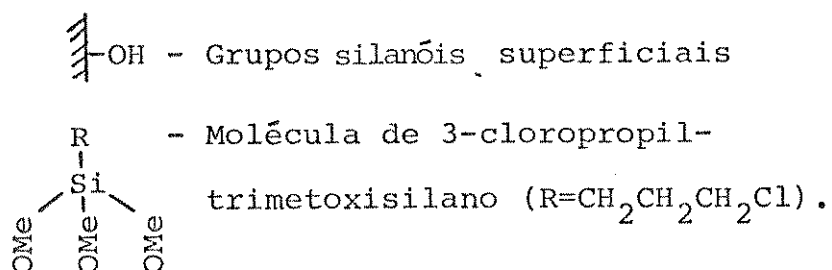


Figura 13 - Esquema proposto para a formação de ligação e disposição média dos grupos 3-cloropropil e silanóis na sílica gel.



Diante destes resultados, pode-se afirmar que mesmo após a funcionalização da sílica gel, há predominância na superfície de grupos silanóis (OH) em relação aos grupos orgânicos ligados.

b) Grupos Nitrogenados

O produto obtido da reação da 3-cloropropilsílica gel com acetilhidrazina (3-AHPSG), foi submetido à análise de nitrogênio através do método de Kieldhal em nosso laboratório. O resultado mostrou um percentual de $(0,93 \pm 0,08)$ para este elemento.

Também foram feitas análise elementar quantitativa para o mesmo material, nos laboratórios da Rhodia, e os resultados mostraram as porcentagens de $(4,2 \pm 0,2)$; $(0,9 \pm 0,1)$ e $(1,0 \pm 0,1)$ para carbono, hidrogênio e nitrogênio, respectivamente. Como pode ser visto, estes resultados foram concordantes com aqueles obtidos anteriormente para o nitrogênio.

Os valores da análise de carbono e hidrogênio não são muito significativos para a determinação do grau de cobertura da superfície com os grupos pendentes, pois, além de existir a possibilidade de haver grupos 3-cloropropilas que não reagiram com a acetilhidrazina (e que contém C e H), ocorre também a presença de água (que contém H) adsorvida no suporte funcionalizado. Desse modo, apenas o teor de nitrogênio pode ser usado para se calcular a quantidade de grupos nitrogenados (amínicos e amídicos) presentes por unidade de massa da superfície.

Com base na última análise de nitrogênio e sabendo-se que em cada grupo funcionalizado presente na superfície existem dois átomos de nitrogênio, donde tem-se a massa de nitrogênio (28 g/mol), pode-se concluir que estão fixos $10 \cdot 10^{-2} / 28 = 3,57 \cdot 10^{-4}$ moles de grupos nitrogenados por grama do material funcionalizado. A partir deste valor pode-se determinar a quantidade de grupos 3-cloropropilas remanescentes, após a reação com a

acetilhidrazina. Fazendo-se a diferença entre a quantidade de grupos 3-cloropropilas (3-CP) existentes antes e após da reação de funcionalização, e lembrando que essa reação se passa em relação equimolecular, o cálculo do excesso de grupos 3-CP em relação aos grupos nitrogenados (GN) no material funcionalizado será:
 $(5,16 - 3,57) \cdot 10^{-4} = 1,59 \cdot 10^{-4} \text{ moles.g}^{-1}$.

A proporção entre a quantidade de grupos 3-cloropropilas remanescentes e a quantidade de grupos nitrogenados é de:
 $1,59 \cdot 10^{-4} / 3,57 \cdot 10^{-4} = 0,45$, dando 1 grupo 3-cloropropila para 2 grupos nitrogenados.

c) Determinação dos Sítios Básicos dos Grupos Acetilhidrazina Suportados

Os sítios de natureza básica dos grupos acetilhidrazina ligados à superfície da 3-cloropropilsílica gel (3-CPSG) foram determinados através da adsorção ácida, com solução de HCl 0,10 M (como no item II.7). O número de sítios ligantes (η^L), encontrados é de $(3,00 \pm 0,31) \cdot 10^{-4} \text{ moles.g}^{-1}$. Este número indica a quantidade máxima de sítios disponíveis para adsorver os íons metálicos, formando assim complexos suportados e também as razões metal:ligante.

III.4 - DETERMINAÇÃO DA ÁREA ESPECÍFICA DA SUPERFÍCIE (S_{BET})

O fundamento teórico da determinação da área superfi-

cial específica deste trabalho, baseia-se na aplicação da equação de B.E.T. (10). A equação proposta é escrita da seguinte forma:

$$\frac{P}{V_g(P_0 - P)} = \frac{1}{C \cdot V_m} + \frac{(C-1)}{C \cdot V_m} \cdot \frac{P}{P_0} \quad (\text{equação } 5)$$

onde:

V_g = volume (cm³) de N₂ adsorvido à pressão parcial $\frac{P}{P_0}$;

V_m = volume de N₂ necessário para cobrir a superfície do adsorvente com uma camada monomolecular;

C = uma constante, na qual intervêm a energia de condensação;

P_0 = pressão de vapor de N₂ saturado na superfície;

P = pressão de vapor de N₂;

A equação acima, pode assumir a forma típica:

$$Y = a + bx$$

onde:

$$Y = \frac{P}{V_g(P_0 - P)} ; \quad X = \frac{P}{P_0} ; \quad a = \frac{1}{C \cdot V_m} ; \quad b = \frac{(C-1)}{C \cdot V_m}$$

A partir das determinações experimentais de $Y = P/V_g(P_0 - P)$ para diversos valores de $X = P/P_0$ inferiores a 0,3 construiu-se um gráfico de Y em função de X , obtendo-se uma reta, cujos valores de a e b são determinados através dos coeficientes angular e linear, respectivamente. A partir destes, calcula-se o valor do volume (V_m) necessário para cobrir uma camada monomolecular de um grama

do adsorvente.

$$V_m = \frac{1}{(a+b)} \quad (\text{equação } 6)$$

O cálculo da área superficial específica (S_{BET}) em $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ dos materiais sílica gel pura (SGP) e sílica gel funcionalizada (3-AHPSG) em estudos, foram feitos usando-se a equação:

$$S_{(\text{BET})} = S_0 \cdot V_m = S_0 \cdot \frac{1}{(a+b)} \quad (\text{equação } 7)$$

onde:

S_0 , representa a área recoberta por cm^3 de N_2 nas CNPT, calculado para diversos valores de P_0 com auxílio da equação:

$$S_0 = 4,238 + 0,000176 P_0 \quad (\text{equação } 8)$$

No apêndice 1, está relacionada a sequência das medidas, realizadas no CG-2000, para a determinação da área específica. Os valores de X e Y, para ambos os materiais em estudo, estão representados nas Tabelas 4 e 5. A partir destes, contruiu-se um gráfico de Y em função de X (ver Figura 14) para as medidas de SGP e 3-AHPSG, as quais permitiram determinar a área superficial específica para ambos os sólidos.

Tabela 4 - Valores de $P/V_g (P_0 - P)$ e P/P_0 para a adsorção de $N_2(g)$ sobre um grama de sílica gel pura.

$Y = P/V_g (P_0 - P) \cdot 10^3 (Cm^{-3})$	$X = P/P_0 \cdot 10$
1,847	2,056
2,088	2,353
2,527	2,847

Tabela 5 - Valores de $P/V_g (P_0 - P)$ e P/P_0 para a adsorção de $N_2(g)$ sobre um grama de sílica gel funcionalizada.

$Y = P/V_g (P_0 - P) \cdot 10^3$	$X = P/P_0 \cdot 10$
2,150	2,079
2,430	2,371
2,895	2,845

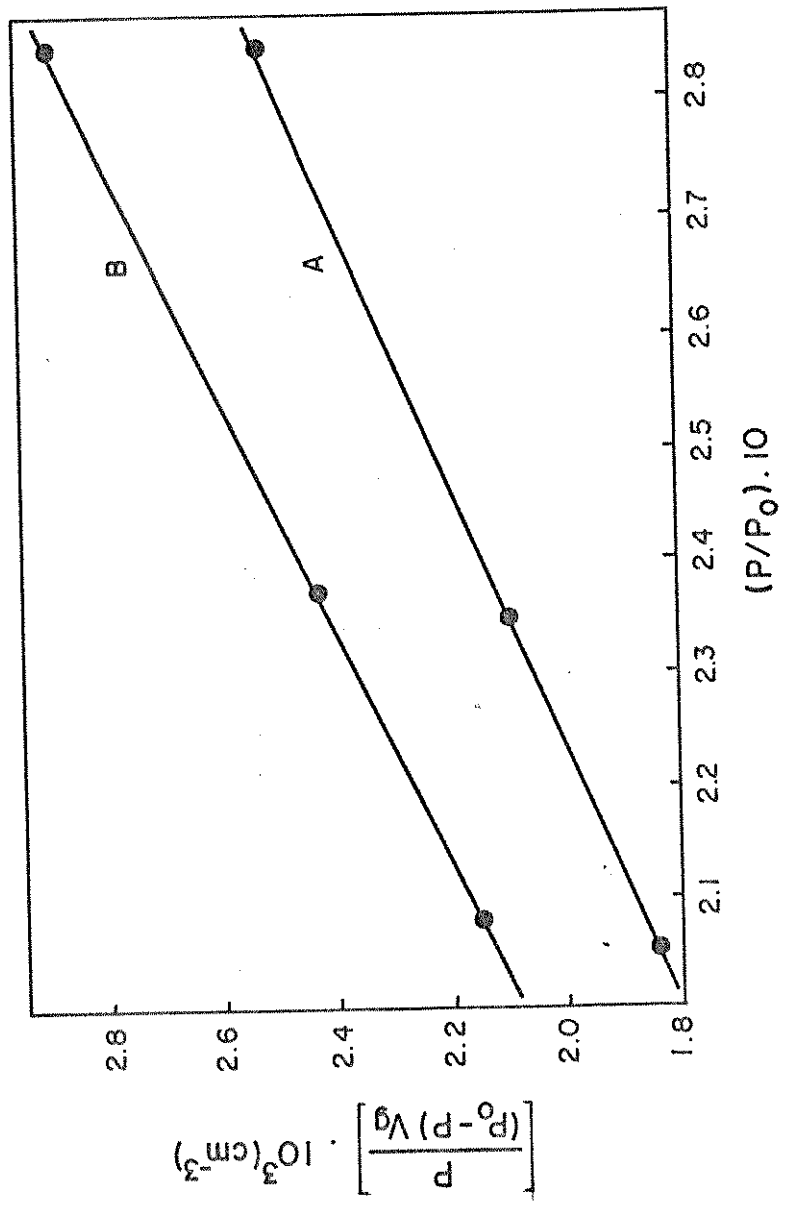


Figura 14 - Linearização da isoterma (B.E.T.) para adsorção de N₂ (g) à

77 K, sobre um grama de: A - sílica gel pura

B - sílica gel funcionalizada

Os resultados obtidos da determinação da área superficial específica (S_{BET}) por grama de sílica gel pura e sílica gel funcionalizada, utilizada neste trabalho, encontram-se na Tabela 6.

Tabela 6 - Área Superficial Específica (S_{BET})

Material	$S_{\text{(BET)}}$ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	$\Delta S_{\text{(BET)}}$ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)
SGP	503,0	
3-AHPSG	444,0	59,0

Analisando os resultados da tabela acima, verifica-se que ao efetuar a cobertura da superfície da sílica gel pura (SGP) com os grupos organofuncionais ocorre uma diminuição na área superficial específica, como mostra o valor de $\Delta S_{\text{(BET)}}$.

A redução na área superficial, após as modificações, é explicada pelo recobrimento dos poros da superfície da sílica gel pura através dos grupos organofuncionalizados, impedindo dessa forma o acesso de moléculas de nitrogênio gasoso durante a medição de área (179).

Esse fenômeno tem sido observado por muitos pesquisadores. Entre eles, estão Kitahara (179, 180) e Sorrell (181, 182), referentes a grupos alcóxidos, e Ballard e colaboradores (183), referentes a grupos n-butilas. Resultados semelhantes foram obtidos em outros trabalhos desenvolvidos no Instituto de Química da UNICAMP (56, 105, 131). Também existem relatos de

funcionalizações que não apresentaram variações na área específica (125).

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 estas alterações são, evidentemente, consequências diretas do tratamento químico.

Segundo Unger e Colaboradores (19), pode-se expressar o grau de funcionalização da sílica em termos da quantidade de moles do grupo funcional da fase quimicamente ligada por área da mesma. Considerando a quantidade de $3,57 \cdot 10^{-4}$ moles.g⁻¹ de grupos nitrogenados (Ítem III.3.b) e a área específica ($S_{\text{BET}} = 444,0 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) da sílica funcionalizada (3-AHPSG), conclui-se que $8,0 \cdot 10^{-7}$ moles.m⁻² é a quantidade desses grupos distribuídos por unidade área.

Este último valor permite estimar a distância média entre os grupos nitrogenados pendentes na superfície de 3-AHPSG, o que dará uma idéia mais completa da disposição dos mesmos na superfície. Para tal, será delimitado arbitrariamente um espaço quadrado (A) sobre a superfície.

A densidade superficial de moléculas (d) será dada por:

$$d = (8,0 \cdot 10^{-7} \text{ moles} \cdot \text{m}^{-2}) (6,023 \cdot 10^{23} \text{ moléculas} \cdot \text{mol}^{-1})$$

$$d = 4,82 \cdot 10^{17} \text{ moléculas} \cdot \text{m}^{-2}$$

Sabendo-se que em $1,0 \text{ m}^2$ tem-se $1,0 \cdot 10^{18} \text{ nm}^2$, concluiu-se que a densidade média de cada molécula será de $0,48 \text{ moléculas} \cdot \text{nm}^{-2}$, que corresponde a $2,1 \text{ nm}^2$.

Sendo a área (A) do quadrado dada por l^2 , cada molé-

cula distará da vizinha de uma distância (1) de:

$$l^2 = 2,1 \text{ nm}^2 \quad l = \sqrt{2,1} = 1,4 \text{ nm}$$

Consequentemente a distância média entre dois grupos nitrogenados na 3-AHPSG será dada pela distância correspondente ao lado do quadrado, 1,4 nm, considerando-se que os grupos funcionais estão ligados à superfície de maneira perpendicular.

III.5 - ESPECTROFOTOMETRIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

A sílica gel tem sido extensivamente estudada por espectroscopia infravermelho (183), o que não ocorre com a sílica gel modificada quimicamente (184). Muitos esforços foram feitos na tentativa de se ter um espectro infravermelho que pudesse esclarecer algumas questões a respeito deste trabalho, porém, com pouco sucesso.

Entre as dificuldades encontradas na obtenção do espectro infravermelho pode-se citar: a afinidade da sílica por vapor de água, a baixa quantidade de material orgânico ligado à superfície, e espalhamento de luz com partículas maiores (183).

A Figura 15 mostra o espectro infravermelho da sílica gel pura. A banda fina que aparece na frequência de 3745 cm^{-1} é atribuída ao estiramento OH, devido aos grupos silanóis da superfície (185). Essa banda aparece bem nítida no espectro da sílica gel pré-aquecida a 863 K, e sofre um deslocamento para 3686 cm^{-1} quando ocorre perturbação dos grupos silanóis por pontes de hidrogênio formadas por moléculas orgânicas adsorvidas

na superfície, como por exemplo acetato de etila(186) e fenol(187) Além disso, essa banda 3686 cm^{-1} diminui de intensidade a medida que aumenta a cobertura da superfície (188). A banda larga e intensa que aparece na região de $3700 - 2500\text{ cm}^{-1}$, deve-se ao estiramento simétrico de OH da água adsorvida na superfície e de estiramento Si-OH. Essa banda mascara o aparecimento das bandas de estiramento NH_2 ou NH da sílica funcionalizada com a acetilhidrazina(189). As absorções que ocorrem entre $2000-1870\text{ cm}^{-1}$ são de combinações do esqueleto da sílica. Já em 1630 cm^{-1} aparece uma banda correspondente a deformação angular de H-OH (2, 183). Na região abaixo de 1300 cm^{-1} , não é possível obter nenhuma informação espectral da sílica funcionalizada devido a fortes absorções possivelmente originárias do espalhamento de luz pela matriz da sílica gel(183), fazendo com que o registro gráfico se situe em 0% de transmitância. Assim sendo, os intervalos disponíveis no espectro de sílica gel para uso estão entre $2800-2000\text{ cm}^{-1}$ e $1800-1300\text{ cm}^{-1}$.

Comparando-se o espectro da sílica funcionalizada (Figura 16) com o da sílica gel (Figura 15), observa-se o aparecimento de três novas bandas fracas localizadas nas frequências de 1440 , 1415 e 1373 cm^{-1} . As duas primeiras são atribuídas como sendo bandas de deformação assimétrica ($\delta_a(\text{CH}_3)$) e a outra de deformação simétrica ($\delta_s(\text{CH}_3)$) (189).

Verifica-se também no espectro da Figura 16, uma banda acima de 3700 cm^{-1} , o que pode ser uma evidência de que na superfície existem grupos silanóis não perturbados. Nota-se ainda que essa banda é menos intensa que na sílica gel pura, o que indica a diminuição da quantidade de grupos silanóis superficiais, em razão da organofuncionalização.

Por outro lado, verifica-se que os espectros da sílica funcionalizada contendo os íons metálicos Co(II), Cu(II) e Zn(II) complexados na superfície são idênticos para todos os íons. Como exemplo, mostraremos na Figura 17, o espectro do complexo de CoCl_2 com a sílica funcionalizada. Observou-se também, que os mesmos não apresentaram deslocamentos das bandas obtidas em relação às bandas do espectro de sílica funcionalizada (Figura 16), ao contrário do que ocorre com os complexos de acetilhidrazina com metais da primeira série de transição(190). No nosso caso, pode ser devido a superposição de bandas. No entanto, resultados semelhantes a estes, foram obtidos na complexação de íons metálicos com etilenodiamina(131), assim como, as aminopiridinas (56) e imidazol(191), todos suportados sobre a sílica gel.

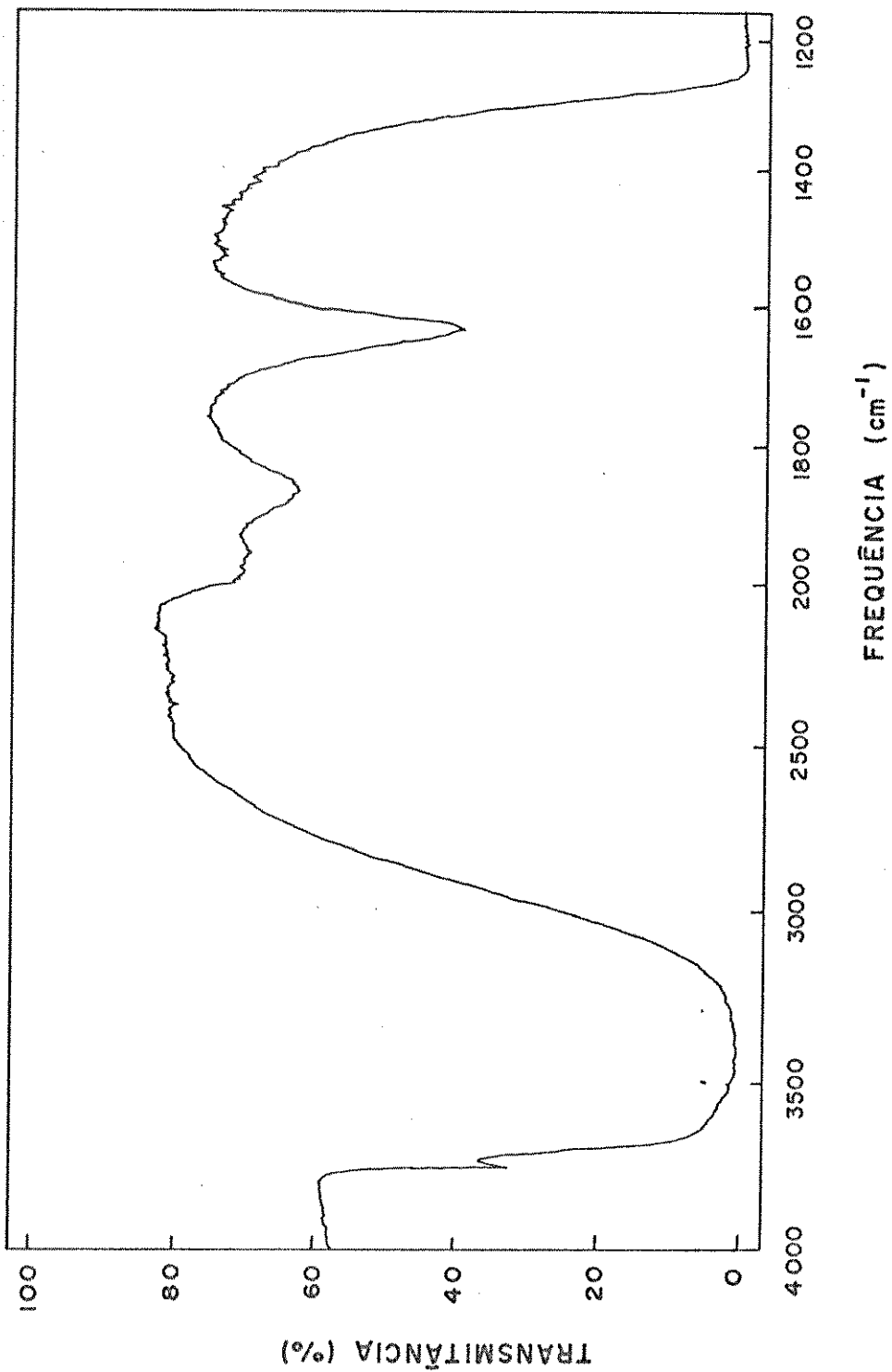


Figura 15 - Espectro de infravermelho da sílica gel pura

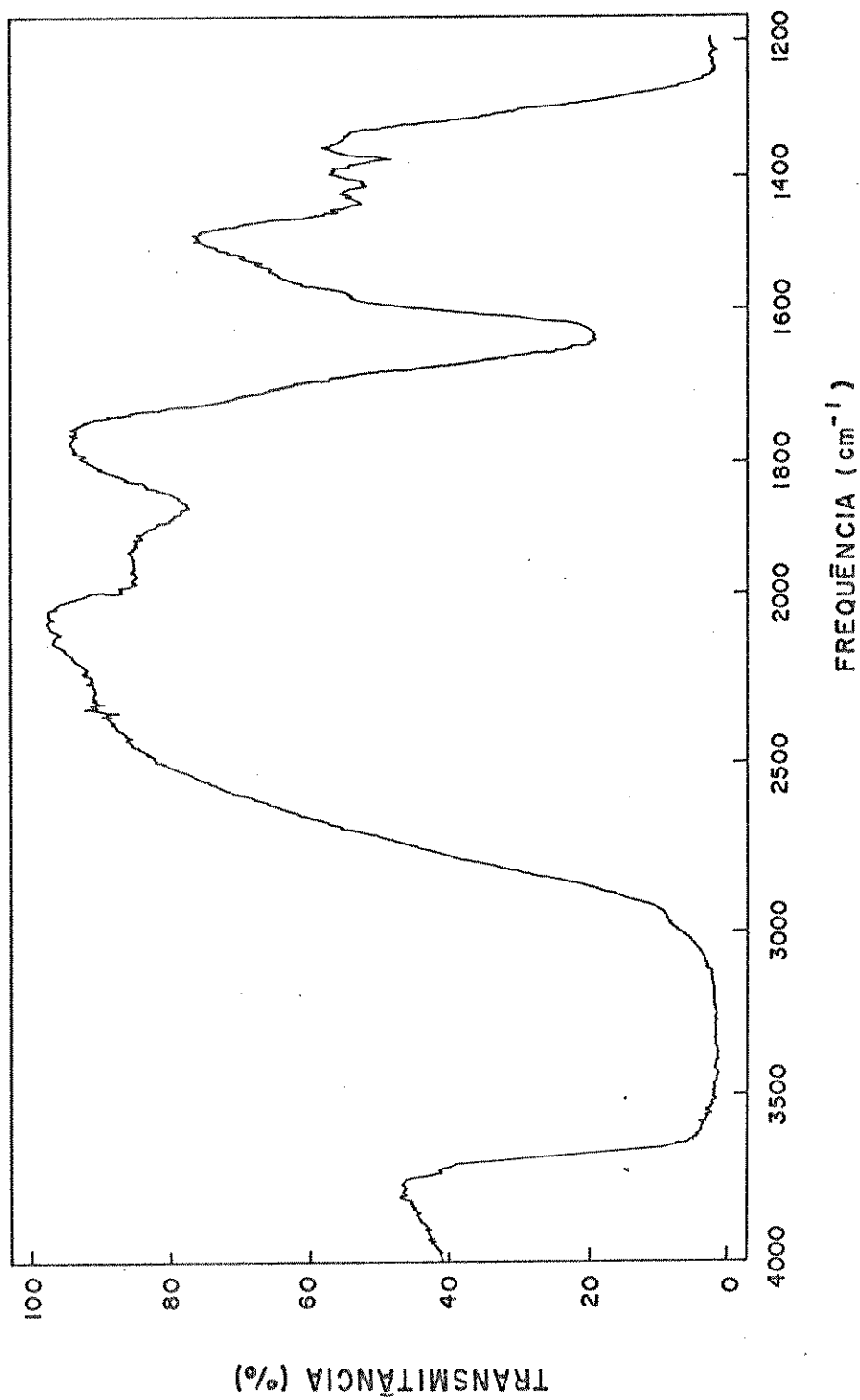


Figura 16 - Espectro de infravermelho da sílica funcionalizada.

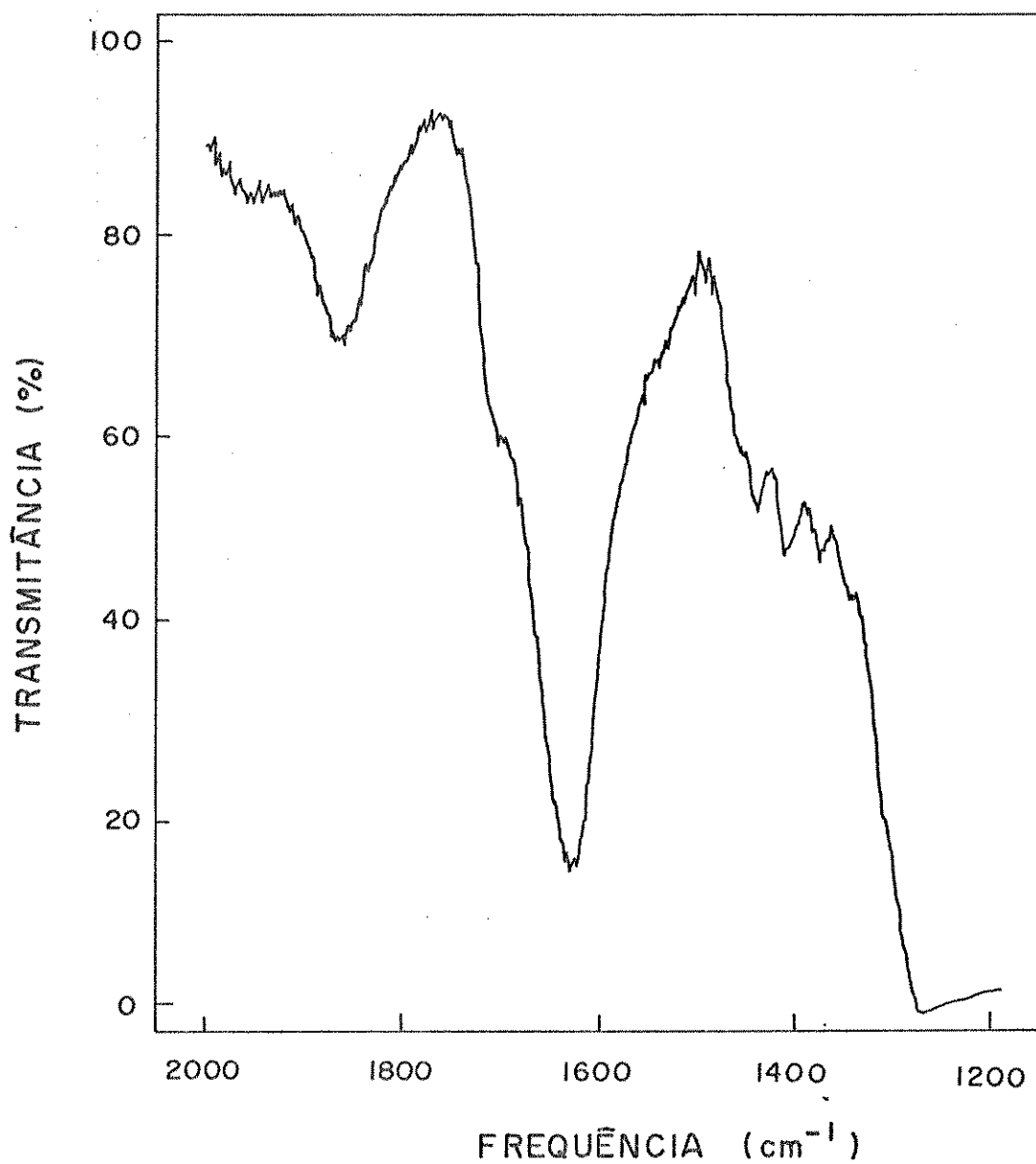


Figura 17 - Espectro de infravermelho do complexo de CoCl_2 com a sílica gel funcionalizada.

III.6 - FIXAÇÃO DE ÍONS METÁLICOS NA SUPERFÍCIE FUNCIONALIZADA

III.6.1 - Fenômeno de Adsorção

Quando duas fases imiscíveis são postas em contato, sempre ocorre que a concentração de uma substância numa fase é maior na interface do que no seu interior. Esta tendência de acumulação de uma substância sobre a superfície de outra é conhecida como adsorção. Ela ocorre porque os átomos de qualquer superfície não possuem as forças de atração perpendiculares sobre o seu plano balanceados e portanto, possuem um certo grau de insaturação (12).

Dependendo da força de adsorção, isto é, da força das ligações que ocorrem entre as moléculas que estão sendo adsorvidas e o adsorvente, pode-se diferenciar dois tipos de adsorção: adsorção física e adsorção química.

Dentre essas forças, algumas são fracas, como aquelas que envolvem a condensação de vapor ou atração por forças de Van der Waals. Nesse caso, o modelo usado na explicação das mesmas supõe que não ocorre transferência e nem emparelhamento de elétrons. Quando um átomo ou molécula está preso (a) a uma superfície de um sólido por forças de van der Waals, o fenômeno é denominado de adsorção física (192-194). Outras forças, usualmente fortes, acarretam a formação de ligações químicas envolvendo a transferência ou emparelhamento de elétrons. Quando um átomo ou molécula é preso(a) a uma superfície através de recobrimento de orbitais com emparelhamento de um ou mais de seus elétrons, o fenômeno é denominado de adsorção química ou quimissorção (192).

Na adsorção física, nenhuma ligação química é quebrada ou feita e a natureza química do adsorvato é portanto inalterada (12). Nesse caso, supõe-se que a superfície não é perturbada e que a sua única função é fornecer um campo potencial para o adsorvato. Por outro lado, na quimissorção, o adsorvato sofre uma mudança química, geralmente formando radicais ou átomos ligados à superfície (12). Por isso, a superfície e o adsorvato, devem ser vistos juntos como uma nova entidade química (192).

Dois problemas distintos são envolvidos no processo de adsorção química: a natureza da ligação superficial e a natureza do radical sobre a superfície (12).

Há evidências de que cada um dos três tipos de ligações químicas (iônica, covalente e coordenativa) pode ser formada na adsorção química, dependendo de certos fatores estruturais.

Para as ligações iônicas, a facilidade de passagem de elétrons através da superfície plana pode decidir tanto a facilidade de formação quanto a força de ligação.

Já as ligações covalentes somente podem ser formadas se o adsorvente possuir orbitais com elétrons livres capazes de entrar em covalência.

A ligação coordenativa ocorre com doação ou recepção de elétrons do adsorvente. Para tanto, requer que o último tenha um orbital livre capaz de receber ou doar um par de elétrons.

Estas considerações sugerem que a natureza da ligação superficial formada na adsorção de um átomo ou uma molécula qualquer, depende bastante da estrutura eletrônica do adsorvente e, devido a isso, ocorre a especificidade na adsorção (12).

A superfície real dos sólidos possui complexidades que podem até influenciar na ligação química. Elas não estão ne-

cessariamente em equilíbrio, não são estáticas, podem ser perturbadas e são irregulares (9). Apesar disso, os modelos teóricos admitem-nas como uniformes. Estas perturbações podem influenciar nas energias de adsorção, bem como, na distribuição dos sítios de adsorção (192). Podem levar à presença de sítios drasticamente diferentes, como vacâncias no retículo do sólido (9).

Além disso, as partículas quimioadsorvidas podem interagir entre si causando variações na ligação superfície-adsorvato.

Por outro lado, o estudo em equilíbrio de adsorção de gases em superfície pode ser descrito em termos de uma função empírica a qual pode ser dada por $V = f(P, T)$, onde V é o volume adsorvido geralmente expresso em cm^3 (nas CNTP). g^{-1} . Usualmente se determina a isoterma de adsorção $V = f(P)$, ou seja, o volume adsorvido em função da pressão à temperatura constante. Mas também, pode ser analisada a diversas temperaturas (9).

Neste tratamento é também feita a distinção entre adsorção física e quimissorção. Na adsorção de gases, o equilíbrio envolvido na adsorção física é rápido (exceto quando limitado por transporte de massa na fase gasosa ou no interior de adsorventes porosos), e é reversível. A quimissorção pode ser rápida ou lenta, no entanto pode ser distinguida da adsorção física pela alta especificidade química, gerando uma grande variação de energia no meio quando da ocorrência do fenômeno (gases quimissorvidos são, algumas vezes, de difícil remoção, chegando até a produzirem variações químicas quando adsorvidas (9)).

Várias teorias ou modelos fenomenológicas têm sido propostas para explicar a adsorção de gases em sólido (10,195-197). Os principais modelos e mais comumente usados, são os de Langmuir (195) e de Brunauer, Emmett e Teller (10).

Outros modelos de isotermas, foram desenvolvidos, como os de Freundlich (9) e de Von Szyszkoski (198) que não serão descritos aqui.

O modelo de Langmuir considera separadamente as velocidades de condensação (adsorção) e evaporação (dessorção) da fase gasosa na superfície. Considera a existência de uma certa quantidade de sítios S na superfície, dos quais S_1 estão ocupados e $S_0 = S - S_1$ estão livres. Toma a velocidade de dessorção como proporcional à S_1 e a velocidade de adsorção proporcional à S_0 e à pressão, P , exercida pelo gás. Considerando o estado de equilíbrio, pode-se chegar à expressão (9).

$$\theta = S_1/S = K.P/(1+K.P) \quad (\text{equação 9})$$

onde, θ é a fração da superfície coberta com moléculas adsorvidas e K é igual a relação entre as constantes de velocidade de dessorção e adsorção. A equação acima pode também ser deduzida por considerações cinéticas e da termodinâmica estatística (9,199).

A equação que descreve a isoterma de Langmuir pode ser aplicada para adsorção física, como também para adsorção química (12), onde apenas uma camada monomolecular de adsorvato está presente sobre a superfície do adsorvente (9). A adsorção em monocamada é observada sempre que uma quantidade adsorvida alcança um valor máximo em determinada concentração e permanece constante.

A teoria de Langmuir falha em muitos casos. Essa falha deve-se à heterogeneidade da superfície, devido à própria estrutura cristalina do material adsorvente formado por microcristais. A energia da superfície das faces é diferente das energias dos cantos e, portanto, acarreta diferentes calores de adsorção e diferentes capacidade de adsorção (12).

A heterogeneidade superficial e a interação superficial são fatores de importância considerável na química superficial de sólidos e, portanto, somente a experiência poderá dizer se um sistema segue a equação de Langmuir.

Apesar de todos os seus defeitos, a equação de Langmuir apresenta-se como a mais importante em catálise heterogênea, pois ela faz parte praticamente de todas expressões cinéticas das reações catalíticas (12).

O modelo teórico de Brunauer, Emmett e Teller (modelo B.E.T.) (10), leva em consideração a formação de multicamadas no fenômeno de adsorção. Considera que a dessorção e adsorção podem se passar não só na parte exposta da superfície mas também em camadas de adsorvato que se formam sobre a 1^a, 2^a... e-nésima camada, a partir da superfície.

Essa teoria (B.E.T.) tem grande importância prática, pois a equação por eles deduzida permite a medida de área superficial de superfície (Ítem III.4) e de calores de adsorção.

III.6.2 - Adsorção em Solução

A adsorção na interface sólido-solução é, em geral, semelhante àquela que ocorre na interface sólido-gás. Entretanto

to, no primeiro caso, o fenômeno é mais complicado devido à presença de um terceiro componente que é o solvente, cujas moléculas podem ser adsorvidas na superfície adsorvente (198), havendo dessa forma uma competição com as moléculas do soluto.

Os poucos modelos existentes de adsorção em solução, tomam como base os modelos usados para os gases, introduzindo-se parâmetros específicos ou mesmo fazendo-se aproximações da idealidade.

Após as considerações teóricas, ajustam-se os dados a modelos aplicáveis à interface sólido-solução que envolvem tanto adsorção em mono como em multicamadas (200). Como era de se esperar o modelo para monocamada é melhor desenvolvido, obtendo-se equações que são generalizadas para vários sistemas e que fornecem resultados concordantes com as observações experimentais (201). Já os modelos teóricos desenvolvidos para adsorção em multicamadas demonstram a existência de um gradiente de concentração ao longo da fase líquida, o que dificulta o desenvolvimento de experiências confirmatórias (202).

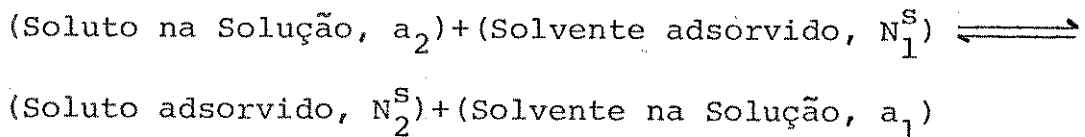
Everett e Colaboradores (203-206) têm contribuído significativamente no entendimento da adsorção a partir de solventes não aquosos, enquanto outros autores (207) tem dirigido seus estudos para soluções aquosas.

Através de seus estudos, Everett (205) estabeleceu parâmetros para que um processo de adsorção em equilíbrio interfacial sólido-solução seja considerado ideal ou perfeito. A solução é descrita por um modelo quase cristalino no qual o retículo global é formado por um conjunto de retículos planos ligados entre si sendo os mesmos paralelos à superfície do sólido onde a adsorção ocorre supostamente monomolecular. As médias das

frações molares dos componentes da solução são constantes em todo os planos reticulares, exceto naquele imediatamente adjacente à superfície sólida. Nessa região as frações serão diferentes devido à adsorção seletiva de um (ou mais) componentes da solução. Esse plano é considerado como uma fase (fase adsorvida) e consiste de uma quantidade fixa de sítios de adsorção idênticos, que formam a monocamada de adsorção perfeita.

Na aplicação deste modelo a uma fase adsorvida, admite-se nestes experimentos que as moléculas do solvente na superfície do sólido adsorvente são deslocadas pelas moléculas do soluto na solução, até que um equilíbrio dinâmico seja alcançado.

Considerando o equilíbrio, à temperatura T e volume V, constantes, a adsorção a partir de soluções de um soluto por um sólido é representada pela competição entre o soluto e solvente em contacto com a superfície, que pode ser escrito (9,208).



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

$$K = N_2^S \cdot a_1 / N_1^S \cdot a_2 \quad (\text{equação 10})$$

onde: N_1^S e N_2^S são as frações molares do solvente e do soluto na superfície do sólido adsorvente; a_1 e a_2 , são as respectivas atividades do solvente e do soluto na solução.

Como se trata de soluções diluídas, considera-se a_1

constante. Então, pode-se escrever:

$$K' = K/a_1 \quad (\text{equação 11})$$

Considerando-se ainda que $N_1^S + N_2^S = 1$, de maneira que a equação 10 pode ser reescrita na forma:

$$N_2^S = K'a_2/(1+K'a_2) \quad (\text{equação 12})$$

Como $\eta_2^S = N_2^S \cdot \eta^S$, onde: η_2^S (é o número de moles do soluto adsorvido por grama do adsorvente) e η^S é o número de moles de sítios de adsorção por grama do adsorvente (que corresponde ao número máximo de moles de soluto adsorvido, por grama do adsorvente) (9). A partir daí, a equação 12 passa a ser escrita como:

$$\eta_2^S = \eta^S \cdot K'a_2/(1+K'a_2) \quad (\text{equação 13})$$

Nesta equação, η^S é uma medida da "capacidade de adsorção do adsorvente", e K' é uma medida da "intensidade de adsorção, (está ligada diretamente com K , e que em soluções diluídas a atividade dos solventes na solução é praticamente constante) (9, 208).

Na equação 13, substituindo-se a_2 por C_2 (concentração do soluto na solução, após o equilíbrio) e supondo comportamento ideal. Assim, em baixas concentrações do soluto, deve-se esperar uma proporcionalidade entre η_2^S e C_2 . No entanto, à medida que C_2 aumenta η_2^S tenderá para seu valor limite, ou seja, η^S , tornando-se então constante.

Trabalhando-se algebricamente a equação 13, a mesma pode ser reescrita em termos de C_2 . Dessa forma ela descreve a isoterma de adsorções aplicada à solução, e é conhecida como a

equação de Langmuir (9).

$$C_2/\eta_2^S = 1/K' \cdot \eta^S + C_2/\eta^S \quad (\text{equação } 14)$$

Construindo-se gráfico de C_2/η_2^S em função de C_2 , obtêm-se uma reta com coeficiente angular $1/\eta^S$ e coeficiente linear $1/K' \eta^S$, os quais permitem calcular os valores das constantes K' e η^S .

III.6.3 - Tratamento dos Dados Obtidos na Quimissorção dos Halletos Metálicos na Interface de 3-AHPSG

Os experimentos de quimissorção dos halletos metálicos de CoCl_2 , CuCl_2 e ZnCl_2 em soluções etanólicas e acetônica, foram efetuados através das interações destes com amostras de sílica-funcionalizada com os grupos 3-propilacetilhidrazina (3-AHPSG), em equilíbrio a $(298 \pm 0,1)\text{K}$. Esses grupos organofuncionalizados sobre a superfície desempenham importante capacidade na quimissorção de íons metálicos a partir de soluções não-aquosas (209,210).

Também, realizou-se experimento de quimissorção de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($4,88 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) em meio aquoso, nas mesmas condições acima. Isto foi feito, com a finalidade de comparar a capacidade máxima de adsorção dos íons Co(II) , entre os três solventes utilizados.

Os resultados da quimissorção dos íons metálicos, são mostrados nas Tabelas de 1 a 7. Nestas tabelas, a primeira coluna mostra as massas (m) da 3-AHPSG utilizadas. C_1 e C_2 representam as concentrações do haleto metálico antes e após o processo

de quimissorção, respectivamente. Já η_2^S dá a quantidade de moles do cloreto metálico que foi quimissorvido por grama de 3-AHPSG. As relações entre C_2 e η_2^S expressas na última coluna das tabelas são utilizadas na linearização das isotermas obtidas.

Tabela 7 - Quimissorção de CuCl_2 a diversas concentrações, sobre 3-AHPSG em acetona a 298,15K.

$m \cdot 10^3$ (g)	$C_1 \cdot 10^4$ (mol.dm ⁻³)	$C_2 \cdot 10^4$ (mol.dm ⁻³)	$\eta_2^S \cdot 10^4$ (mol.g ⁻¹)	C_2/η_2^S (g.dm ⁻³)
51,18	1,034	0,534±0,001	0,489	1,092
52,10	3,100	1,837±0,006	1,212	1,517
50,92	5,200	3,680±0,004	1,463	2,696
51,16	7,240	5,660±0,011	1,544	3,666
50,97	9,300	7,700±0,003	1,570	4,904
52,11	11,38	9,734±0,003	1,580	6,146
50,84	15,50	13,86 ±0,003	1,613	8,593

Tabela 8 - Quimissorção de CuCl_2 a diversas concentrações, sobre 3-AHPSG em etanol a 298,15K.

$m \cdot 10^3$ (g)	$C_1 \cdot 10^4$ (mol. dm^{-3})	$C_2 \cdot 10^4$ (mol. dm^{-3})	$\eta_2^s \cdot 10^4$ (mol. g^{-1})	C_2/η_2^s (g. dm^{-3})
51,29	1,460	1,230 \pm 0,002	0,222	5,541
50,97	2,920	2,590 \pm 0,003	0,324	7,990
51,33	4,860	4,470 \pm 0,007	0,379	11,77
51,27	6,800	6,360 \pm 0,002	0,419	15,18
51,37	8,740	8,300 \pm 0,003	0,428	19,40
51,20	12,64	12,16 \pm 0,001	0,470	25,87

Tabela 9 - Quimissorção de CoCl_2 a diversas concentrações, sobre 3-AHPSG em acetona a 298,15K.

$m \cdot 10^3$ (g)	$C_1 \cdot 10^4$ (mol. dm^{-3})	$C_2 \cdot 10^4$ (mol. dm^{-3})	$\eta_2^s \cdot 10^4$ (mol. g^{-1})	C_2/η_2^s (g. dm^{-3})
51,49	1,020	0,490 \pm 0,001	0,524	0,940
50,86	3,090	2,070 \pm 0,003	1,003	2,066
51,42	5,150	3,950 \pm 0,002	1,170	3,376
50,72	7,210	5,930 \pm 0,002	1,260	4,706
50,19	9,280	8,020 \pm 0,003	1,260	6,390
51,19	11,34	9,970 \pm 0,004	1,340	7,451
50,89	13,40	12,07 \pm 0,004	1,308	9,230

Tabela 10 - Quimissorção de CoCl_2 a diversas concentrações, sobre 3-AHPSG em etanol a 298,15K

$m \cdot 10^3$ (g)	$C_1 \cdot 10^4$ (mol. dm^{-3})	$C_2 \cdot 10^4$ (mol. dm^{-3})	$\eta_2^S \cdot 10^4$ (mol. g^{-1})	C_2/η_2^S (g. dm^{-3})
51,77	1,392	1,190±0,001	0,190	6,100
51,53	2,784	2,490±0,002	0,285	8,737
51,04	4,640	4,320±0,004	0,313	13,80
50,63	6,500	6,160±0,003	0,336	18,33
51,25	8,350	7,980±0,003	0,353	22,60
51,06	12,06	11,70 ±0,002	0,347	33,72

Tabela 11 - Quimissorção de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a diversas concentrações, sobre 3-AHPSG em água a 298,15K.

$m \cdot 10^3$ (g)	$C_1 \cdot 10^4$ (mol. dm^{-3})	$C_2 \cdot 10^4$ (mol. dm^{-3})	$\eta_2^S \cdot 10^4$ (mol. g^{-1})	C_2/η_2^S (g. dm^{-3})
52,30	0,976	0,930±0,001	0,044	21,14
52,16	1,952	1,900±0,001	0,050	38,11
51,00	4,880	4,800±0,003	0,079	61,22
53,89	9,760	9,650±0,003	0,102	94,60
60,01	14,64	14,50 ±0,012	0,116	125,0
53,80	19,52	19,40 ±0,010	0,112	174,0
50,82	24,40	24,30 ±0,002	0,128	189,8

Tabela 12 - Quimissorção de $ZnCl_2$ a diversas concentrações, sobre 3-AHPSG em acetona a 298,15 K.

$m \cdot 10^3$ (g)	$C_1 \cdot 10^4$ (mol. dm^{-3})	$C_2 \cdot 10^4$ (mol. dm^{-3})	$\eta_2^S \cdot 10^4$ (mol. g^{-1})	C_2/η_2^S (g. dm^{-3})
50,77	1,490	1,012 \pm 0,003	0,478	2,115
50,01	2,980	2,204 \pm 0,004	0,780	2,837
50,94	4,970	4,060 \pm 0,003	0,905	4,487
49,74	7,000	6,072 \pm 0,006	0,933	6,413
49,63	9,990	9,048 \pm 0,002	0,947	9,474
51,44	12,98	12,03 \pm 0,003	0,920	12,89
50,39	14,98	14,01 \pm 0,005	0,965	14,52

Tabela 13 - Quimissorção de $ZnCl_2$ a diversas concentrações, sobre 3-AHPSG em etanol a 298,15K.

$m \cdot 10^3$ (g)	$C_1 \cdot 10^4$ (mol. dm^{-3})	$C_2 \cdot 10^4$ (mol. dm^{-3})	$\eta_2^S \cdot 10^4$ (mol. g^{-1})	C_2/η_2^S (g. dm^{-3})
51,09	1,396	1,220 \pm 0,002	0,166	7,350
51,19	2,800	2,550 \pm 0,002	0,254	10,03
51,92	4,600	4,340 \pm 0,001	0,250	17,36
51,68	6,600	6,320 \pm 0,003	0,270	23,40
52,82	8,380	8,080 \pm 0,004	0,293	27,57
52,23	10,24	9,980 \pm 0,004	0,274	36,35
53,79	13,96	13,70 \pm 0,003	0,279	49,10

As Figuras 18 a 24, mostram as isotermas de adsorção quando se grafica η_2^S em função de C_2 e as linearizações dessas isotermas quando se grafica C_2/η_2^S em função de C_2 , usando-se dados das Tabelas 7 a 13.

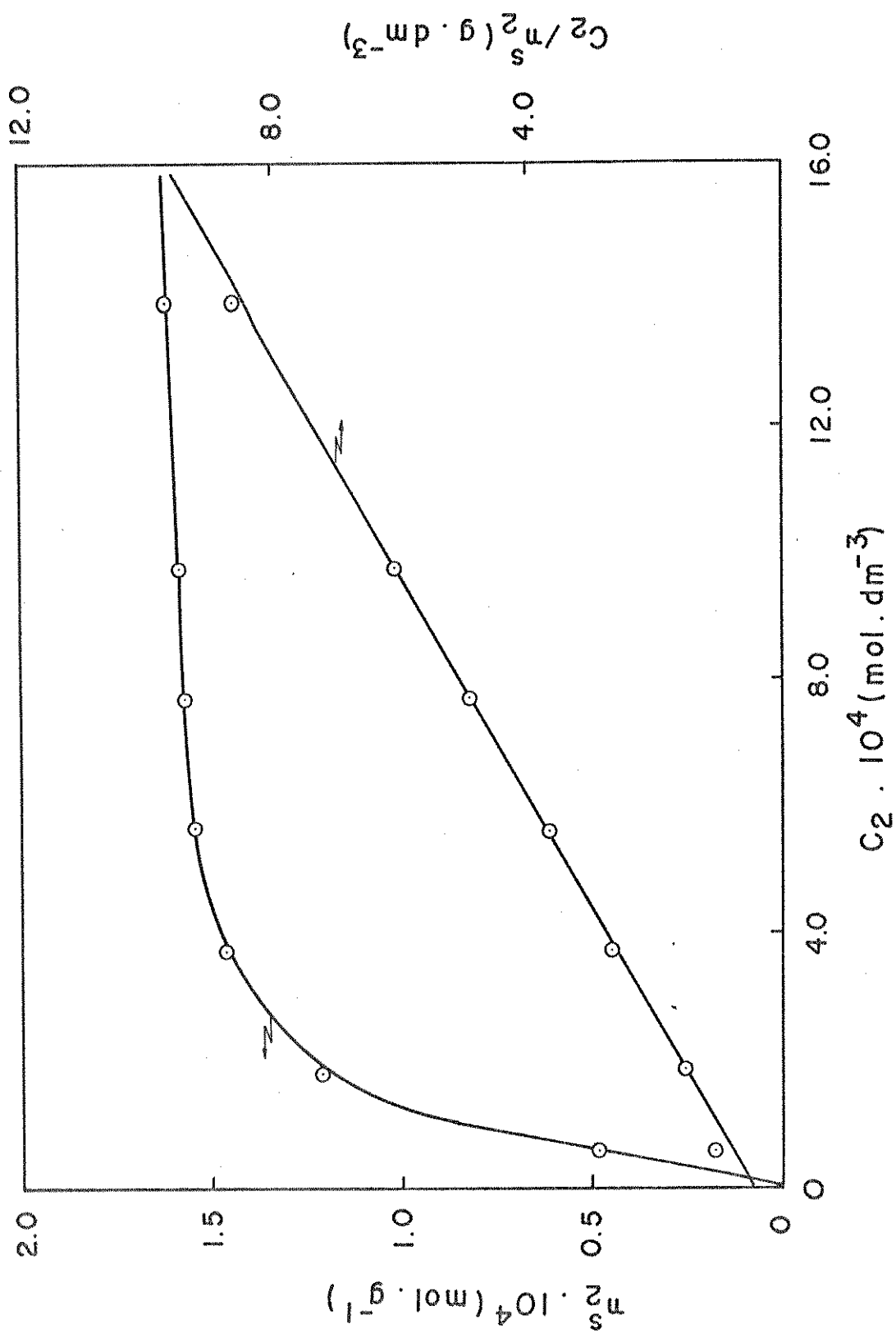


Figura 18 - Curva: Isotherma de adsorção de CuCl_2 sobre 3-AHPG em acetona a 298,15K. A reta é a forma linearizada da isoterma.

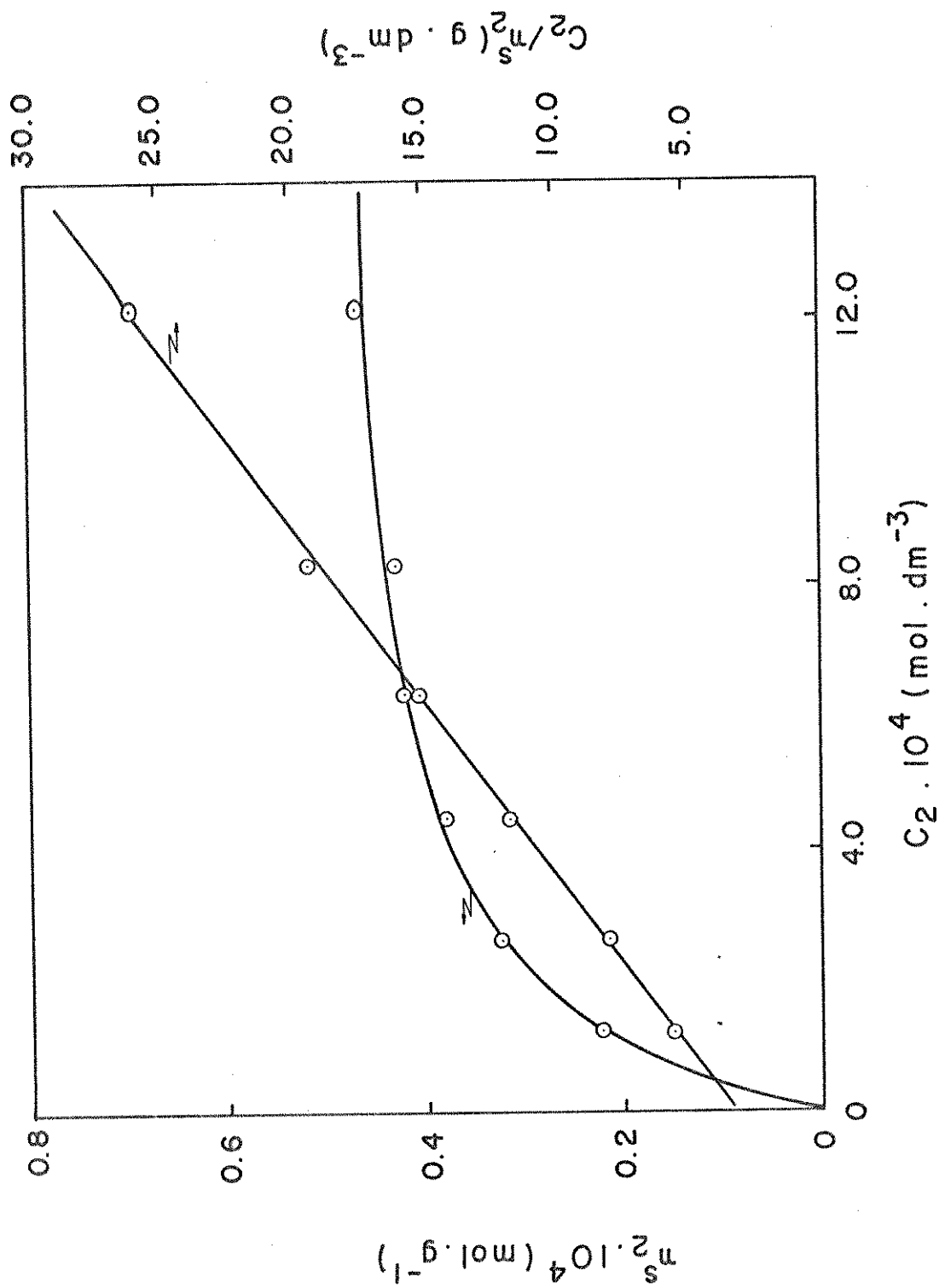


Figura 19 - Curva: Isoterma de adsorção de CuCl_2 sobre 3-AHPSG em etanol a 298,15K. A reta é a forma linearizada da isoterma.

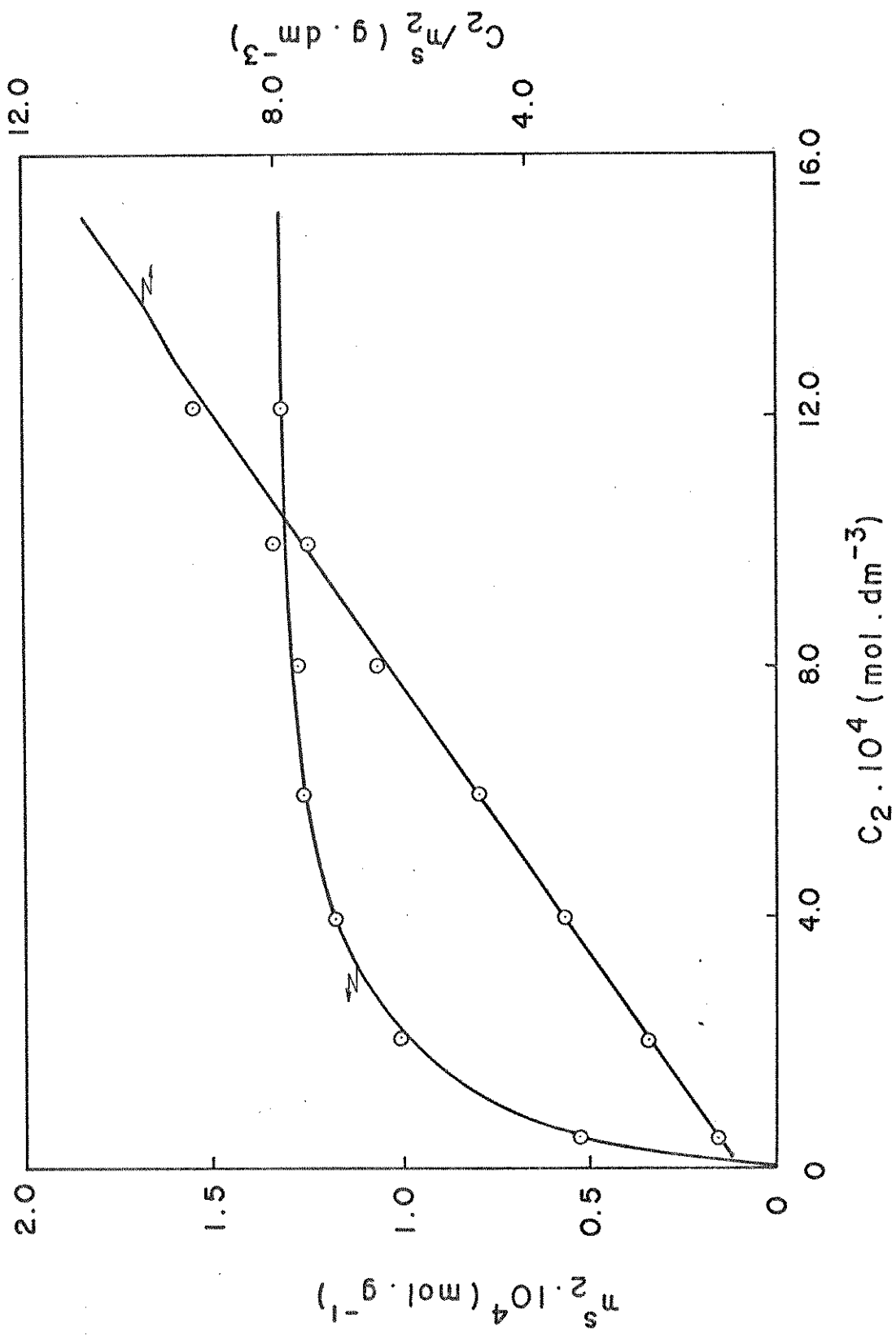


Figura 20 - Curva: Isotherma de adsorção de CoCl_2 sobre 3-AHPGS em acetona a $298,15\text{ K}$. A reta é a forma linearizada da isoterma.

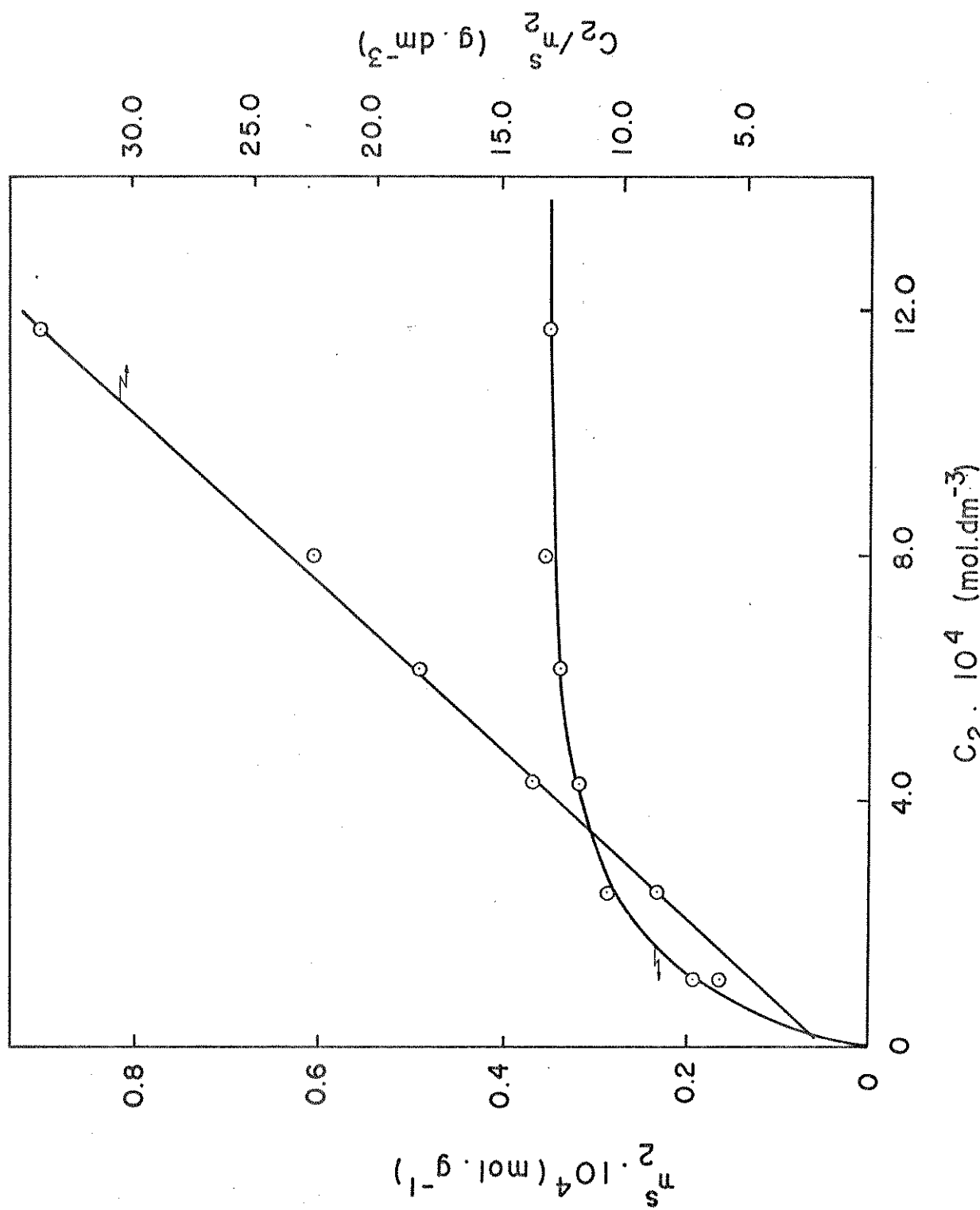


Figura 21 - Curva: Isotherma de adsorção de CoCl_2 sobre 3-AHPSC em etanol a 298,15K. A reta é a forma linearizada da isoterma.

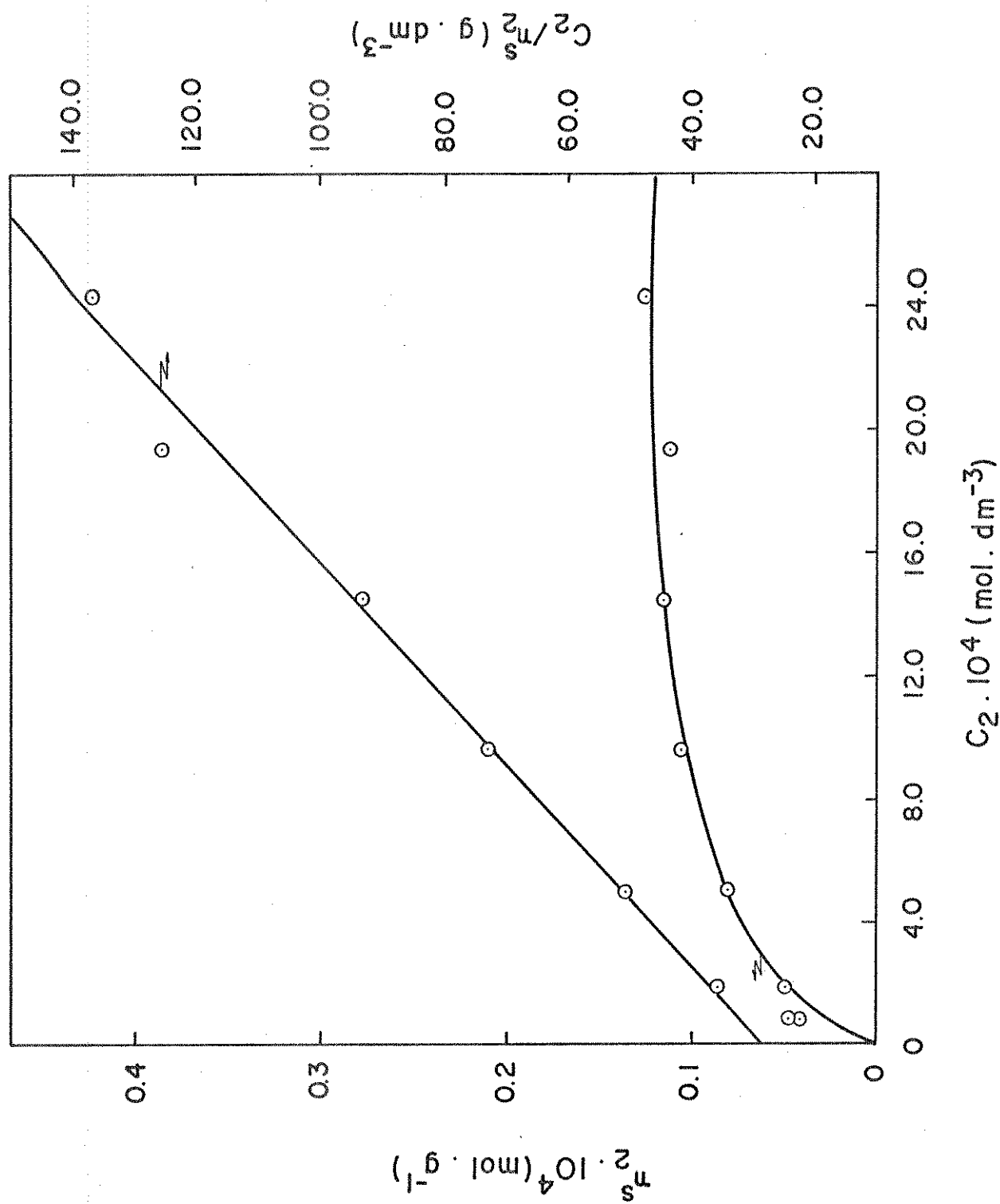


Figura 22 - Curva: Isotherma de adsorção de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sobre 3-AHPGS em água a 298K. A reta é a forma linearizada da isoterma.

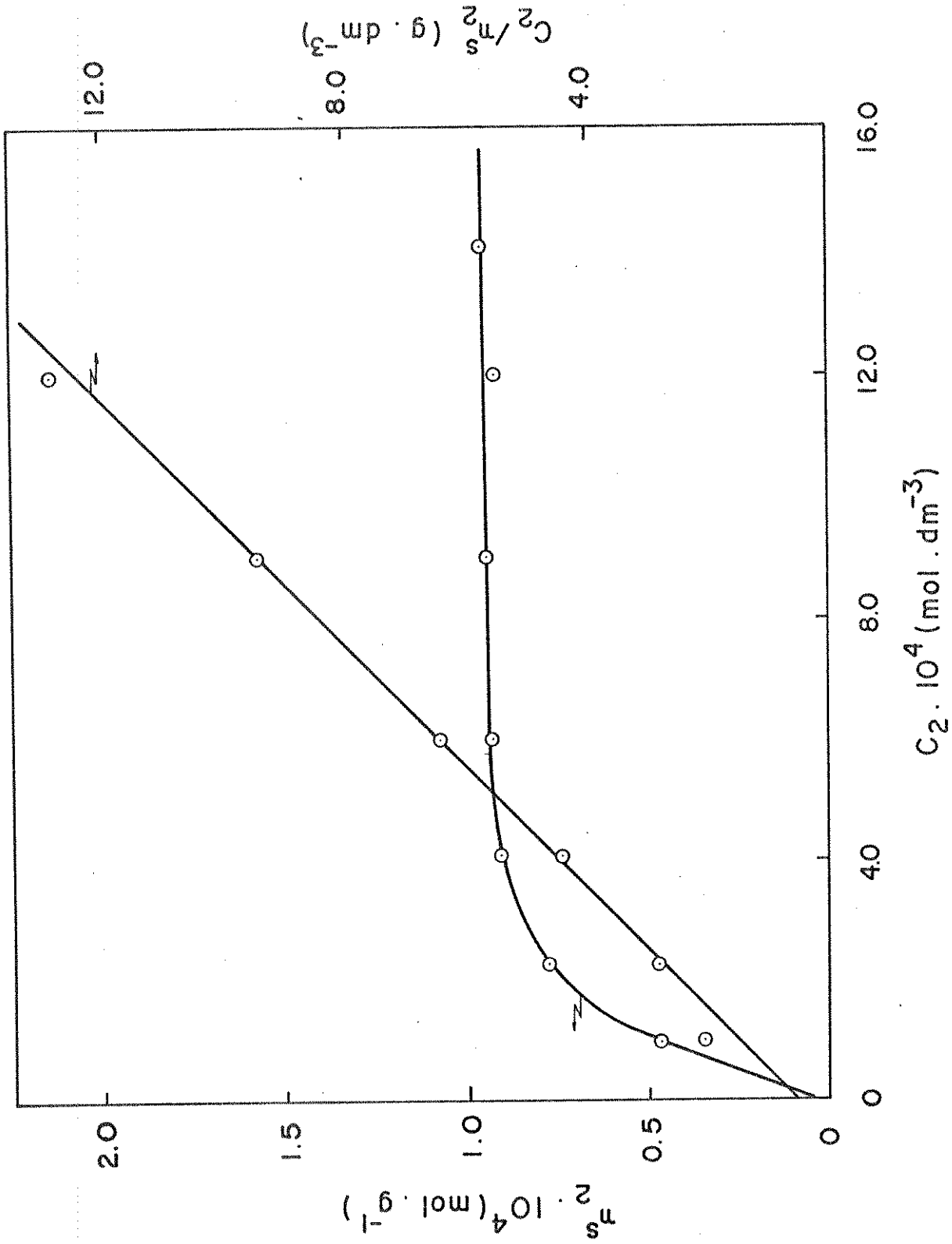


Figura 23 - Curva: Isotherma de adsorção de $ZnCl_2$ sobre 3-AHPGS em acetona a 298,15K. A reta é a forma linearizada da isoterma.

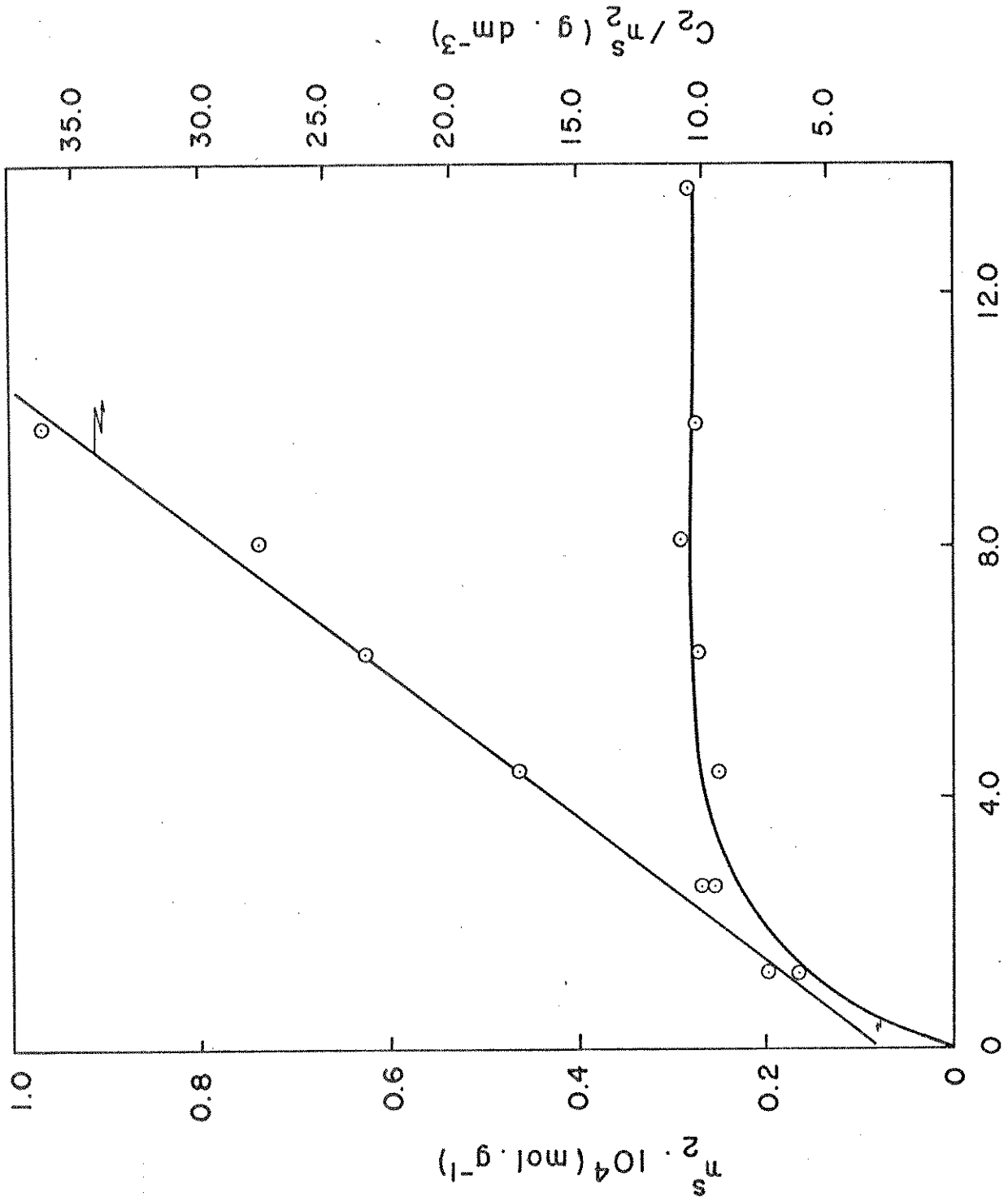


Figura 24 - Curva: Isoterma de adsorção de ZnCl₂ em etanol a 298,15K. A reta é a forma linearizada da isoterma.

Uma análise dos gráficos (Figuras 18 a 24) obtidos dos estudos de adsorção em equilíbrio dos cloretos de Cu(II), Co(II) e Zn(II) com a superfície funcionalizada, mostra que a forma dos mesmos estão em perfeita concordância com o previsto pela equação 14. Isso demonstra que os sistemas seguem formalmente o modelo de adsorção simples (monocamada), proposto por Langmuir(9,208),

Na Tabela 14, encontram-se os valores da capacidade de adsorção, η^S , obtidos a partir da determinação dos coeficientes angulares das retas $C_2/\eta_2^S \times C_2$, calculados através de um programa de regressão linear (211). Os valores de η^S encontrados são praticamente os mesmos daqueles obtidos para η_2^S , por extrapolação da parte em que cada curva η_2^S em função de C_2 torna-se constante. Como já dito anteriormente, o modelo proposto prevê que η_2^S torna-se igual a η^S no ponto de saturação da superfície. Este dado vem reforçar o que foi afirmado acima acerca do enquadramento das isotermas do tipo Langmuir.

A forma linearizada dessas isotermas permitem calcular os valores de intensidade de adsorção (K') que foi obtido através dos coeficientes lineares e também os coeficientes de correlação (r), respectivamente. Esses valores obtidos estão na Tabela 14. Observa-se que os bons valores dos coeficientes de correlação das retas obtidas, vêm de certo modo confirmar o modelo de adsorção proposto.

Tabela 14 - Parâmetros calculados relativos aos estudos de Quimissorção dos Cloretos Metálicos (MCl₂) sobre a sílica gel funcionalizada (3-AHPGS) a 298,15 K.

Cloreto Metálico	Solvente	Cor do Complexo	$\eta^s \cdot 10^4$ (mol.g ⁻¹)	$K' \cdot 10^{-4}$ (l.mol ⁻¹)	r
CuCl ₂	acetona	verde	1,720	1,100	0,998
	etanol	verde claro	0,530	0,570	0,999
CoCl ₂	acetona	azul	1,410	1,220	0,999
	etanol	azul claro	0,390	1,070	0,999
CoCl ₂ ·6H ₂ O	água	róseo claro	0,138	0,322	0,994
ZnCl ₂	acetona	branco	1,012	1,380	0,998
	etanol	branco	0,300	1,550	0,997

Uma análise dos valores contidos na Tabela 14 permite fazer algumas considerações:

- Os valores de η^S indicam a adsorção quantitativa dos íons metálicos pela superfície funcionalizada. Observa-se a partir destes que o solvente exerce uma influência considerável na adsorção. Nestes sistemas, em equilíbrio, somente a influência da interação do solvente com o soluto na solução não contribui para o efeito total da adsorção. Por isso, pode-se levar em conta que outros fatores influenciam o fenômeno que toma lugar na interface sólido-líquido na adsorção de um soluto a partir de uma solução, já que existem também, outras forças de interação como soluto-adsorvente e solvente-adsorvente (46).

- Comparando-se os processos de adsorção em ambos os solventes, nota-se que para um determinado íon metálico, os valores de η^S em acetona são sempre maiores que em etanol. Isto se deve aos efeitos de solubilidade e solvatação desses íons em etanol, como também a uma competição desses íons entre o solvente e os sítios ligantes acetilhidrazina na superfície (212), sendo que nesse caso o fator solvatação é preponderante. Este fato pode ser explicado através do efeito polaridade. Como a acetona é menos polar, a mesma deve ser menos solvatante que o etanol, o que permite uma interação em maior grau de íons metálicos com o ligante preso à superfície. Já o solvente mais polar, por outro lado, solvatando melhor os íons metálicos em solução, faz com que ocorra uma diminuição no grau de adsorção, ou seja, na formação dos complexos (213).

- Com relação às medidas de adsorção dos íons Co(II) em meio aquoso, comparou-se estas com as outras. No caso, em meio acetônico e etanólico verificou-se que a capacidade de adsorção

η^S , para esses íons nestes solventes, segue a ordem: acetona > etanol > água. Como era de se esperar a água por ser um solvente altamente polar dificultou a adsorção. Este fato, vem confirmar o que foi dito anteriormente.

- Os valores das constantes K' foram obtidos para todos os sistemas, os quais encontram-se na ordem de 10^4 l.mol^{-1} . Como este parâmetro é proporcional ao valor da constante de equilíbrio (K), então a grandeza dessas constantes (K') sugerem que os complexos suportados formados na superfície são termodinamicamente estáveis.

- Considerando-se ainda os valores de η^S , nota-se que tanto em etanol como em acetona a ordem decrescente na capacidade de retenção dos íons metálicos é: Cu(II) > Co(II) > Zn (II). Portanto, ocorre uma regularidade no comportamento dos íons metálicos em relação à capacidade de quimissorção em ambos os solventes. Esta ordem coincide com a sequência de afinidades de íons bivalentes (M(II) dos elementos da primeira série de transição) em relação à complexação em meio homogêneo, como proposta por Irving e Williams (214).

III.7 - Entalpias de Interação Íons Metálicos-Ligante Suportado (3-AHPSG)

Estudos realizados através da técnica de titulação calorimétrica (215,216) foram desenvolvidos neste Instituto (49,126,156, 217), para se determinar parâmetros termodinâmicos tais como: constante de equilíbrio (K), variação de entalpia (ΔH) e consequentemente

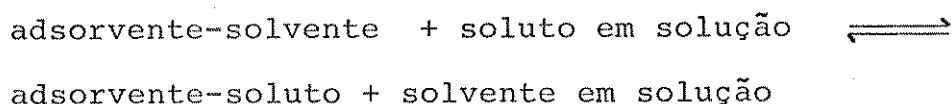
te a variação de energia livre (ΔG) e variação de entropia (ΔS).

Através de titulação calorimétrica é possível calcular simultaneamente K e $H(218)$ para sistemas, cujos cálculos são difíceis por outros métodos, onde estão envolvidos sistemas altamente ácidos, básicos e não aquosos(215). A partir dos dados obtidos de uma titulação, pode-se ter informações a respeito de vários equilíbrios envolvidos nas reações. Por exemplo, pode-se calcular ao mesmo tempo a constante de equilíbrio K , de ionização de prótons (219-221) e a forma de complexos (222-224).

No nosso estudo, foram feitas medidas da interação dos íons metálicos $Co(II)$, $Cu(II)$ e $Zn(II)$ com a superfície da sílica gel funcionalizada (3-AHPSG), através de titulações calorimétricas.

O processo de uma titulação calorimétrica consiste na medida de um efeito térmico resultante da interação titulante e titulado, em face à adição do primeiro à solução. Os dados obtidos são expressos graficamente como efeitos térmicos acumulados ou efeito térmico por unidade de massa em função da quantidade de titulante (em termos de moles ou volume de solução). A partir destes gráficos pode-se obter os valores da constante de equilíbrio (K) e da variação de entalpia (ΔH) do processo.

Para sistemas homogêneos existem vários tipos de cálculos para as determinações de grandezas termodinâmicas. Porém, para o equilíbrio heterogêneo:



é necessário determinar-se a concentração do soluto (íons metálicos) nas fases sólida e líquida, durante cada passo da titulação. Como já discutido, os sistemas em estudo seguem formalmente o modelo de adsorção de Langmuir. Partindo do fato de que o pro-

cesso é acompanhado por um efeito térmico, correspondente a cada adição do titulante, uma equação similar a de Langmuir pode ser usada. A mesma trata da relação entre entalpia (H) e fração molar (N) de um reagente na solução, após o processo de adsorção (225-227).

$$N/H = 1/[(K_e-1)H_m] + N/H_m \quad (\text{equação 15})$$

Na Equação 15, H é a entalpia integral de adsorção por unidade de massa ($J.g^{-1}$) do material adsorvente, obtida a N, onde N é a fração molar do adsorvato ou soluto em solução, em equilíbrio com a fase sólida. H_m é a entalpia integral necessária à formação de uma monocamada de adsorvato na superfície de um grama de adsorvente, e K_e é a constante de equilíbrio interfacial sólido-líquido.

Quando se grafica N/H em função de N, obtém-se uma reta que através dos coeficientes angular e linear permite obter os valores de H_m e K_e , respectivamente. O valor de ΔH para o processo é obtido através do quociente de H_m e da capacidade máxima de quimissorção do íon metálico η^S .

Para se obter o gráfico de N/H versus N, há a necessidade de se conhecer a concentração do adsorvato (no caso presente o íon metálico) em solução, após cada adição. Como o sistema calorimétrico utilizado não permite a retirada de alíquotas para análise, para resolver o problema, lançou-se mão dos dados da quimissorção em solução cujos resultados foram anteriormente coletados.

A equação 14 utilizada na interpretação dos dados experimentais, da quimissorção dos íons metálicos sobre a sílica

gel funcionalizada, pode ser reescrita como:

$$C_2/\eta_2^S = \alpha C_2 + \beta \quad (\text{equação } 16)$$

onde $\alpha = 1/\eta^S$ e $\beta = 1/\eta^S \cdot K'$

Como C_2 é igual a η_2/V , onde η_2 é igual ao número de moles do adsorvato no sobrenadante após o processo de quimissorção, e V é volume total em litros da solução, substituindo-se C_2 na equação 16, temos:

$$(\eta_2/V)/\eta_2^S = \alpha(\eta_2/V) + \beta \quad (\text{equação } 17)$$

A quantidade de moles do adsorvato fixos por unidade de massa do adsorvente, η_2^S , deve ser igual à quantidade de moles do adsorvato adicionado ao meio (η_0) subtraída da quantidade de moles do mesmo presente em equilíbrio na solução (η_2). Estas duas últimas grandezas são normalizadas por unidade de massa do adsorvente (m), ou seja:

$$\eta_2^S = (\eta_0 - \eta_2)/m \quad (\text{equação } 18)$$

Substituindo-se esse valor de η_2^S na Equação 17, vem:

$$(\eta_2/V)(\eta_0 - \eta_2/m) = \alpha(\eta_2/V) + \beta \quad (\text{equação } 19)$$

Desenvolvendo-se algebricamente esta última Equação chega-se a:

$$\alpha(\eta_2)^2 + (m-\eta_0 \cdot \alpha + \beta \cdot V)\eta_2 - \beta \cdot V \cdot \eta_0 = 0 \quad (\text{equação } 20)$$

Esta equação 19, pode ser resolvida para η_2 , já que α

e β são coeficientes angular e linear, respectivamente. Para cada sistema em particular, que são conhecidos das experiências anteriores de quimissorção, V será o volume total de solução contido no vaso de titulação calorimétrica a cada adição do titulante expresso em litros; e finalmente, η_0 é o número de moles que pode ser tirado do volume de titulante adicionado e da concentração da solução titulante.

Como pode ser percebido, a equação 20, deverá apresentar duas raízes para η_2 . No entanto, no desenvolvimento dos cálculos para os diversos sistemas em estudo, observou-se que uma dessas raízes pode ser desprezada por inconsistência com os dados químicos analisado.

Conhecendo-se então o valor de η_2 pode-se determinar a fração molar, (N), do adsorvato(soluto) em equilíbrio na solução fazendo-se uso dos volumes e da densidade do solvente utilizado(acetona) que é de 0,79 g/cm³. A fração molar pode ser obtida por:

$$N = \frac{\eta_2}{(\eta_2 + \eta_{\text{solvente}})} \quad (\text{equação 21})$$

onde a quantidade de moles do solvente (η_{solvente}) é dada por:

$$\eta_{\text{solvente}} = \frac{V \cdot d}{M} \quad (\text{equação 22})$$

onde, V é o volume de solvente contido no meio após cada adição de titulante (considerando como o próprio volume da solução, em face da baixa concentração do soluto); d e M são a densidade da massa molecular do solvente, respectivamente.

São apresentadas nas Tabelas 15, 16 e 17, os dados obti

dos em equilíbrio nas titulações calorimétricas dos íons metálicos (Co(II), Cu(II) e Zn(II)) com a sílica gel funcionalizada (3-AHPSG) em meio acetônico. Os dados referentes às entalpias de diluição desses íons metálicos no mesmo solvente encontram-se tabelados no apêndice 2.

Na segunda coluna das Tabelas 15, 16 e 17, os valores de H(J), refere-se à diferença entre o efeito térmico total, obtido da adição de um volume V de titulante na superfície funcionalizada, e o efeito térmico obtido da diluição do mesmo volume de titulante, no solvente utilizado.

Na terceira coluna esse efeito térmico é normalizado em relação à quantidade da sílica funcionalizada presente no vaso calorimétrico. O cálculo das frações molares do soluto usando-se a equação 21, aparece na quarta coluna. As relações entre as diversas frações molares e o efeito térmico das interações íons metálicos-superfície, em cada ponto da titulação, estão colocadas na última coluna das referidas tabelas.

Tabela 15 - Resultados para a titulação calorimétrica da suspensão 0,51013 g de 3-AHPSG em acetona com solução de CoCl_2 $2,84 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, no mesmo solvente a 298,15 K.

V (Cm^3)	H (J)	H/m ($\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$)	$N \cdot 10^5$	$\frac{N}{m} \cdot 10^5$ ($\text{J}^{-1} \cdot \text{g}$)
1,91	0,30	0,588	0,128	0,220
2,61	0,35	0,686	0,193	0,280
3,31	0,35	0,686	0,206	0,300
4,12	0,34	0,666	0,233	0,350
5,01	0,33	0,650	0,248	0,380
6,22	0,36	0,710	0,402	0,570

Tabela 16 - Resultados obtidos para a titulação calorimétrica da suspensão 0,50212 g de 3-AHPSG em acetona, com solução de CuCl_2 $2,47 \cdot 10^{-2} \text{ mol.dm}^{-3}$, no mesmo solvente a 298,15 K.

V (cm^3)	-H (J)	-H/m (J.g^{-1})	$N \cdot 10^5$	$\frac{-N/H}{m} \cdot 10^5$ ($\text{J}^{-1} \cdot \text{g}$)
0,69	0,70	1,390	0,130	0,094
1,31	0,75	1,490	0,120	0,081
2,01	0,75	1,490	0,143	0,096
3,41	0,75	1,490	0,349	0,234
5,12	0,65	1,300	0,468	0,360
7,62	0,55	1,100	0,890	0,810

Tabela 17 - Resultados obtidos para a titulação calorimétrica da suspensão 0,50522 g de 3-AHPSG em acetona, com solução de ZnCl_2 $2,68 \cdot 10^{-2} \text{ mol.dm}^{-3}$, no mesmo solvente a 298,15 K.

V (cm^3)	H (J)	H/m (J.g^{-1})	$N \cdot 10^5$	$\frac{N/H}{m} \cdot 10^5$ ($\text{J}^{-1} \cdot \text{g}$)
0,87	0,23	0,460	0,321	0,700
2,52	0,27	0,536	0,930	1,780
4,43	0,28	0,554	1,215	2,193
7,03	0,30	0,594	2,160	3,636
10,03	0,30	0,594	2,740	4,621

As Figuras 25, 26 e 27 mostram as isotermas, como também, as linearizações das mesmas que foram obtidas usando-se os dados das Tabelas 15, 16 e 17 cujos resultados são provenientes das interações calorimétricas entre os íons metálicos e 3-AHPSG. As isotermas foram expressas em termos do efeito térmico da interação por unidade de massa da 3-AHPSG (H/m) e da fração molar (N) do soluto em solução. As linearizações das isotermas foram obtidas através de $N/H/m$ em função de N , permitindo-se dessa forma a visualização da linearidade prevista pela Equação 15. Estas retas apresentaram bons coeficientes de correlação que foram na ordem de 0,99.

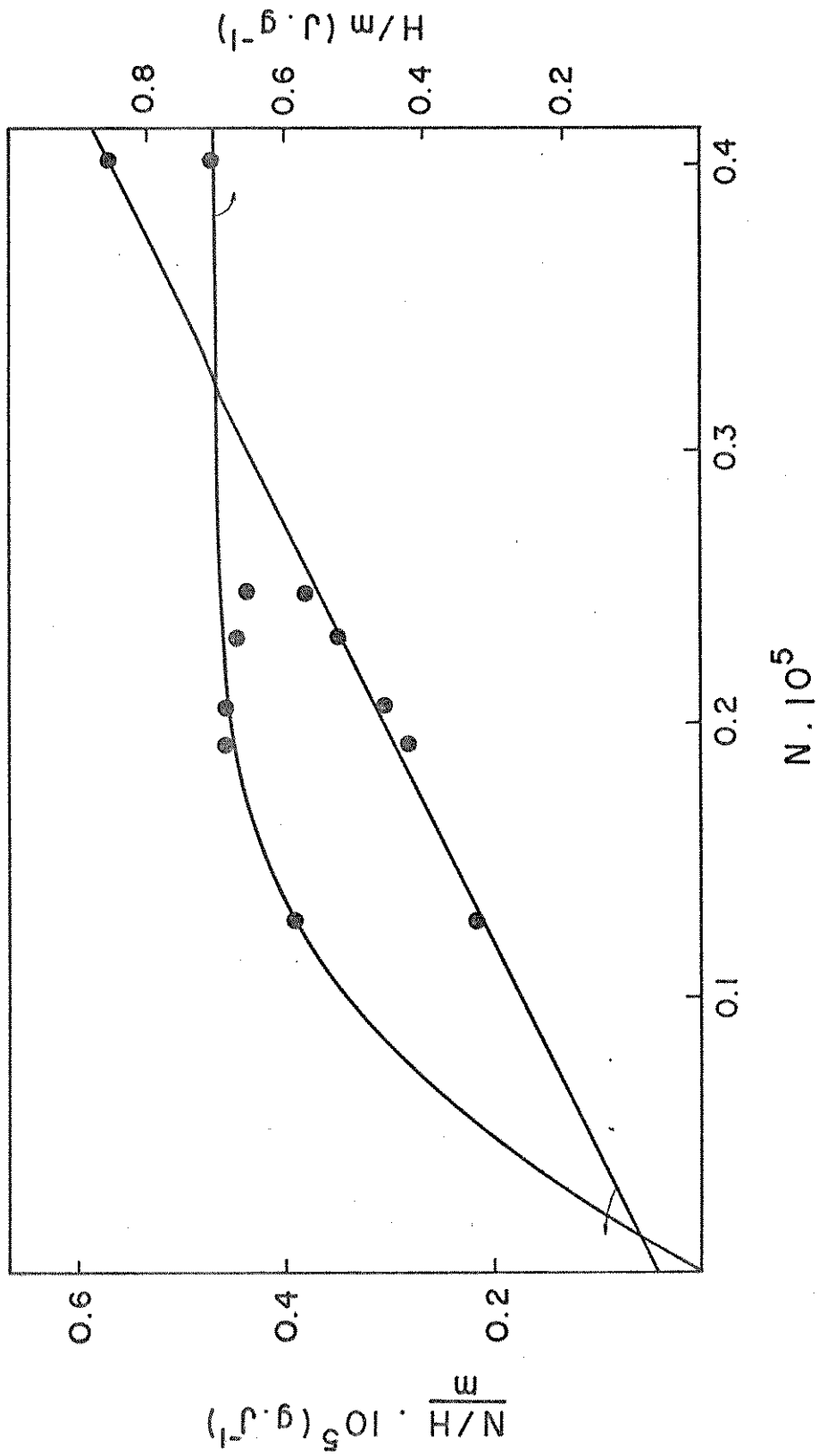


Figura 25. Isotherma obtida do calor da interação de CoCl_2 em acetona, com a superfície funcionalizada a 298,15 K. A reta é a linearização da isoterma.

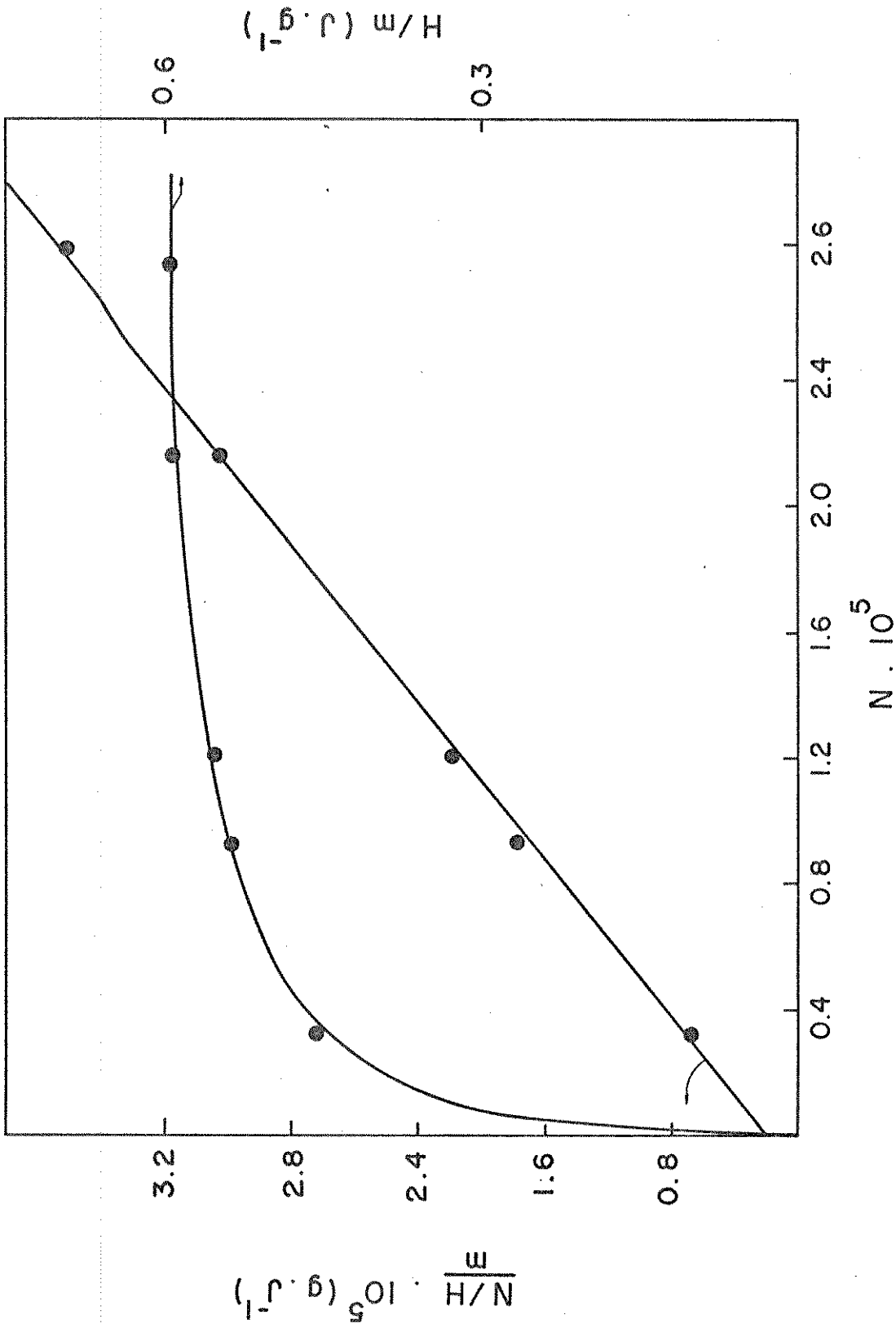
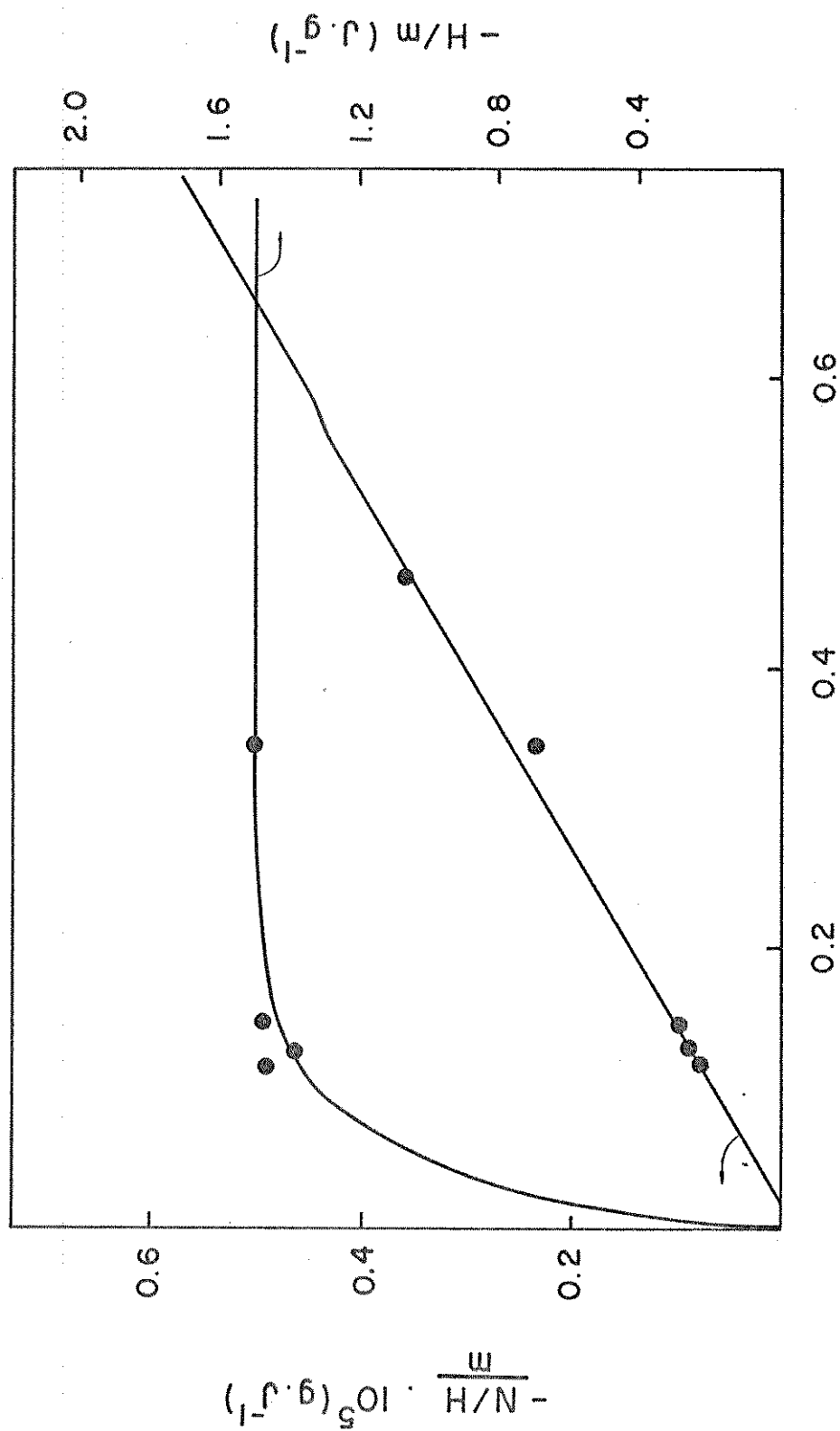


Figura 26 - Isotherma obtida do calor da interação de ZnCl₂ em acetona, com a superfície funcionalizada a 298,15 K. A reta é linearização da isoterma.



$N \cdot 10^5$

Figura 27 - Isotherma obtida do calor da interação de CuCl_2 em acetona, com a superfície funcionalizada a 298,15 K. A reta é a linearização da isoterma.

Com os resultados de H_m e K_e obtidos da equação 14 , através da regressão linear, além do uso dos valores de η^S do estudo de quimissorção, podemos calcular os demais parâmetros termodinâmicos. Usando-se K_e , calcula-se a variação de energia livre através da equação 23.

$$\Delta G = -RT \ln K_e \quad (\text{equação 23})$$

onde R é a constante dos gases e T é a temperatura absoluta.

Por outro lado, o quociente entre H_m e η^S , permite calcular o valor de ΔH , sendo que o primeiro parâmetro (H_m) é o indicativo do comportamento exotérmico ou endotérmico das interações.

Com os valores de ΔG e ΔH , pode-se calcular a variação de entropia (ΔS) pela relação (equação 24).

$$\begin{aligned} \Delta G &= \Delta H - T\Delta S && (\text{equação 24}) \\ -RT \ln K_e &= \frac{H_m}{\eta^S} - T\Delta S \end{aligned}$$

Os dados encontrados nas determinações de H_m , η^S , $\ln K_e$, ΔH , ΔG e ΔS para os sistemas estudados estão na Tabela 18.

Tabela 18 - Parâmetros termodinâmicos referentes às interações dos cloretos metálicos, com a sílica gel funcionalizada, em meio acetônico a 298,15 K.

MCl ₂	lnKe	Hm (J.g ⁻¹)	n ^s .10 ⁴ (mol.g ⁻¹)	ΔH (KJ.mol ⁻¹)	-ΔG (J.mol ⁻¹)	ΔS (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
CoCl ₂	14,97	0,760	1,41	5,39	37,10	13,0
CuCl ₂	14,48	-1,070	1,72	-6,22	35,89	99,56
ZnCl ₂	13,43	0,629	1,012	6,15	33,22	132,0

Através dos valores de H_m contidos na Tabela 18, verifica-se que a interação da superfície funcionalizada com os íons metálicos Co(II) e Zn(II) são endotérmicos, enquanto que a mesma interação com Cu(II) é exotérmica.

Os valores das variações da entalpia (ΔH) mostraram a ordem Cu(II) > Co(II) > Zn(II), e esta por sua vez, corresponde a mesma sequência observada para o estudo desses íons através da quimissorção. Resultados calorimétricos semelhantes foram encontrados quando da comparação com 4-aminopiridina, suportada sobre a sílica gel em meio etanólico (56).

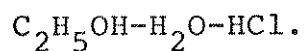
A estabilidade termodinâmica de um composto está relacionada com a energia livre (ΔG) que é obtida através de K_e . Dos valores de ΔG s observa-se que o complexo suportado de Co(II) é mais estável que os de Cu(II) e Zn(II).

III.8 - PRÉ-CONCENTRAÇÃO INDIVIDUAL DE ÍONS METÁLICOS [Co(II), Cu(II), Ni(II) E Zn(II)] EM MEIO ETANÓLICO.

Dos experimentos de pré-concentração de íons metálicos, usando-se 3-AHPSG (resina trocadora iônica) como fase estacionária, empregando-se uma coluna cromatográfica, conforme descrito no (item II.10.1), foram obtidos uma série de resultados referentes à recuperação desses metais. Estes foram totalmente adsorvidos quando a solução foi percolada, uma vez que, a quantidade do metal correspondia somente a 15% da capacidade máxima de adsorção iônica da resina. Para a eluição dos íons metálicos adsorvidos utilizou-se 20 cm³ de uma solução ternária C₂H₅OH-H₂O-HCl, sendo que a composição da mistura C₂H₅OH-H₂O foi variada enquanto que a concentração de HCl 0,10 M ou 0,05 M permanecia constante. A vazão da solução metálica percolada e da solução eluente foram mantidas entre 1,0-1,5 cm³.min.⁻¹. Para efeito de comparação, o mesmo procedimento foi realizado empregando-se a sílica gel pura (SGP) como fase estacionária.

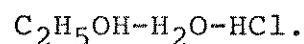
Os resultados obtidos da recuperação dos metais estão mostrados nas Tabelas 19 a 22 e são apresentadas em termos das frações molares de etanol ($X_{C_2H_5OH}$) e água (X_{H_2O}) e com as correspondentes percentagens de eluição dos íons metálicos, a partir das soluções ácidas.

Tabela 19 - Eluição dos íons Cu(II) com uma solução eluente



$X_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}$	$X_{\text{H}_2\text{O}}$	% dos íons Cu(II) recuperados		
		em 3-AHPSG		em SPG
		HCl-0,10 M	HCl-0,05 M	HCl-0,10M
0,85	0,15	54,36	51,90	-
0,74	0,26	60,00	57,74	97,60
0,55	0,45	80,00	69,50	-
0,48	0,52	82,33	76,40	98,22
0,24	0,76	89,55	87,51	98,92
0,12	0,88	91,60	88,08	-
0,033	0,97	92,18	88,64	99,68
0,00	1,00	92,76	89,27	-

Tabela 20 - Eluição dos íons Co(II) com uma solução eluente



$X_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}$	$X_{\text{H}_2\text{O}}$	% dos íons Co(II) recuperados		
		em 3-AHPSG		em SGP
		HCl-0,10 M	HCl-0,05 M	HCl-0,10 M
0,85	0,15	86,87	85,42	-
0,74	0,26	86,63	85,84	99,55
0,55	0,45	87,61	85,96	99,86
0,48	0,52	87,92	-	-
0,24	0,76	-	-	100
0,12	0,88	90,00	86,40	-
0,033	0,97	91,02	87,00	100

Tabela 21 - Eluição dos íons Ni(II) com uma solução eluente
C₂H₅OH-H₂O-HCl.

X _{C₂H₅OH}	X _{H₂O}	% dos íons Ni(II) recuperados		
		em 3-AHPSG		em SGP
		HCl-0,10 M	HCl-0,05 M	HCl-0,10 M
0,85	0,15	96,35	87,89	99,54
0,74	0,26	96,48	90,37	-
0,55	0,45	96,00	94,50	99,77
0,48	0,52	96,65	95,87	-
0,24	0,76	99,66	95,64	100
0,12	0,88	96,97	-	-
0,033	0,97	98,46	97,07	100

Tabela 22 - Eluição dos íons Zn(II) com uma solução eluente
C₂H₅OH-H₂O-HCl.

X _{C₂H₅OH}	X _{H₂O}	% dos íons (Zn(II) recuperados		
		em 3-AHPSG		em SGP
		HCl-0,10 M	0,05 M	0,10 M
0,85	0,15	100	97,77	-
0,74	0,26	-	-	100
0,55	0,45		98,06	
0,48	0,52	99,64	-	-
0,24	0,76	-	98,30	100
0,033	0,97	100	98,73	100

Nas Figuras 28 a 31, estão mostradas as curvas de eluição, quando se grafica as percentagens (%) dos íons metálicos eluidos individualmente em função das frações molares de água (X_{H_2O}).

Analisando-se os dados das Tabelas 19 a 22, e os gráficos (Figura 28 a 31), verifica-se que as percentagens de eluição para cada metal Co(II), Cu(II), Ni(II) e Zn(II) dependem da composição da mistura $C_2H_5OH-H_2O$, bem como da concentração do ácido clorídrico, com exceção apenas dos íons Ni(II) que tiveram um comportamento diferente em relação aos outros metais. Em todos os casos o volume da solução eluente $C_2H_5OH-H_2O-HCl$ era de 20 cm^3 .

Quando utilizou-se a solução eluente contendo HCl $0,10\text{ M}$, observou-se uma maior eluição desses metais. À medida que se aumenta a fração molar de água, levando-se X_{H_2O} de $0,15$ a $0,97$, percebeu-se que houve uma tendência de todos os íons serem extraídos. Isto pode ser explicado devido ao grau de adsorção desses íons metálicos em meio aquoso ser muito baixo (como mostrou o exemplo da adsorção de Co(II) em água). Neste caso, à medida que aumenta a fração de água, aumenta também o efeito polar da solução eluente o que influencia numa maior solvatação dos íons metálicos. Portanto, quanto maior a fração de água (X_{H_2O}) maior será o poder de recuperação desses íons.

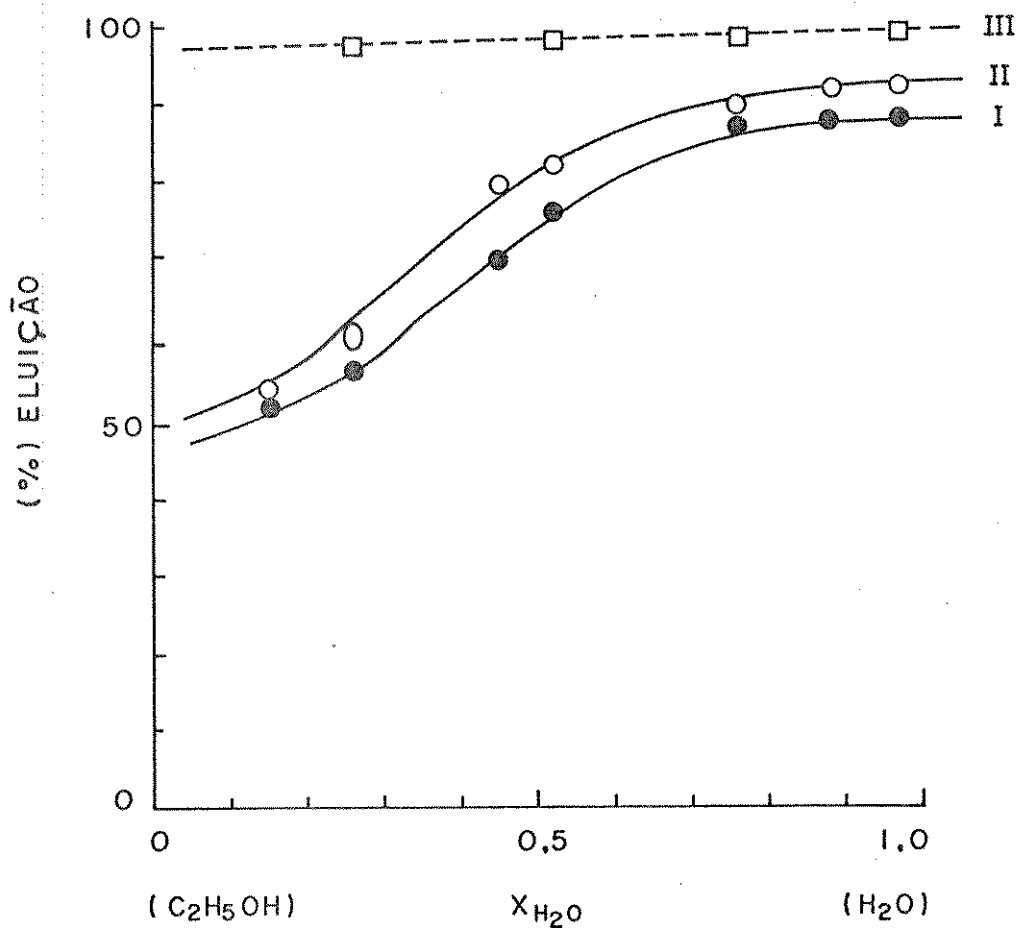


Figura 28 - Curvas de eluição dos íons Cu(II)

- I) - ● - Usando-se $C_2H_5OH-H_2O-HCl(0,05 M)$
e 3-AHPSG.
- II) - ○ - Usando-se $C_2H_5OH-H_2O-HCl(0,10 M)$
e 3 -AHPSG.
- III) - □ - Usando-se $C_2H_5OH-H_2O-HCl(0,10 M)$
e SGP.

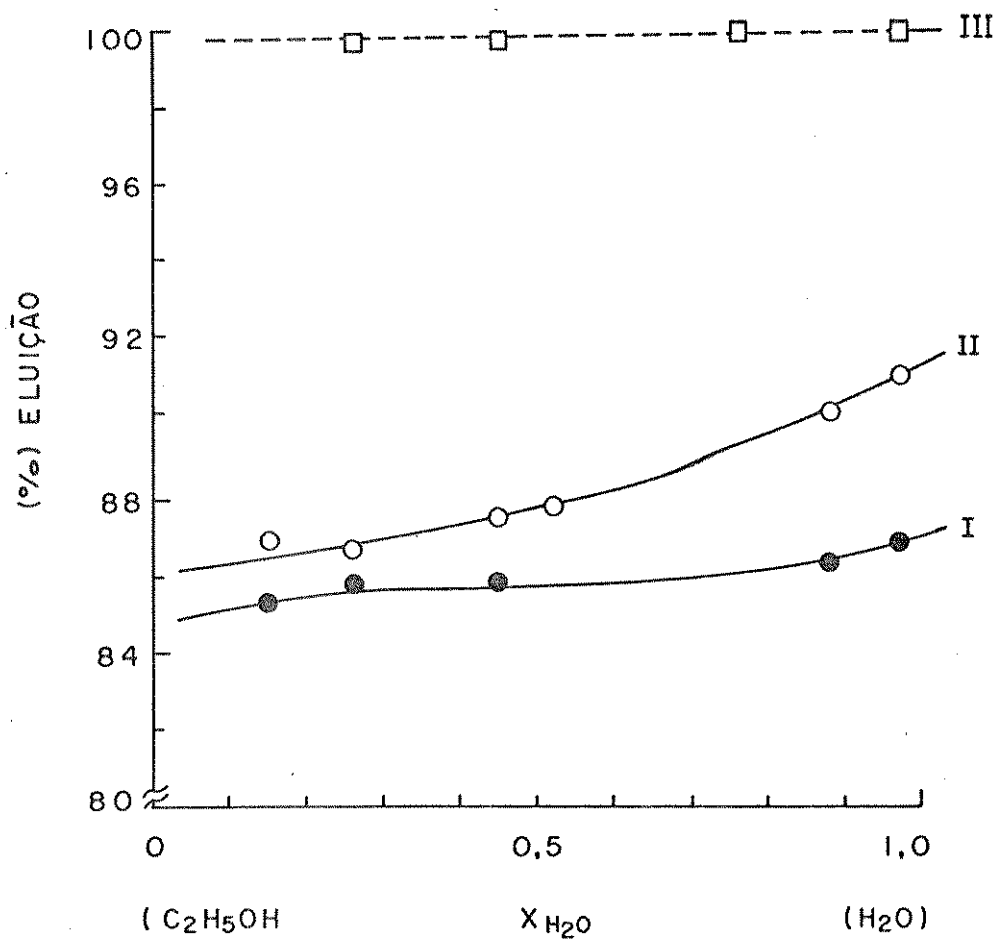


Figura 29 - Curvas de eluição dos íons Co(II)

- I) - ● - Usando-se C₂H₅OH-H₂O-HCl (0,05 M) e 3-AHPSG.
- II) - ○ - Usando-se C₂H₅OH-H₂O-HCl (0,10 M) e 3-AHPSG.
- III) - □ - Usando-se C₂H₅OH-H₂O-HCl (0,10 M) e SGP.

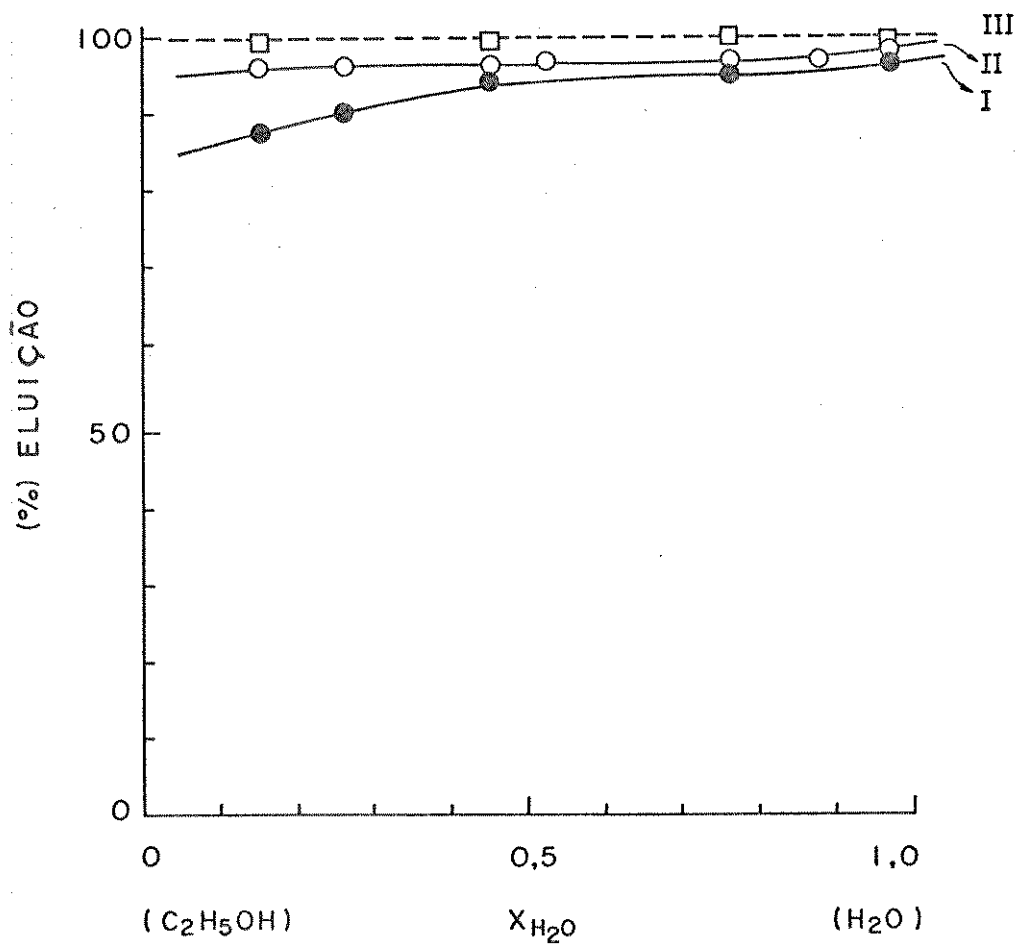


Figura 30 - Curvas de eluição dos íons Ni(II)

- I) - ● - Usando-se C₂H₅OH-H₂O-HCl(0,05 M) e 3-AHPSG.
- II) - ○ - Usando-se C₂H₅OH-H₂O-HCl(0,10 M) e 3-AHPSG.
- III) - □ - Usando-se C₂H₅OH-H₂O-HCl(0,10 M) e SGP.

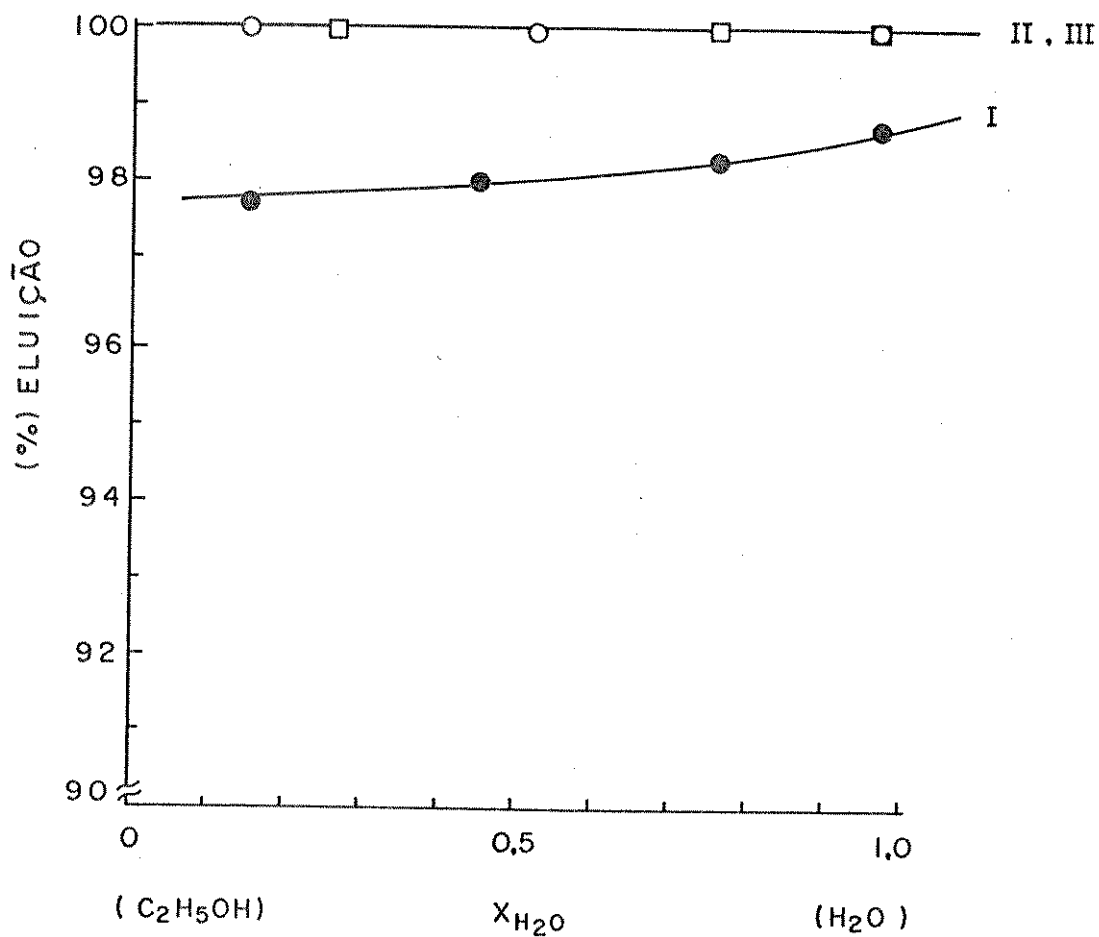


Figura 31 - Curvas de eluição dos íons Zn(II)

- I) - ● - Usando-se $C_2H_5OH-H_2O-HCl(0,05 M)$ e 3-AHPSG.
- II) - ○ - Usando-se $C_2H_5OH-H_2O-HCl(0,10 M)$ e 3-AHPSG.
- III) - □ - Usando-se $C_2H_5OH-H_2O-HCl(0,10 M)$ e SGP.

Observou-se também que os íons Zn(II) foram quantitativamente recuperados com $X_{H_2O} = 0,15$, quando se utilizou a solução eluente contendo HCl 0,10 M, enquanto que os demais foram parcialmente recuperados. Obteve-se para o Cu(II) 92,7%, Co(II) 91,0%, Ni(II) 98,5% e Zn(II) 100%.

Quando empregou-se a solução eluente contendo HCl 0,05 M, foi observado uma percentagem levemente inferior desses íons recuperados, como pode ser visto através das Figuras 28 a 31.

Por outro lado, os resultados obtidos com a sílica gel pura (SGP), usando-se a solução eluente contendo HCl 0,10 M, demonstraram a seguinte ordem de recuperação de íons: Co(II) < Cu(II) < Ni(II) < Zn(II), em torno de 98 a 100%. Era de se esperar que nesta fase todos os íons fossem quantitativamente eluídos, pois, verificou-se através dos testes de adsorção dos íons metálicos em sílica gel pura que não houve adsorção.

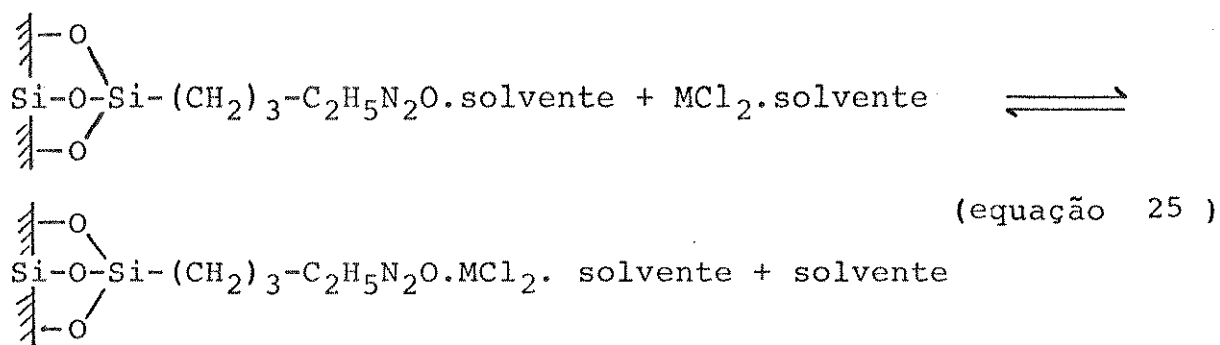
Através dos resultados aqui obtidos, acredita-se que seja possível fazer pré-concentração de metais e sua recuperação e ainda, separação de metais numa mistura, usando-se técnicas cromatográficas de coluna e tendo a sílica gel funcionalizada (3-AHPSG) como fase estacionária. Dos resultados acima, pode-se prever que a recuperação de metais adsorvidos pode alcançar sucesso.

III.9 - FORMAÇÃO DE COMPLEXOS SUPORTADOS EM 3-AHPSG.

Quando se faz a adsorção dos íons metálicos na 3-AHPSG, destacam-se a presença dos grupos acetilhidrazina su-

perficiais. Como já sugerido anteriormente (item III.2) esses grupos estão ligados covalentemente à superfície e devem atuar como um ligante bidentado, possibilitando-se desta maneira a formação de complexos suportados com metais da primeira série de transição.

As interações da 3-AHPSG com soluções dos haletos metálicos em etanol e acetona, estudados neste trabalho, podem ser expressos pelo equilíbrio através da equação 25.



onde: M = Co(II), Cu(II) e Zn(II), quando o solvente é a acetona e M = Co(II), Cu(II), Ni(II) e Zn(II), quando o solvente é o etanol.

Supondo que ocorra a interação do íon metálico com os ligantes presentes na superfície, em face da mesma se evidenciar somente na 3-AHPSG como já foi dito, não ocorre a retenção de íons metálicos com a SGP nem com a 3-CPSG.

A molécula de acetilhidrazina (ligante), ligada à superfície através de três grupos $\text{-CH}_2\text{-}$ têm a função de ponte entre o átomo de silício incorporado à superfície e o nitrogênio amínico. Ignorando a presença do suporte, é de se esperar que a coordenação dos íons metálicos com os sítios ligantes deva ocorrer através dos pares de elétrons disponíveis pertencentes ao nitrogênio amínico e ao oxigênio da carbonila. Esta hipó

tese é reforçada com alguns trabalhos descritos na literatura (228-230) que tratam da coordenação de complexos de metais com ligantes derivados da acetilhidrazina.

As cores que os íons metálicos Co(II), Cu(II), Ni(II) e Zn(II) adquirem após o processo de adsorção em 3-AHPSG é a mesma do íons metálicos em solução, ou seja, azul em soluções de CoCl_2 , verde em soluções de CuCl_2 , amarelo em soluções de NiCl_2 e incolor em soluções de ZnCl_2 .

Os íons metálicos aqui estudados apresentam comumente número de coordenação quatro em complexos obtidos em meio homogêneo, embora algumas vezes apresentem-se com número de coordenação seis (231).

Considerando o número de sítios dos ligantes, η^L , $3,00 \cdot 10^{-4}$ moles por grama de 3-AHPSG obtidos a partir da análise de adsorção ácida (item III.3.C) e os diversos valores de η^S (número de moles máximo de íons metálicos adsorvidos por grama) encontrados na Tabela 14 verifica-se com base nestes valores que em meio acetônico onde se formam complexos mais estáveis, a razão η^L/η^S , calculada é de aproximadamente 2 para CuCl_2 , CoCl_2 , e ZnCl_2 coordenados à superfície funcionalizada. Isto vem realmente confirmar que dois sítios ligantes estão disponíveis para cada metal. Sugere também em princípio que a formação desses complexos conduz a uma estequiometria $\text{M} : 3\text{-AHPSG} = 1 : 1$ e que pode ser representada por $[\text{MCl}_2(3\text{-AHPSG})]$. Subentende-se assim, por intermédio da abreviação 3-AHPSG, que um grupo ligante acetilhidrazina está coordenado a um metal.

Resultados idênticos deveriam ser esperados para os mesmos íons metálicos em meio etanólico, entretanto, verificou-se que neste solvente, a razão η^L/η^S é bem discrepante em re-

lação às obtidas em acetona. Isto se deve à solubidade e à solvatação desses íons metálicos em etanol, e sobretudo, a uma competição desses íons entre o solvente e os sítos ligantes. Nesse caso o fator solvatação é o mais preponderante, como já discutido anteriormente no (ítem III.6.3).

Na análise que envolve a formação de complexos na superfície, devemos considerar ainda que o solvente pode também fazer parte da esfera de coordenação dos complexos suportados, bem como, pode haver interações dos íons metálicos com os grupos silanóis ($\equiv\text{Si-OH}$) presentes na superfície.

III.10 - ESPECTROS ELETRÔNICOS DOS COMPLEXOS SUPORTADOS DE CuCl_2 E CoCl_2 EM 3-AHPSG, NAS REGIÕES DO VISÍVEL E DO INFRA-VERMELHO PRÓXIMO

Os haletos metálicos de CuCl_2 e CoCl_2 reagem com a superfície funcionalizada (3-AHPSG) em meio acetônico para formar complexos suportados do tipo $\text{M} : 3\text{-AHPSG} = 1:1$. Os compostos de coordenação obtidos em superfície foram isolados após o estudo de quimissorção desses íons em meio acetônicos, por serem mais estáveis neste solvente do que em etanol.

A configuração do estado fundamental do íon Cu(II) é $3d^9$, e apresenta uma única banda devido à transição eletrônica $T_{2(g)} \rightleftharpoons E_{(g)}$, tanto em simetria octaédrica como na (tetraédrica). Em geral, o espectro de absorção de soluções de haletos complexos de Cu(II) tem sido de difícil interpretação, por causa do efeito do solvente (232) e também devido ao surgimento da banda de transferência de carga (233).

A análise do espectro eletrônico do complexo de $\text{CuCl}_2 - 3\text{-AHPSG}$ (onde a concentração total de Cu(II) na superfície é de $1,7 \cdot 10^{-4}$ moles. dm^3) apresenta uma banda larga e intensa na região de 210 a 300 nm, com absorção máxima em 233 nm ($42.900 = \text{cm}^{-1}$) como mostra a Figura 32.

Comparando este com aqueles obtidos por Skopenko e colaboradores (176) que estudaram o complexo de CuCl_2 com acetilacetona-imina suportada em SiO_2 , nota-se que aparece uma banda intensa em 32.000 cm^{-1} a qual é ligeiramente assimétrica para o complexo tendo $\text{Cu} : \text{L} = 1:1$. Esta banda é devido à transição $\pi-\pi^*$ dos grupos acetilacetona-imina. Uma outra banda, Porém larga, aparece a 41.000 cm^{-1} , a qual também é observada no espectro da solução de Cu(OAC)_2 em glicerol e tem características de uma banda de transferência de carga (176). A banda correspondente à transição d-d, neste complexo é observada em 14.000 cm^{-1} .

Skopenko (176), comparou seus estudos com a estereoquímica dos complexos de Cu(II) com bis(acetilacetona)di-amina e com alquilsalicilideno-imina bi-tridentado e concluiu que estes complexos (234,235) apresentam uma estrutura quadrado planar, mas, uma distorção tetraédrica pode ser também atribuída.

Faye (236) estudou os complexos de cloretos do cobre em ácido clorídrico/acetona e verificou que com a mudança de concentração de cloreto, as bandas com energias maiores que 20.000 cm^{-1} além de mostrar alta intensidade, são atribuídas como bandas de transferência de carga. Neste caso, admite-se que haja transição eletrônica de orbitais de ligante para os orbitais do cobre (236).

Como no espectro da Figura 32, aparece apenas a banda

que indica ser transferência de carga, que também é vista em complexos CuCl_2 com γ -(2(8)-metilquinolina-aminopropilaerosil (237), onde foram atribuídas às configurações tetraedricamente distorcidas, fica difícil decidir-se pela coordenação do complexo CuCl_2 -3-AHPSG. Como a acetilhidrazina funciona como ligante bidentado e apresenta características semelhantes aos complexos citados anteriormente (176,237), é bem possível que o complexo venha ter a mesma simetria quadrado planar ou tetraédrica distorcida (176,237). Mediante o que foi discutido a respeito do complexo CuCl_2 -3AHPSG e dos resultados espectrais acima, pode-se propor a seguinte estrutura, visto na Figura 33.

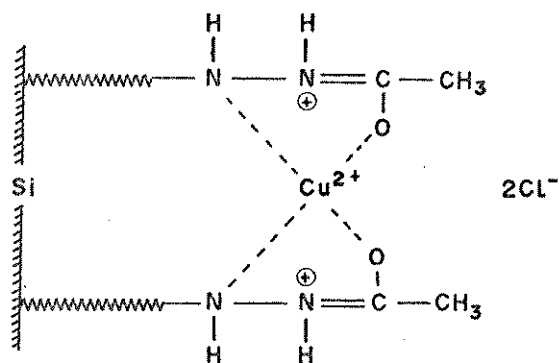


Figura 33 - Estrutura proposta para o complexo de CuCl_2 -3-AHPSG.

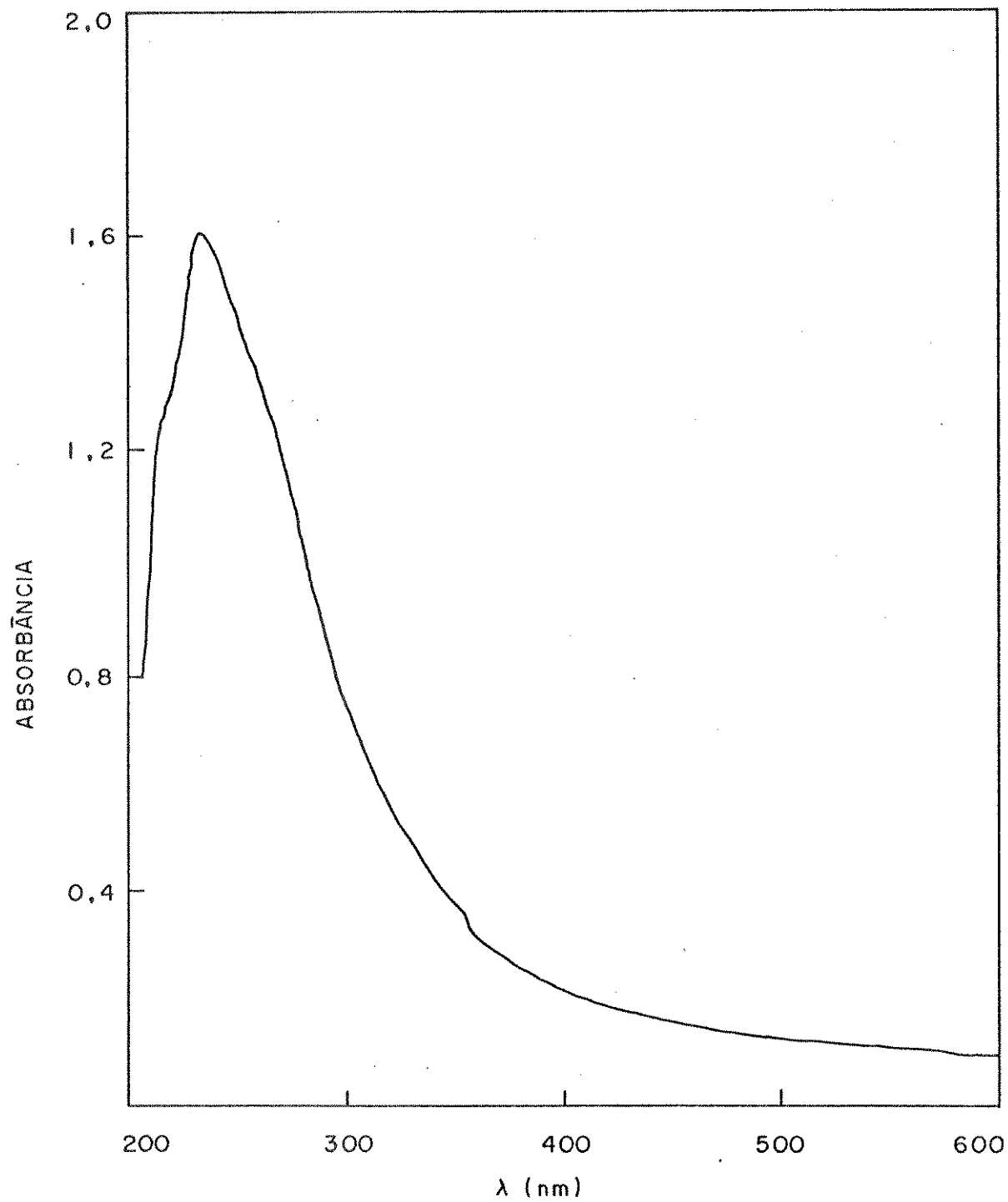


Figura 32 - Espectro eletrônico do complexo suportado CuCl_2 -3-AHPSG em emulsão de nujol.

O espectro eletrônico do complexo $\text{CoCl}_2\text{-3-AHPSG}$ de cor azul, tem a concentração total de Co(II) na superfície de $1,33 \cdot 10^{-4}$ moles. dm^{-3} . Na região visível, mostra uma banda larga a 590-700 nm, como apresentada na Figura 34. A cor azul do complexo e a absorção nesta região é típica do íon cobalto(II) com vizinhança tetraédrica e corresponde à transição eletrônica permitida por spin ${}^4\text{A}_2(\text{F}) \longrightarrow {}^4\text{T}_1(\text{P})$ (231,238).

O espectro do complexo de coordenação na superfície mostra três bandas em: 623 nm (16.051 cm^{-1}), 661 nm (15.129 cm^{-1}) e 690 nm (14.493 cm^{-1}) (Figura 34). O mesmo apresenta semelhança com exemplos típicos de compostos tetraédricos de cobalto(II) que apresentam frequências entre 14.000 a 17.000 ($142,239, 241$). No caso de complexos tetraédricos de Co(II) três transições quarteto-quarteto são permitidas, uma vez que o estado funcional ${}^4\text{F}$ desdobra-se em três estados que são: ${}^4\text{A}_2(\text{F})$, ${}^4\text{T}_2(\text{F})$, ${}^4\text{T}_1(\text{F})$ na ordem crescente de energia, o estado excitado ${}^4\text{P}$ dá origem a um único termo ${}^4\text{T}_1(\text{P})$ ($142,231,239$). A transição ${}^4\text{A}_2(\text{F}) \longrightarrow {}^4\text{T}_2(\text{F})$ ocorre na região do infravermelho e dificilmente é observada porque, além de fraca, é uma transição proibida para simetria tetraédrica perfeita ($238,242$). As demais transições ${}^4\text{A}_2 \longrightarrow {}^4\text{T}_1(\text{F})$ e ${}^4\text{A}_2(\text{F}) \longrightarrow {}^4\text{T}_1(\text{P})$ situam-se no infravermelho próximo e na região do visível, respectivamente ($191, 231, 238, 242, 243$).

Comparando-se o espectro do Co(II)-3-AHPSG , Figura 34, com aqueles obtidos para o Co(II) com o material funcionalizado com imidazol-propil gel (191) e com etilenodiamina-propil gel (131) observa-se que há uma semelhança muito grande. Aos espectros dos complexos de Co(II) (131,191), foram sugeridos a simetria tetraédrica, baseadas no espectro do complexo $\text{CoCl}_2\text{2Py}$, que

segundo Gill e Nyholm (243) apresenta a simetria tetraédrica.

Por outro lado, a literatura (244,245), indica que os complexos de Co(II) obtidos pelo método de impregnação na superfície do suporte (sílica gel) apresentam simetria tetraédrica. Então tomando-se como base a formação do complexo Co(II)-3-AHPSG = 1:1, os dados espectrais da Figura 34 e as comparações anteriormente feitas, pode-se sugerir a princípio, que a vizinhança do íon Co(II) na superfície tem simetria tetraédrica. A estrutura deste composto pode ser representada na Figura 35.

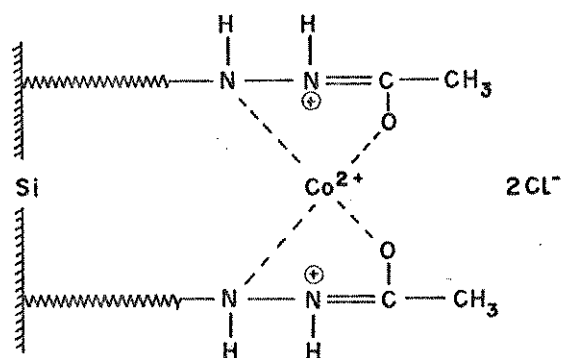


Figura 35 - Estrutura proposta para o complexo de CoCl_2 -3-AHPSG.

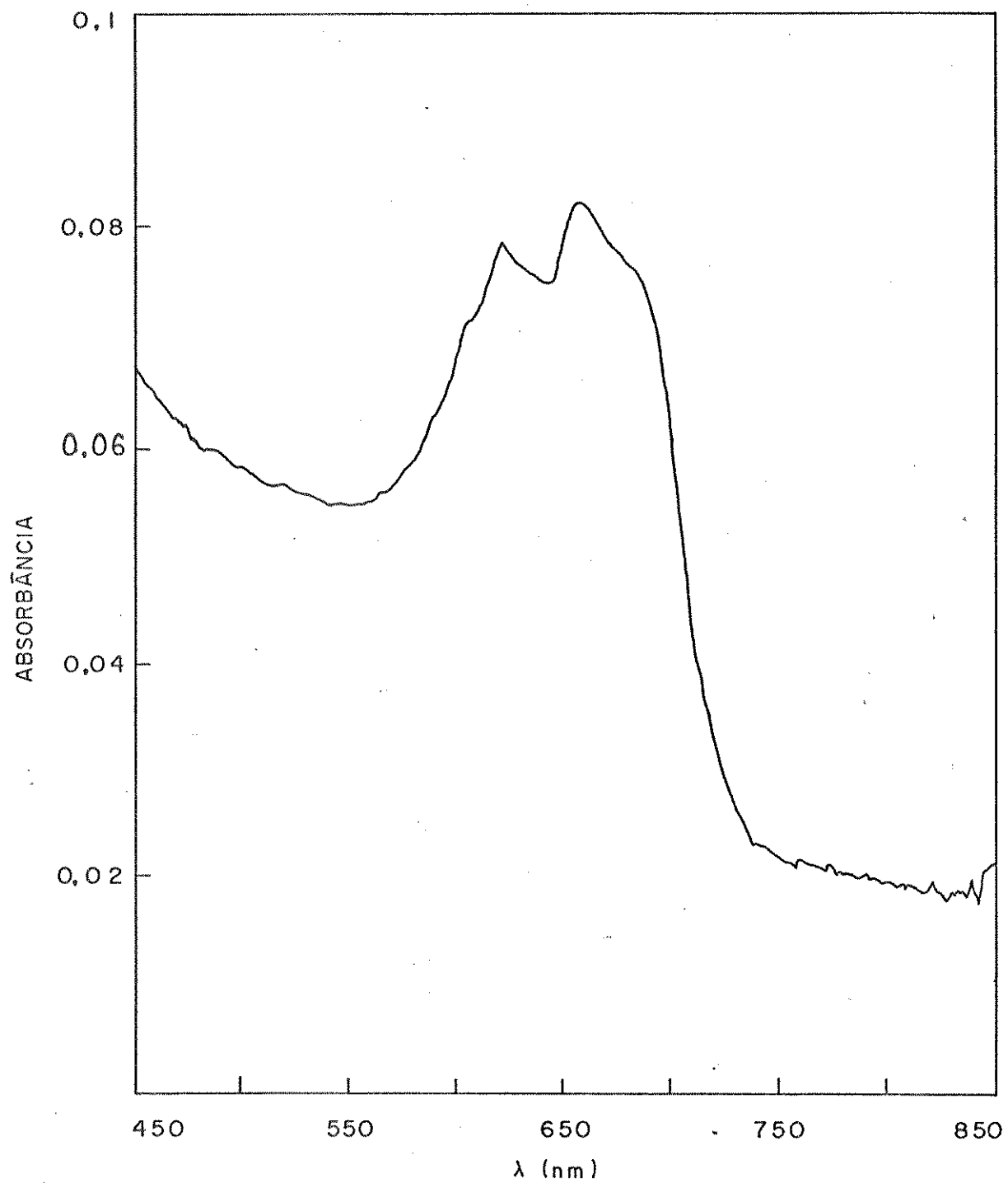


Figura 34 - Espectro eletrônico do complexo suportado $\text{CoCl}_2\text{-3-AHPSG}$ em emulsão de nujol.

III.11 - ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (ATG)

As análises termogravimétricas das amostras de sílica gel pura (SGP) e sílica gel funcionalizada (3-AHPSG) foram feitas com a finalidade de se obter alguma informação sobre a estabilidade térmica dos grupos organofuncionalizados em 3-AHPSG. Isto pode ser feito, segundo Wendlandt (163), por uma simples análise comparativa dos termogramas.

O perfil das curvas termogravimétricas obtidas para a SGP (curva - I) e 3-AHPSG (curva - II) encontram-se na Figura 36 a qual mostra a percentagem da perda de massa em função da temperatura. A velocidade de aquecimento foi de 10°C/min., e a faixa de temperatura de 298-1243 K, para ambas medidas.

Os resultados obtidos para a SGP concordam com o que é conhecido acerca deste material(2,183). A maior parte de água adsorvida fisicamente é perdida por aquecimento na faixa de 373 a 423 K (2), e uma situação essencialmente estável é obtida na faixa de 423 a 643 K, quando se inicia a condensação dos grupos silanóis vizinhos ($\equiv\text{Si-OH}$) e conseqüente liberação de água para formação de pontes de siloxanos ($\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$) (23). O aquecimento acima de 773 K leva à remoção dos grupos silanóis da superfície(17), com formação total de grupos siloxanos.

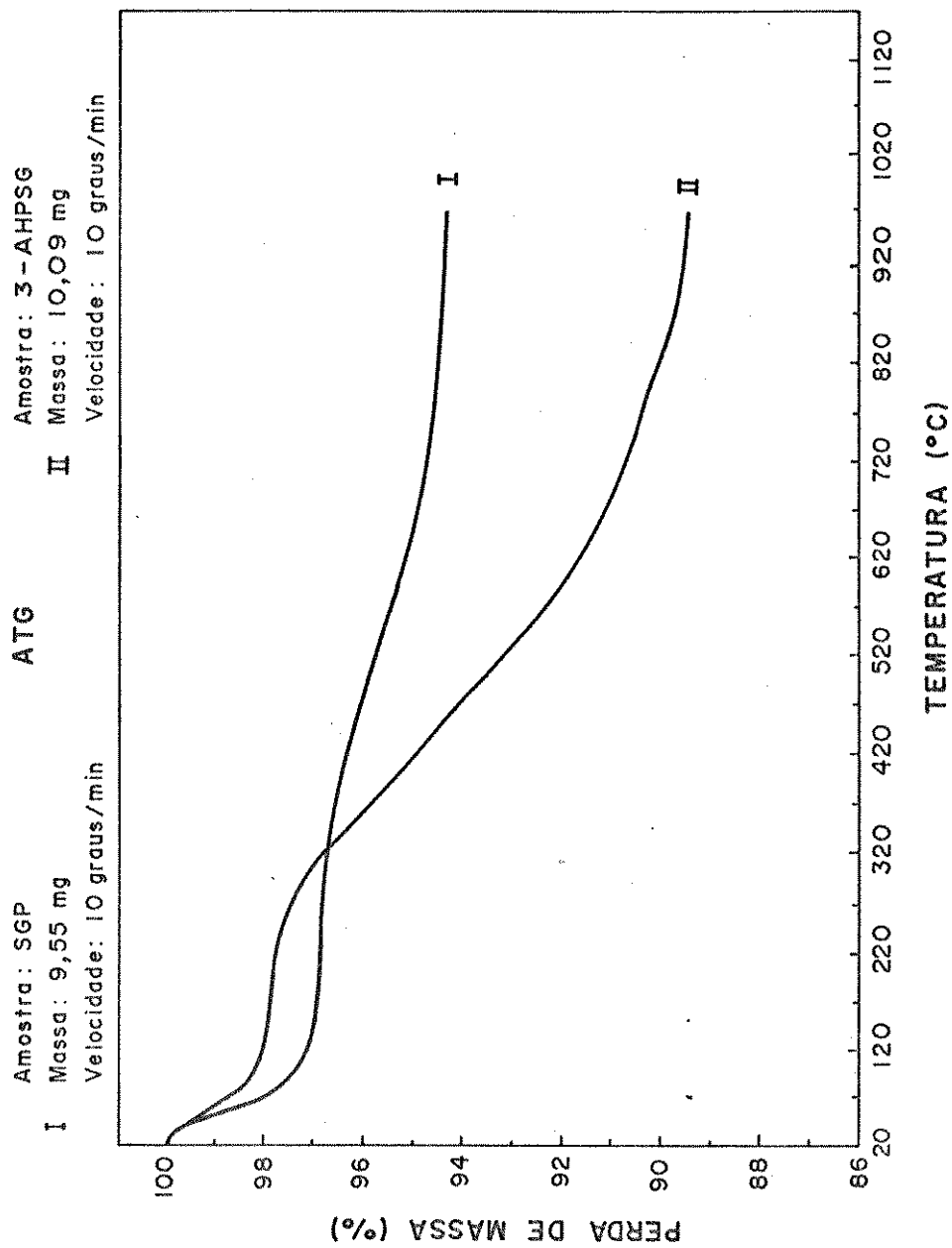


Figura 36 - Curvas Termogravimétricas:

I - Sílica gel pura (SGP)

II - Sílica gel funcionalizada (3-AHPGS)

Comparando-se as Curvas I e II da Figura 36 observa-se inicialmente que nas faixas de 298 a 423 K e de 423 até aproximadamente 523 K, a superfície 3-AHPSG mostra o mesmo comportamento da SGP. Nesta última região a variação de massa da matéria orgânica da 3-AHPSG está superposta à variação de massa a qual resulta da desidratação dos grupos silanóis residuais. Isto acontece porque mesmo a 3-AHPSG tendo sido coberta com os grupos orgânicos, ainda restaram grupos ($\equiv\text{Si-OH}$) sem reagir com os grupos 3-cloropropiltrimetoxisilano antes da reação de funcionalização com os grupos acetilhidrazina, como já dito em III.3.a. Este fato dificulta uma comparação quantitativa dos resultados. Por outro lado, a superfície 3-AHPSG exibe uma notável perda de massa acima de aproximadamente 523 K em relação à SGP, o que mostra uma decomposição contínua da matéria orgânica ligada à superfície.

A partir do que foi discutido acima, sobre os resultados, podemos concluir que a superfície 3-AHPSG mostra ser termicamente estável a uma temperatura próxima de 523 K.

III.12 - REGENERAÇÃO DA SUPERFÍCIE 3-AHPSG, CONTENDO ÍONS METÁLICOS ANCORADOS

A superfície funcionalizada (3-AHPSG) contendo íons metálicos ancorados pode ser regenerada utilizando-se o método modificado de Frits e King (164), como já visto no (item II.16). Para saber se a atividade desse material teria sido afetada pelo processo de regeneração, testamos novamente

a capacidade do mesmo mediante adsorção ácida (HCl.0,1 M), como no (ítem II.7). Verificou-se através desta análise que os grupos organofuncionais de natureza básica ligados à sílica gel permaneceram intactos. Isto indica que o material assim tratado pode ser reutilizável por diversas vezes, sem que haja perda de sua capacidade de adsorção.

IV - CONCLUSÕES

1. A superfície da sílica gel pura (SGP) de área superficial específica ($S_{B.E.T.}$) = $503,0 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, foi modificada inicialmente via silanização com os grupos 3-cloropropila e seguida da funcionalização com os grupos acetilhidrazina, obtendo-se assim, a superfície funcionalizada (3-AHPSG). Em vista disso, a área superficial diminuiu de $59,0 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ em relação ao material de partida.

2. A análise elementar de nitrogênio permitiu estimar o grau de funcionalização da fase quimicamente ligada, obtendo-se $3,57 \cdot 10^{-4}$ moles de grupos nitrogenados por grama de 3-AHPSG.

3. A medida de área superficial específica da 3-AHPSG e da análise elementar de nitrogênio, permitiram estimar o grau de funcionalização dos grupos nitrogenados distribuídos por unidade de área como sendo $8,0 \cdot 10^{-7}$ moles. m^{-2} . Este dado permitiu, estimar a densidade média de moléculas, resultando numa concentração de 0,48 moléculas de grupos nitrogenados pendentes por nm^2 . Foi possível também estimar a distância média entre dois grupos nitrogenados presentes na superfície, como sendo 1,4 nm, para a 3-AHPSG, considerando-se ainda que neste caso, os grupos funcionais estão ligados à superfície de maneira perpendicular.

CAPÍTULO - IV

CONCLUSÕES

4. A determinação dos sítios de natureza básica dos grupos acetilhidrazina da superfície foi feita através da análise ácida (HCl). O grau de sítios ligantes (η^L) foi estimado como sendo de $3,00 \cdot 10^{-4}$ moles por grama de 3-AHPSG.

5. As isotermas construídas com base nos estudos de equilíbrio dos cloretos de Co(II), Cu(II) e Zn(II) com a superfície funcionalizada, nos solventes etanol e acetona, mostraram que a adsorção segue o modelo de Langmuir. Desses estudos observou-se ainda que:

- a) A partir da linearização das isotermas obtidas, determinou-se os valores de η^S (capacidade máxima de íons adsorvidos) e K' (intensidade de adsorção). Os valores de η^S , mostraram que para um determinado íon metálico, a adsorção em acetona foi sempre maior que em etanol.
- b) O solvente tem influência importante nos sistemas estudados que ocorrem na interface sólido-líquido, podendo ser envolvido nas interações com o soluto e com o material adsorvente, além da diferença de polaridade.
- c) Tanto em etanol como em acetona, a ordem da capacidade de retenção dos íons metálicos, seguem: Cu(II) > Co(II) > Zn(II). Havendo, portanto, uma regularidade no comportamento desses íons em relação à capacidade de quimissorção em ambos os solventes. Por outro lado, esta ordem coincide com a

sequência de afinidades de íons M^{2+} (metais de transição), em relação a complexação em meio homogêneo, como proposta por Irwing e Willians.

d) Os valores das constantes K' , para todos os sistemas encontram-se na ordem de 10^4 l.mol^{-1} . Este parâmetro é proporcional a constante de equilíbrio.

6. As titulações calorimétricas das interações dos cloretos de Co(II), Cu(II) e Zn(II) com a superfície 3-AHPSG em acetona, permitiram calcular os valores de H_m (entalpia integral de formação de uma monocamada de adsorção do soluto sobre um grama de adsorvente). E, através destes, verificou-se que as interações da superfície com os íons metálicos de Co(II) e Zn(II) são endotérmicas, enquanto que a mesma interação com o íon Cu(II) é exotérmica. Observou-se ainda que:

a) Através do quociente entre H_m e η^S , obteve-se os valores da variação de entalpia, ΔH , a qual mostrou a ordem: $\text{Cu(II)} > \text{Co(II)} > \text{Zn(II)}$, que por sua vez, coincide com a mesma sequência observada para o estudo de quimissorção desses íons.

b) Os valores de K_e , indicam que o complexo de Co(II) com a superfície, é mais estável que os complexos de Cu(II) e Zn(II).

7. Os complexos suportados dos íons Co(II), Cu(II), Ni(II) e Zn(II) em 3-AHPSG, não puderam ser identificados por espectroscopia infravermelho na região de $4000-1200 \text{ cm}^{-1}$, devido a superpo

sição de bandas.

8. Como a acetilhidrazina ligada ao suporte, é um ligante bidentado, estes se coordenaram aos íons Co(II), Cu(II) e Zn(II), formando complexos suportados em meio acetônico na razão M : 3-AHPSG = 1:1. O mesmo, deveria acontecer para esses íons em meio etanólico, entretanto, verificou-se que neste solvente, a razão M : 3-AHPSG é discrepante em relação à aquelas obtidas em acetona. Esta discrepância, se deve aos efeitos de solubilidade e solvatação dos íons, sendo que o fator solvatação é preponderante.

9. A coordenação dos íons metálicos de Co(II) e Cu(II) com a superfície 3-AHPSG, pôde ser avaliada através da espectroscopia eletrônica. Os resultados espectrais, sugerem para a vizinhança do íon Co(II) no complexo $[\text{CoCl}_2(3\text{-AHPSG})]$, apresenta simetria tetraédrica, enquanto que para a vizinhança do íons Cu(II) no complexo $[\text{CuCl}_2(3\text{-AHPSG})]$, tanto pode ser vista a simetria quadrado planar, como também, a tetraédrica distorcida.

10. Através do estudo de pré-concentração de metais, usando-se técnicas cromatográficas de coluna, tendo-se 3-AHPSG com fase estacionária e empregando-se uma solução eluente formada por etanol-água-ácido clorídrico, verificou-se ser possível a recuperação individual dos íons Co(II), Cu(II), Ni(II) e Zn(II) após serem retidos, quando percolados em solução etanólica. Este método pode ser aplicado na extração de vários metais em etanol. Entretanto, acredita-se ainda que seja possível fazer separação de metais numa mistura, usando-se esse material funcionalizado.

APÊNDICE - I

TABELAS DE DADOS E MEDIDAS EFETUADAS NO

MEDIDOR DE ÁREA CG - 2000

DETERMINAÇÃO DA ÁREA SUPERFICIAL

TABELA DE DADOS

DETERMINAÇÃO Nº 01

OPERADOR ADLEY/EDÉSIO DATA 14/06/85

AMOSTRA SÍLICA GEL PURA

Temperatura de limpeza: 120°C durante 60 min		
Vazão de N ₂ durante a limpeza 40 ml/min		
M _a	MASSA DA AMOSTRA	Tubo + amostra g
		Tubo vazio g
		Massa da amostra 0,22396 g
P _{atm}	Pressão atmosférica (mm Hg)	medida 716,1 à (20°C)
		correção 2,3
		corrigida 713,8
T _{amb}	Temperatura ambiente	21,0 21,0 °C 20,8°C
		+ 273,16
		294,16 294,16 °K 293,96
P _w	Pressão de vapor da água à temperatura ambiente (mm Hg)	18,650 18,650 18,422
V _f	Volume do fluxímetro de bolha calibrado com água ou Hg (cm ³)	100 100 100
V _{of}	Volume do fluxímetro de bolha (CNPT) = $= \frac{V_f \cdot 273,16}{760} \cdot \frac{(P_{atm} - P_w)}{T_{amb}} \text{ (cm}^3\text{)}$	84,937 84,937 85,023

CONDIÇÕES DE TRABALHO INICIAIS

Pressão He/N ₂ na referência	3 atm
Vazão He/N ₂ na referência	100 ml/min
Pressão He/N ₂ análise	0,8 atm
Vazão He/N ₂ análise	300 ml/min
Corrente do detector (mA)	162 mA
Fundo de escala do registrador (mV)	5 mV
Atenuação inicial X	x 10

P_m	Pressão do reator (N_2/He) (atm)	1,2	1,5	2,0
P_{atm}	Pressão atmosférica corrigida (mm Hg)	713,8	713,8	713,8
C	Concentração de nitrogênio na mistura	0,098	0,098	0,098
P_{arg}	Pressão do manômetro de argônio (mm Hg)	508	509	510
a	Área(contagens) do pico de dessorção	4400	4630	4930
Aten	Atenuação empregada Aten	10	10	10
A	Área de dessorção $A = axAten$ (contagens)	44000	46300	49300
A'_{cal}	Calibração (contagens/min)	3502	3502	3502
	Atenuação	x 10	x 10	x 10
A_{cal}	$A_{cal} = A'_{cal} \cdot Aten$ (contagens/min)	35020	35020	35020
t	Tempo de trânsito no fluxímetro de bolha (seg)	20	20	20

C Á L C U L O S

P	$(P_m \cdot 760 + P_{atm}) \cdot C$	159,33	181,67	218,91
P_o	$130,7 + 3,131 (P_{atm} - P_{arg})$	775,06	771,93	768,79
$P_o - P$	$P_o - P$	615,73	590,26	549,88
V_g	$\frac{A \cdot V_{of} \cdot 60 \cdot C}{M_a \cdot A_{cal} \cdot t}$	140,091	147,414	157,507
P/P_o	x	0,2056	0,2353	0,2847
$P/V_g (P_o - P)$	y	0,001847	0,002088	0,002527
S_g (1 ponto)	$S_o / (y/x)$	486,93	492,89	492,77
$a = 8,626 \cdot 10^{-3}$; $b = 6,76 \cdot 10^{-5}$; $\bar{r} = 0,9997$		$S_g = S_o / (a + b)$ 503,00 m^2/g		

DETERMINAÇÃO DA ÁREA SUPERFICIAL

TABELA DE DADOS

DETERMINAÇÃO Nº 02

OPERADOR ADLEY/EDÉSIO DATA 14 /06 /85AMOSTRA SÍLICA GEL FUNCIONALIZADA

Temperatura de limpeza: 120°C durante 60 min	
Vazão de N ₂ durante a limpeza 40 ml/min	
M _a	MASSA DA AMOSTRA
	Tubo + amostra g
	Tubo vazio g
Massa da amostra 0,22272 g	
P _{atm}	Pressão atmosférica (mm Hg)
	medida 717,2 à (17,0°C)
	correção 2,0
corrigida 715,2	
T _{amb}	Temperatura ambiente
	21,8 22,0 °C 22,2
	+ 273,16
294,96 295,16 °K 295,36	
P _w	Pressão de vapor da água à temperatura ambiente (mm Hg)
19,587 19,827 20,070	
V _f	Volume do fluxímetro de bolha calibrado com água ou Hg (cm ³)
100 100 100	
V _{of}	Volume do fluxímetro de bolha (CNPT) = $= \frac{V_f \cdot 273,16}{760} \cdot \frac{(P_{atm} - P_w)}{T_{amb}} \text{ (cm}^3\text{)}$
84,885 84,677 84,589	

CONDIÇÕES DE TRABALHO INICIAIS

Pressão He/N ₂ na referência	3 atm
Vazão He/N ₂ na referência	100 ml/min
Pressão He/N ₂ análise	0,8 atm
Vazão He/N ₂ análise	300 ml/min
Corrente do detector (mA)	162 mA
Fundo de escala do registrador (mV)	5 mV
Atenuação inicial X	x 10

Tabela 26

M E D I D A S

P_m	Pressão do reator (N_2/He) (atm)	1,2	1,5	2,0
P_{atm}	Pressão atmosférica corrigida (mm Hg)	715,2	715,2	715,2
C	Concentração de nitrogênio na mistura	0,098	0,098	0,098
P_{arg}	Pressão do manômetro de argônio (mm Hg)	512	512	511
a	Área(contagens) do pico de dessorção	3800	3990	42900
Aten	Atenuação empregada Aten	x 10	x 10	x 10
A	Área de dessorção $A = axAten$ (contagens)	38000	39900	42900
A'_{cal}	Calibração (contagens/min)	3488,0	3488,0	3488,0
	Atenuação	x 10	x 10	x 10
A_{cal}	$A_{cal} = A'_{cal} \cdot Aten$ (contagens/min)	34880	34880	34880
t	Tempo de trânsito no fluxímetro de bolha (seg)	20	20	20

C Á L C U L O S

P	$(P_m \cdot 760 + P_{atm}) \cdot C$	159,46	181,81	219,05
P_o	$130,7 + 3,131 (P_{atm} - P_{arg})$	766,92	766,92	770,05
$P_o - P$	$P_o - P$	607,46	585,11	551,00
V_g	$\frac{A \cdot V_{of} \cdot 60 \cdot C}{M_a \cdot A_{cal} \cdot t}$	122,075	127,864	137,335
P/P_o	x	0,2079	0,2371	0,2845
$P/V_g(P_o - P)$	y	0,002150	0,002430	0,002895
S_g (1 ponto)	$S_o / (y/x)$	422,85	426,68	429,80
$a = 9,73 \cdot 10^{-3}$; $b = 1,25 \cdot 10^{-4}$; $\bar{r} = 0,9999$		$S_g = S_o / (a + b)$ 444,00 m^2/g		

APÊNDICE - II

TABELAS E GRÁFICOS DAS TITULAÇÕES

CALORIMÉTRICAS

Tabela 27 - Valores de volume adicionado (V), calor observado (H_{obs}) e somatória do calor observado (H_{obs}) da titulação calorimétrica de 0,50212 g de 3-AHPSG em acetona com $CuCl_2$ $2,474 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ no mesmo solvente a 298,15 K.

Volume adicionado (cm^3)	$-H_{obs}$ (J)	$-H_{obs}$ (J)
90,0	0	0
90,69	0,571	0,571
91,31	0,560	1,131
92,01	0,998	2,130
93,41	0,452	2,581
95,12	0,162	2,743
97,62	0,160	2,903

Tabela 28 - Valores de volume adicionado (V), calor observado (H_{obs}) e somatória de calor observado (H_{obs}) da diluição de $CuCl_2$ $2,474 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^3$ em acetona a 298,15 K na ausência de 3-AHPSG.

Volume adicionado (cm^3)	H_{obs} (J)	H_{obs} (J)
90,0	0	0
92,0	0,300	0,300
94,5	0,502	0,802
97,5	0,524	1,330
100,5	0,425	1,750

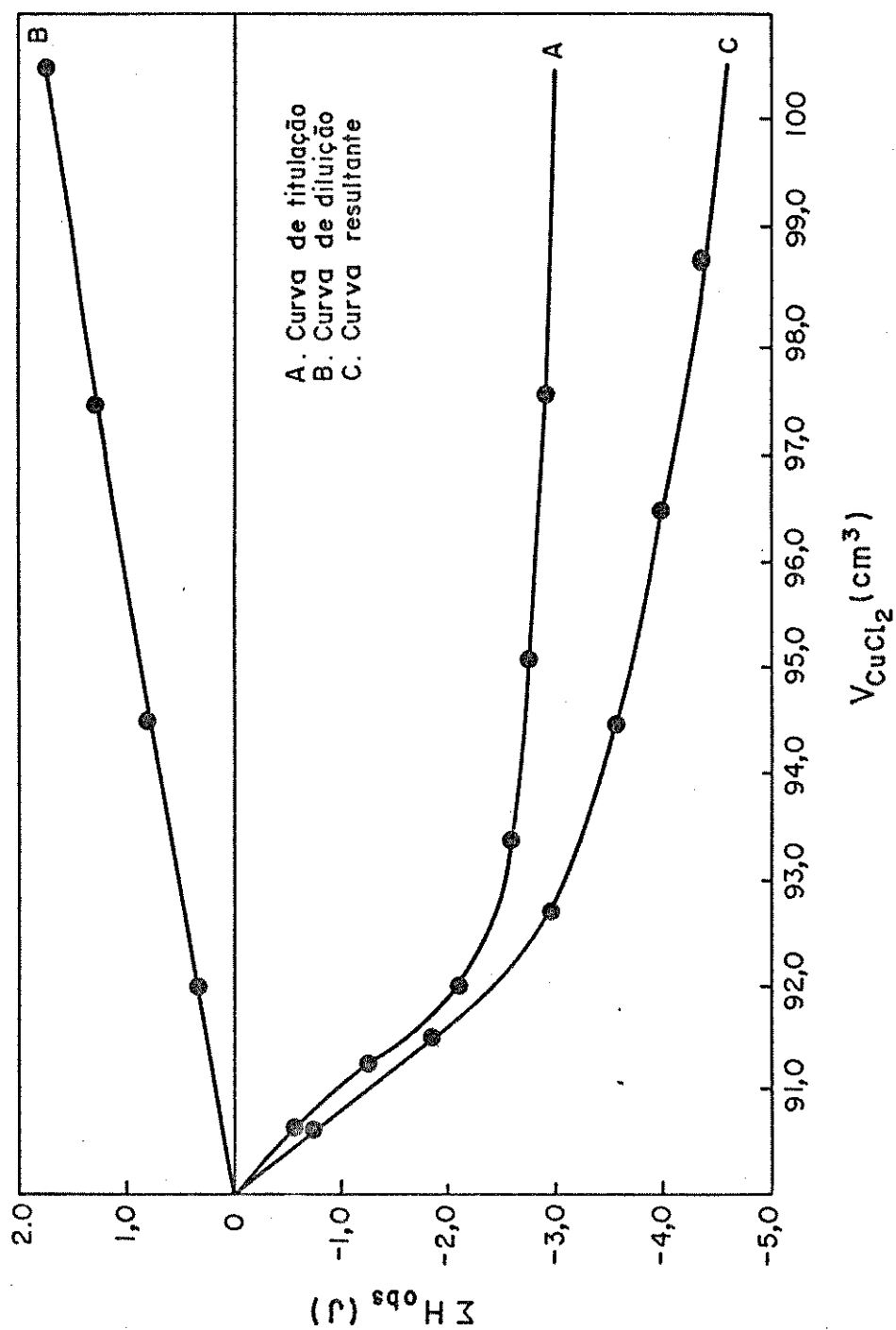


Figura 32 - Titulação Calorimétrica de 0,50212 g de 3-AHPSG em acetona com CuCl_2 $2474 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ no mesmo solvente.

Tabela 29 - Valores de volume adicionado (V), calor observado (H_{obs}) e somatória de calor observado (H_{obs}) da titulação calorimétrica de 0,51013 g de 3-AHPSG em acetona com $CoCl_2$ $2,84 \cdot 10^{-2}$ mol. dm^{-3} no mesmo solvente a 298,15 K.

Volume adicionado (cm^3)	H_{obs} (J)	H_{obs} (J)
90,0	0	0
90,48	0,386	0,386
91,21	0,636	1,022
91,91	0,639	1,661
92,61	0,714	2,380
93,31	0,666	3,041
94,12	0,595	3,636
95,01	0,789	4,430
96,22	0,760	5,190
97,71	0,899	6,090
99,22	0,630	6,720

Tabela 30 - Valores de volume adicionado (V), calor observado (H_{obs}) e somatória de calor observado (H_{obs}) da diluição de $CoCl_2$ $2,84 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ em acetona a 298,15 K na ausência de 3-AHPSG

Volume adicionado (cm^3)	H_{obs} (J)	H_{obs} (J)
90,0	0	0
91,48	0,687	0,687
93,01	0,661	1,348
94,51	0,705	2,053
96,02	0,620	2,680
97,53	0,705	3,380
99,04	0,750	4,130
100,5	0,620	4,750

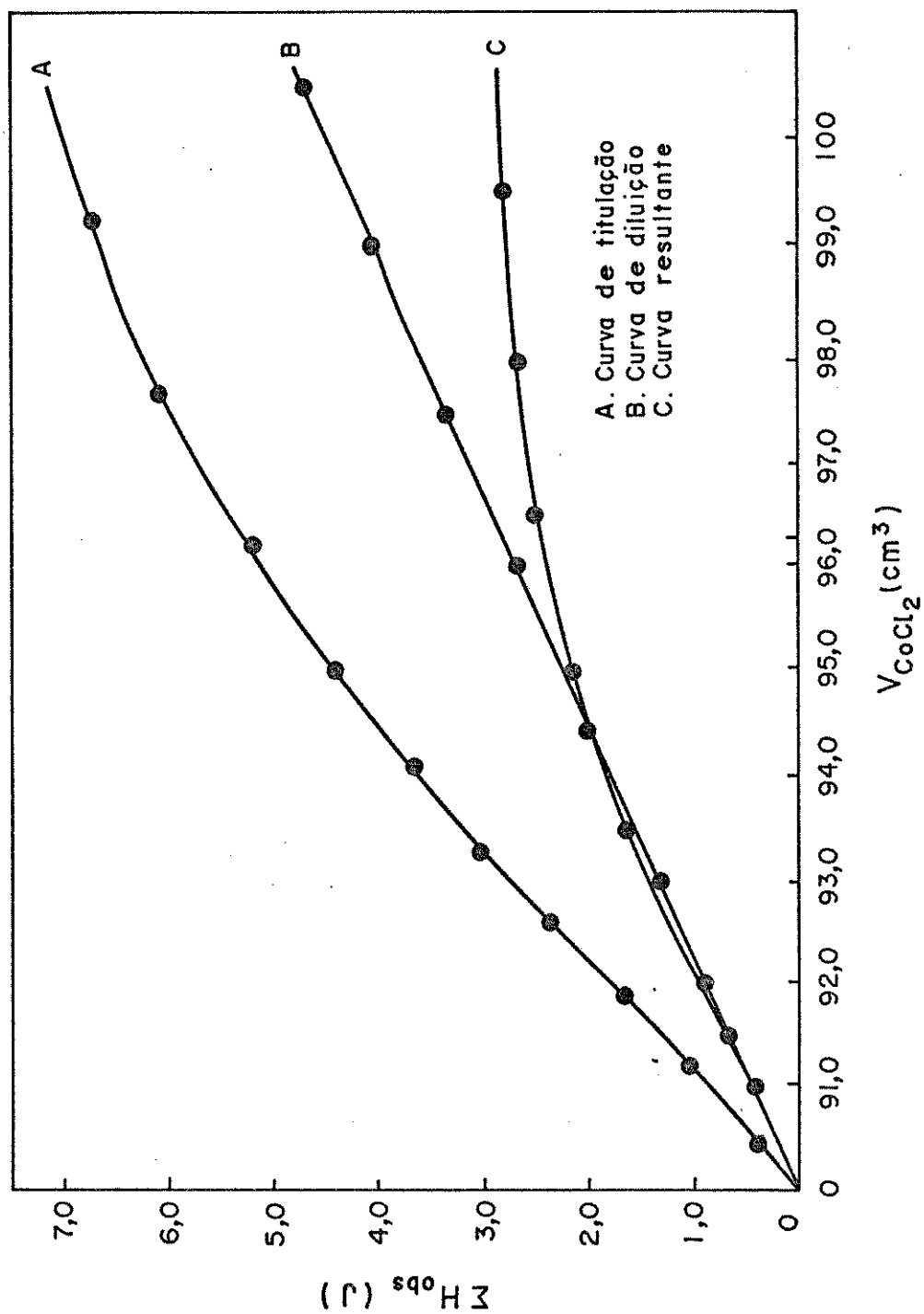


Figura 33 - Titulação Calorimétrica de 0,51013 g de 3-AHPG em acetona com $CoCl_2$ $2,84 \cdot 10^{-2}$ mol. dm^{-3} no mesmo solvente.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

01. Boudart, M., Chemtech, (1974)370.
02. Iler, R.K., "The Chemistry of Sílica", John Wiley & Sons, New York (1979).
03. Scott, R.P.,
Adv. Chromatogr., 20(1982)167.
04. Unger, K., Angew.Chem.Int.Ed., 11(1972)267.
05. Sing, K.S.W. and Madeley, J.D., J. Appl.Chem., 3(1953)549.
06. Lenher, V., J.Am.Chem.Soc., 43(1921)391.
07. Bartell, F.E. and Donahue, D.J., J.Phys.Chem., 56(1952)665.
08. Unger, K. and Sharf, B., J.Colloid Interface Sci., 55(1976) 377.
09. Adamson, A.W., "Physical Chemistry of Surfaces", John Wiley & Sons, New York, 3^a edição(1976).
10. Brunauer, S., Emmett, P. and Teller, E., J.Am.Chem.Soc., 60 (1938)309.
11. Lippens, B.C., Linsen, B.G. e de Boer, J.H., J.Catalysis, 3 (1964)32.
12. Ciola, R., "Fundamentos da Catálise", EDUSP, São Paulo, 1^a edição (1981).
13. Fripiat, J.J., Gastuche, M.C. and Brichard, R., J.Phys.Chem., 66(1962)805.
14. Fripiat, J.J. and Uytterhoeven, J., J.Phys.Chem., 66(1962) 800.

15. de Boer, J.H., "Adv. in Catal.", Academic Press, New York, (1957).
16. Boehm, H.P., Angew.Chem.Int.Edit., 5(1966)533.
17. Baiulescu, G.E. and Ilie, V.A., "Stationary Phases en Gas Chromatography", Pergamon Press, Oxford (1975).
18. Codogan, D.F. and Wawyer, D.T., Anal.Chem., 42(1970)190.
19. Unger, K.K., Becker, N. and Roumeliotis, P., J.Chromat., 125 (1976) 115.
20. Langer, L.R., J. Colloid Sci., 20(1965)231.
21. Fraissard, J.J., Solomon, I., Caillat, R., Elston, J. and Imelik, B., J.Chim.Phys., 60(1963)673.
22. Scott, R.P.W. and Traiman, S., J.Chromatogr., 169(1980)193.
23. Wren, J.J., Chromatogr. Rev., 3(1961)31.
24. Liverovskaya, N.V. and Koltsov, S.I., Russ.J.Phys.Chem.Engl. Transl., 39(1965)408.
25. Armistead, C.G. and Hockey, J.A., Trans.Faraday Soc., 63 (1967)2549.
26. Cutfield, S.K. and Tropp, J.M., Trans. Faraday Soc., 65(1969) 869.
27. Tropp, J.M., J.Phys.Chem., 66(1962)1086.
28. Armistead, C.G., Tyler, A.J., Hambleton, F.H., Mitchell, S.A. and Hockey, J.A., J.Phys.Chem., 73(1969)3947.
29. Hambleton, F.H., Hockey, J.A. and Taylor, J.A.G., Trans. Faraday Soc., 62(1966)801.
30. Davydov, V.Y., Kiselev, U.V. and Zhuravlev, L.T., Trans.

- Faraday Soc., 60(1964)2254.
31. Kondo, S., Tomoi, K. and Pak, C., Bull.Chem.Soc.Jpn., 52
(1970)2046.
 32. Bermudez, V.M., J.Phys.Chem., 75(1971)3249.
 33. Peri, J.B. and Hensley, Jr. A.L., J.Phys.Chem., 72(1968)2926.
 34. Tsutsumi, K., Emori, H. and Takahashi, H., Bull.Chem.Soc.
Jpn., 48(1975)2613.
 35. Iler, R.K., J. Chromatogr., 209(1981)341.
 36. Grushka, E. and Kikta, Jr. L.J., Anal.Chem., 49(1977)1004A.
 37. Van Roosmalen, A.J. and Mol. J.C., J.Phys.Chem., 82(1978)
2748.
 38. Rochester, C.H., Chem.Ind., (1981)175.
 39. Gilpin, R.K. and Burke, M.K., Anal.Chem., 45(1973) 1383.
 40. Azrak, R.G. and Angell, C.L., J.Phys.Chem., 77(1973)3048.
 41. Sindorf, D.W. and Maciel, G.E., J.Am.Chem.Soc., 105(1983)
3767.
 42. Colman, J.P., Belmonte, J.A. and Brauman, J.I., J.Am.Chem.
Soc., 105(1983)7288.
 43. Hercules, D.M., Cox, L.E., Onisik, S., Nichols, O. and
Carver J.C., Anal.Chem., 45(1973)1973.
 44. White, J.M. and Campbell, C.T., J.Chem.Educ., 57(1980)471.
 45. Elkington, P.K. and Curthoys, G., J.Colloid Interface Sci.,
28(1968)331.
 46. Tanamushi, B., "Adsorption From Solution", Academic Press,
(1983).

47. Kiselev, A.V., Disc.Faraday Soc., 52(1971)14.
48. Griffiths, D.M., Marshall, K. and Rochester, C.H., J.Chem. Soc. Faraday Trans. I, 70(1974)400.
49. Airoidi, C. and Santos, Jr. L.S., Termochim. Acta, 104(1986) 111.
50. Davis, K.M.C., Deuchar, J.A. and Ibbitson, D.A., J.Chem.Soc. Faraday Trans. I, 69(1973)1117.
51. Maatman, R., Geentsema, A., Venhage, H., Baus, G. and Du Mez, M., J.Phys.Chem., 72(1968) 92.
52. Yates, D.E., Levine, S. and Healy, T.W., J.Chem.Soc.Faraday Trans. I, 70(1974)1807.
53. Schindler, P.W., Fuerst, B., Dick, R. and Wolf, P.U., J. Colloid Interface Sci., 55(1976)469.
54. Shoniya, N.K., Staroverov, S.M., Nikitin, Yu.S. and Lisichlin, G.V., Russ.J.Phys. Engl.Transl., 58(1984)420.
55. Whitehurst, D.D., Chemtech, (1980)44.
56. Gonçalves, A.S., "Quimissorção na Interface Aminopiridinas Suportadas em Sílica Gel/Soluções Acetônicas e Etanólicas de NiCl_2 , CoCl_2 , CuCl_2 e ZnCl_2 e Alguns Estudos Envolvendo Complexos Suportados, Tese de Doutorado, Instituto de Química da UNICAMP, Campinas, SP(1985).
57. Bailey, D.C. and Langer, S.H., Chem.Rev., 81(1981)109.
58. Capka, M. and Hetflejš, J., Coll. Czech.Chem.Comm., 39(1974)154.
59. Hartley, F.R. and Vezey, P.N., Adv.Organomet.Chem., 15(1977) 189.

60. Brust, O.E., Sebéstian, I. and Haláz, I., J. Chromatogr., 83 (1973)15.
61. Sebéstian, I. and Haláz, I., Adv.Chromatogr., 14(1976)75.
62. Locke, D.C., Schermund, J.T. and Banner, B., Anal.Chem., 44 (1972)90.
63. Locke, D.C., J.Chromatogr.Sci., 11(1973)120.
64. Leyden, D.E. and Lutrell, G.H., Anal.Chem., 47(1975)1612.
65. Moreira, J.C. and Gushikem, Y., Anal.Chim.Acta., 176(1985) 263.
66. Watanabe, H., Goto, K., Taguchi, S., McLaren, J.W., Berman, S.S. and Russel, D.S., Anal.Chem., 53(1981)738.
67. Sturgeon, R.E., Berman, S.S., Wille, S.N. and Desaulniers, J. A.H., Anal. Chem., 53(1981)2337.
68. Leyden, D.E., Lutrell, G.H., Nonidez, W.K. and Werbo, D.B., Anal.Chem., 48(1981)67.
69. Tundo, P., Venturello, P. and Angeletti, E., J.Am.Chem.Soc., 104(1982)6547.
70. Moreira, W.C., "Propriedades de Troca Iônica do Cloreto de Piridínio Imobilizado sobre Sílica Gel", Tese de Mestrado, Instituto de Química, UNICAMP, Campinas-SP(1986).
71. Reyer, G.P., Chemtech.(1974)695.
72. Vieth, W.R. and Venkatasubramanian, K., Chemtech., (1974)47.
73. Sucling, C.J., Chem.Soc.Rev., 6(1977)215.
74. Arkles, B., Chemtech., (1977)766.
75. Murray, R.W., Accounts.Chem.Res., 13(1980)135.

76. Leight, G.J. and Picket, C.J., J.Chem.Soc.Dalton Trans., (1977)1797.
77. Britton, M.D., Angew.Chem.Int.Engl., 15(1976)346.
78. Rastogi, A.K., Chemtech., (1975)353.
79. Lowen, W.K. and Brose, E.C., J.Phys.Chem., 65(1961)16.
80. Abel, E.W., Pollard, F.W., Uden, P.C. and Nicless, G.D., J.Chromatogr., 22(1966)23.
81. Tanaka, K., Shinoda, S. and Saito, Y., Chem.Lett., (1982) 179.
82. Leyden, D.E., Steele, M.L., Jablonski, B.B. and Somoano, R. B., Anal.Chim.Acta., 100(1978)545.
83. Herzberg, W.J. and Erwin, W.R., J. Colloid Interface Sci., 33(1970)172.
84. Stober, W., Bauer, G. and Tomas, K., Ann.Chem., 604(1957)104.
85. Iler, R.K. and Pinkney, P.S., Ind.Eng.Chem., 39(1947)1379.
86. Deuel, H., Wartmann, J., Hutschneker, K., Schabinger, U. and Gudel, C., Helv.Chim.Acta., 119(1959)1160.
87. Hair, M.L. and Hertl, W., J.Phys.Chem., 77(1973)2070.
88. Bartholin, M., Grailhat, C.H., Guyot, A., Coudunier, G., Bandiera, J. and Naccache, C., J.Mol.Catal., 3(1977/78)17.
89. Wartman, J. and Deuel, H., Helv.Chim.Acta., 42(1959)1166.
90. Benkeser, R.A., Accounts Chem.Res., (1971)94.
91. Wommer, L.H., Pietrusza, E.W. and Whitmore, E.W., J.Am.Chem. Soc., 69(1947)188.
92. Allun, K.G., Hancock, R.O., Howell, I.V., McKenzie, S.,

- Ptkethly, R.C. and Robinson, P.J., J.Organometal.Chem., 87 (1975)203.
93. Burwell, R.L., Pearson, R.P., Haller, G.L., Tjock, P.B. and Chock, S.P., Inorg.Chem., 4(1965)1123.
94. Anderson, J.H., J.Catal., 26(1972)277.
95. Candlin, J.P. and Thomas, H., Adv.Chem.Ser., 132(1974)212.
96. Smith, G.W. and Jacobson, H.W., J.Phys.Chem., 60(1956)1008.
97. Vydra, F. and Marková, V., Inorg.Nucl.Chem., 26(1964)1319.
98. Vydra, F. and Marková, V., Coll.Czech.Chem.Comm., 30(1965)2382.
99. Haláz, I. and Seběstian, I., Angew.Chem.Int.Ed., 8(1969)453.
100. Pesek, J.J. and Graham, J.A., Anal.Chem., 49(1977)133.
101. Langer, B.L. and Sibley, G., Anal.Chem., 45(1973)740.
102. Langer, B.L., Gant, R. and Hartkopf, A., J.Chromatogr., 128 (1976)65.
103. Horvath, C., Melander, W. and Molnar, I., J.Chromatogr., 125 (1976)129.
104. Horvath, C., Melander, W. and Molnar, I., Anal.Chem., 49 (1977)142.
105. Moreira, J.C., "Adsorção de Haletos Metálicos em Sílica Funcionalizada com Grupos 3-Propilimidazol: Estudo do Sistema e Aplicação em Preconcentração de Metais", Tese de Doutorado, Instituto de Química da UNICAMP, Campinas-SP(1985).
106. Unger, K., Berg, K., Nyamah, O. and Lothe, Th., Colloid Polym.Sci., 252(1974)317.

107. Leyden, D.E. and Wegscheider, W., Anal.Chem., 53(1981)1059A.
108. Terada, K., Inoue, A., Inamura, J. and Kiba, T., Bull.Chem. Soc.Jpn., 50(1977)1060.
109. Deratani, A. and Sebille, B., Anal.Chem., 53(1981)1742.
110. Saito, K. and Suzuki, N., Anal.Chem., 52(1980)30.
111. Blount, C.W., Leyden, D.E., Thomas, T.L. and Guill, S.M., Anal.Chem., 45(1973)1045.
112. Terada, K., Hayakawa, H., Sawada, K. and Kiba, T., Talanta, 17(1970)955.
113. Terada, K. and Nakamura, K., Talanta, 28(1981)123.
114. Rony, P.R., J.Catal., 14(1969)142.
115. Rony, P.R. and Roth, J.F., J.Mol.Catal., 1(1975)13.
116. Parshall, G.W., J.Mol.Catal., 4(1978)243.
117. Czarova, M. and Capka, M., J.Mol.Catal., 11(1981)313.
118. Grubbs, R.H. and Kroll, L.C., J.Am.Chem.Soc., 93(1971)3062.
119. Michalska, Z.M., Capka, M., and Stoch, J., J.Mol.Catal., 11(1981)323.
120. Michalska, Z.M., J.Mol.Catal., 3(1977)125.
121. Capka, M., Svoboda, P., Cerhy, M. and Hetflejš, J., Tetrahedron Letters, (1971)4878 .
122. Bailey, D.C. and Langer, S.H., Chem.Rev., 81(1981)109.
123. Pierantozzi, R., McQuande, K.J., Gates, B.C., Wolf, M., Knoezinger, H. and Ruhmann, W., J.Am.Chem.Soc., 101(1979)5436.

124. Leal, O., Anderson, D.L., Bowman, R.G., Basolo, F. and Burwell, R.L., J.Am.Chem.Soc., 97(1975)5125.
125. Tanaka, K., Shinoda, S., Takai, N., Takahashi, H. and Saito, Y., Bull.Chem.Soc.Jpn., 53(1980)1242.
126. Airoidi, C., Gushikem, Y. and Espínola, J.G.P., Colloids and Surfaces, 17(1986)317.
127. Sindonf, D.W. and Maciel, G.E., J.Phys.Chem., 86(1982)5208.
128. Shinoda, S. and Saito, Y., Inorg.Chim.Acta., 63(1982)23.
129. Woo, S.I. and Hill, Jr. C.G., J.Mol.Catal., 15(1982)309.
130. Cindy, E., Crowell, M.A., Bayliss, R., Holland, K.B. and Jezorek, J.R., Anal.Chim.Acta., 129(1981)29.
131. Espínola, J.G.P., "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, Instituto de Química da UNICAMP, Campinas-SP - (1984).
132. Yatsimirskii, K.B., Filliporv., A.P. and Karpenko, G.A., DoKl.Phys.Chem., 251(1980)251.
133. Skopenko, V.V., Lishko, T.P., Sukha, T.A. and Trofimchuck, A.K., Soviet Prog.Chem., 46(1980)12.
134. Burggraf, L.W., Kendall, D.S., Leyden, D.E. and Pern, F.J., Anal.Chim.Acta., 129(1981)19.
135. Field, R.S., Leyden, D.E. and Murthy, R.S.S., Anal.Chim.Acta., 186(1986)123.
136. Hercules, D.M., Cox, L.E., Onisick, S., Nicholsand, G.D and Carver, J.C., Anal.Chem., 45(1973)1973.

137. Tancredo, A., Moreira, J.C., Gushikem, Y. and Nascimento, O.R., Colloids and Surfaces, 19(1986)41.
138. Golubev, V.B., Kudryavtsev, G.V., Lisichkin, G.V. and Mil'Chenko, D.V., Russ.J.Phys.Chem., 59(1985)1674.
139. Skopenko, V.V., Trofimchuk, A.K. and Zaitsev, V.N., Russ. J.Inorg.Chem., 27(1982)1458.
140. Assumpção, R.M. e Morita, T., Manual de Soluções, Reagentes e Solventes. Edit. Edgard Blucher Ltda (1968).
141. Vogel A.I., "Química Orgânica - Análise Orgânica Quantitativa", vol. 1. Traduzido por Costa, C.A.C., Santos, O.F. e Neves, C.E.M., Ao Livro Técnico S.A. e EDUSP, 3ª Ed. Rio de Janeiro (1971).
142. Bailar, J.C., Emaléus, R., Nyholm, R. and Trotam, A.F. - Dickenson, "Comprehensive Inorganic Chemistry", Pergamon Press, New York, Ed. Board (1973), vol. 3.
143. Allen, J.A. and Clark, A., J.Appl.Chem., 6 (1966) 327.
144. Hamilton, R.T. and Butler, J.A., J.Chem.Soc., (1932) 2283.
145. Ryan, J.W., Menzie, G.K. and Speir, J.L., J.Amer.Chem.Soc., 82 (1960) 3601.
146. Vogel, A.I., "A Teset Book of Quantitive Inorganic Analysis", Longmans, London, 3ª Ed. (1961).
147. Gonçalves, A.S., Comunicação Pessoal.
148. Gonçalves, A.S., "Síntese e Caracterização de Compostos de Adição de Zn(II), Cd(II) e Hg(II), com N-(2-piridil)-acetamida e Estudos Termodinâmicos dos Respectivos Haletos", Te se de Mestrado, IQ-UNICAMP, Campinas - SP (1976).

149. Kjeldhal, J., Z. Anal. Chem., 22 (1883) 366.
150. Tundo, P., Comunicação Pessoal.
151. Flaschka, H.A., "EDTA Titrations, An Introduction to Theory and Praticce" Pergamon Press, Oxford, 2º ed. (1967).
152. "Métodos Complexométricos de Valoracion Con Titriplex", E. Merck, Darmstadt, 3ª edição.
153. Schwarzenbach, G. and Flascka, H.A., "Complexiometric Titrations", tradução de H.M.N.H. Irving, Methuen \$ Co. Ltd., 2ª edição, London (1969).
154. Moreira, J.C. and Gushikem, Y., Anal.Chim.Acta., 176(1985) 263.
155. Santos, Jr.L.S. "Interações de Sítios Ácidos da Sílica Gel com Algumas Bases Orgânicas", Tese de Mestrado, IQ-UNICAMP Campinas - SP (1985).
156. Volpe, P.L.O., "Estudos Termodinâmico da Interação de Íons Lantanídeos (III) e Ânion Cloreto em N,N-dimetilacetamida" Tese de Doutorado, IQ-UNICAMP, Campinas - SP (1978).
157. Silva, M.L.C.P., "Termoquímica de Adutos de Ligantes Heterocíclicos com Cloreto de Zinco, Cádmió e Mercúrio", Tese de Doutorado, IQ-UNICAMP, Campinas - SP (1985).
158. Grenthe, I. Ots, H. and Ginstrup, O., Acta. Chem. Scand., 24 (1970) 1067.
159. International Union of Pure Applied Chemistry (IUPAC), Comission of Physico-Chemical Measurements and Standards Sub-Comission on Calibration and Test Material. Henrington, E.P.G., Pure Appl. Chem., 40(1974) 392.

160. Manual do Sistema Calorimétrico LKB-8700, LKB Produkter A. B. Bromma, Suécia.
161. Gunn, S.R., J. Chem. Thermodynamics, 3(1971) 19.
162. Wadsö, I., Science Tools, The LKB Instruments Journal, 13 (1966) 33.
163. Wendlant, W.W.M., Thermal Methods of Analysis, John Wiley & Sons, New York, 2ª edição, Cap. II (1974).
164. Fritz, J.S. and King, J.N., Anal.Chem., 48 (1976) 570.
165. Bellamy, L.J., The Infrared Spectra of Complex Molecules, John Wiley & Sons, New York, (1966).
166. Richards, R.E. and Thompson, H.W., J.Chem.Soc., 124 (1949).
167. Dyer, J.R., "Aplicações da Espectroscopia de Absorção aos Compostos Orgânicos", Tradução de A.G. Albanese, Ed. Edgard Blucher Ltda, São Paulo (1977).
168. Dyer, J. and Lee, J., Spectrochim. Acta., 26A (1970) 1045.
169. Silvestein, R.M., Bassler, C.G. and Morrill, T.C., "Spectrometric Identification of Organic Compounds", John Wiley & Sons, New York, 3a. Edição (1974).
170. Allinger, N.L., Cava, M.P., Jongh, Don C., Johnson, C.R., Leber, N.A. and Stevens, C.L., "Organic Chemistry", Worth Publishers Inc., New York (1976).
171. Tundo, P. and Venturello, P., J.Am.Chem.Soc., 103(1981) 856.
172. Burwell, Jr. R.L. and Leal, O., J.Chem.Soc.Chem.Comm., (1974) 342.
173. Grubbs, R.H., Chemtech, (1977) 512.

174. Haller, I., J. Am. Chem. Soc., 100 (1978) 8050.
175. Basolo, F., Hoffman, B.M. and Ibers, J.A., Acc. Chem. Res., 8 (1975) 384.
176. Skopenko, V.V., Lishko, T.P. Sukhan, T.A., Trofimchuk, A.K. and Trachesvskii, V.V., Russ. J. Inorg. Chem., 26(9) (1981) 1331.
177. Kolutuska, T.P., Beilakova, L.A. and Tertykh, V.A., Soviet Prog. Chem., 51(5) (1985) 22.
178. Skopenko, V.V., Zaitsev, V.N. and Trofimchuk, A.K., Soviet Prog. Chem., 51(1) (1985) 1.
179. Kitahara, S., Takada, K., Sakata, T. and Muraishi, H., J. Colloid Interface Sci., 84 (1981) 519.
180. Kitahara, S., Bull. Chem. Soc. Jpn., 49 (1976) 3389.
181. Sorrel, J.B. and Rowan, Jr. R., Anal. Chem., 42 (1970) 1712.
182. Rowan, Jr. R. and Sorrell, J.B., Anal. Chem., 42(1970) 1716.
183. Unger, K.K., "Poros Sílica", Elsevier, New York (1979).
184. Fulcher, C., Crowell, M.A., Bayliss, R., Holland, B.K. and Jesorek, R.J., Anal. Chim. Acta., 129 (1981) 29.
185. Rochester, C.H., Chem. Ind., 175 (1981).
186. Cross, S.N.W. and Rochester, C.H., J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, 75 (1979) 2865.
187. Marshall, K. and Rochester, C.H. J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, 71 (1975) 2487.
188. Griffiths, D.M., Marshall, K. and Rochester C.H., J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, 70(1974) 400.

189. Mashima, M., Bull. Chem. Soc. Jpn., 35 (1962) 1882.
190. Ahmed, A.D. and Chaudhuri, N.R., J. Inorg. Nucl. Chem., 33 (1971) 189.
191. da Silva, M.A.A., "Síntese e Imobilização de Complexos de Co(II) com Grupos 3-Propirilpimidazol Ancorados em(SiO₂)". Tese de Mestrado, IQ-UNICAMP, Campinas - (1984).
192. Clark, A., "The Chemisorptive Bond-Basic Concepts" - Academic Press, Nova York (1974).
193. Greg, S.J. and Sing, K.S.W., "Adsorption Surface and Porosity", Academic Press, New York, (1967).
194. Young, D.M. and Crowell, A.D., "Physical Adsorption of Gases", Butterworths, London, (1962).
195. Langmuir, I., J. Am. Chem. Soc., 40 (1918) 1361.
196. Anderson, R.B., J. Am. Chem. Soc., 68 (1946) 686.
197. Isirikgan, A.A. and Kiselev, A.V., J. Phy. Chem., 66(1962) 205.
198. Jorgenson, B. and Straumanis, M.E., "A Short Textbook of Colloid Chemistry", The Memillan Company, New York, 2a. Ed. (1962).
199. Fowler, R.H. and Guggenheim, E.A., "Statistical Thermodynamics", Cambridge University Press, Cabridg (1952).
200. Everett, D.H., "Symposium on Adsorption from Solutions", Ed. R.H. Otterwiel, C.H. Rochester e A.L. Smith, Academic Press, London, 1 (1981).
201. Everett, D.H. and Podoll, R.T. J. Colloid Interface Sci., 82 (1981) 14.
202. Brown, C.E. and Everett, D.H., "Colloids Science", Ed. D.H. Everett, Specialist Periodical Reports, the Chemical Society,

- London, Vol. 2, Capítulo 2 (1975).
203. Everett, D.H. and Podoll, R.T., "Colloid Science", Ed. D.H. Everett, Specialist Periodical Reports, The Chemical Society, London, Vol. 3, Capítulo 3 (1978).
204. Everett, D.H., Trans. Faraday Soc., 46 (1950) 453.
205. Everett, D.H., Trans. Faraday Soc., 60 (1964) 1803.
206. Everett, D.H., Trans. Faraday Soc., 61 (1965) 2478.
207. James, R.O. and Healy, T.H., J. Colloid Interface Sci., 40 (1972) 2.
208. Hiemens, P.C., "Principles of Colloid and Surface Chemistry", Marcel Dekker, New York, 2 Ed. 1977.
209. Alcântara, E.F.C. e Airoidi, C. 6º Encontro Regional de Química, São Carlos (SP), 37(1985).
210. Airoidi, C. e Alcântara, E.F.C., 38a. Reunial Anual da SBPC, Curitiba (PR), 496 (1986).
211. Programação: "Instrumento de Eficiência Pessoal", Texas Instrumento - TI-55-II.
212. Stanton, J. and Waatman, R.W., J. Colloid Sci., 18 (1963) 878.
213. Jensen, W.B., "The Lewis Acid-Base Concepts - An Overview", John Wiley & Sons, New York (1980).
214. Irving, H. and Williams, R.J.P., J. Chem. Soc., (1953) 3192.
215. Christensen, J.J., Ruckman, J., Eatough, D.J., and Izatt, R.M., Termochim. Acta., 3 (1972) 203.
216. Eatough, D.J., Chistensen, J.J. and Izatt, R.M., Termochim. Acta., 3 (1972) 219.

217. Airoidi, C., Volpe, P.L.O. and Lira, J.M.M., Polyhedron, 2 (1983) 1125.
218. Eatough, D.J., Salim, S., Izatt, R.M., Chistensen, J.J., Anal.Chem., 46 (1974) 126.
219. Chistensen, J.J., Izatt, R.M., Hansen, L.D. and Partridge, J.A., J.Phys.Chem., 70 (1966) 2003.
220. Chistensen, J.J., Wrathal, D.P. and Izatt, R.M., Anal.Chem., 40 (1968) 175.
221. Izatt, R.M., Rytting, J.H., Hansen, L.D. and Chistensen, J., J.Am.Chem.Soc., 88 (1966) 2641.
222. Paoletti, P., Vacca, A. and Arenare, D., J.Phys.Chem., 70 (1966) 193.
223. Izatt, R.M., Eatough, D., Chistensen, J.J. and Snow, R.L., J. Phys.Chem., 72 (1968) 1203.
224. Izatt, R.M., Eatough, D. and Christensen, J.J., J.Phys.Chem., 72 (1968) 2720.
225. Groszek, A.J., Proc.R.Soc., London, Ser. A, 314 (1970) 473.
226. Jednacak-Biscan, J. and Pravdic, V., J. Colloid Interface Sci., 75 (1980) 322.
227. Jednacak-Biscan, J. and Pravdic, V.; Termochim. Acta., 53 (1982) 203.
228. Machkhoshivili, R.I., Mitaishvili, G. Sh. and Pirtsklalava, N.I., Russ.J.Inorg.Chem., 27(2) (1978) 227.
229. Machkhoshivili, R.I., Metreveli, D.P., Mitaishvili, G.Sh. and Shchelokov, R.N., Russ.J.Inorg.Chem., 29(8) (1984) 1154.

230. Machkoshivili, R.I., Metreveli, D.P., Mitaishvili, G.Sh. and Shchelov, R.N., Russ. J. Inorg. Chem., 30(3) (1985) 381.
231. Cotton, F.A. and Wilkinson, G., "Advanced Inorganic Chemistry", Interscience, New York, 3a. Ed. (1976).
232. Antipova, I.I. - Karataeva and Vainshtein, E.E., Russ.J.Inorg. English Transl., 6 (1961) 569.
233. Ballhausen, C.J., "Ligant Field Theory", McGraw-Hill Boosk, Co., Inc., New York (1962).
234. Holm, R.H., Everett, Jr. G.W. and Chakravorty, Prog. Inorg. Chem., 7 (1966) 83.
235. Downing, R.S. and Urbach, F.L., J.Am.Chem.Soc., 91(22) (1969) 5977.
236. Faye, G.H., Canadian J.Chem., 44 (1966) 1643.
237. Zaitsev, V.N., Skopenko, V.V. and Trofimchuk, A.K., Russ. J. Inorg. Chem., 29(5) (1984) 700.
238. Lever, A.B.P., "Inorganic Eletronic Spectroscopy", Elsevier, Amsterdam (1968).
239. Ralph, H. Lee, Griswold, E. and Kleimberg, J., J.Inorg.Chem., 3 (1964) 1278.
240. Cotton, F.A., Goodgame, D.M.L. and Goodgame, M., J.Am.Chem. Soc., 83 (1961) 4690.
241. Carlin, R.L. and Holt, Jr. S.L., Inorg.Chem., 1 (1962) 329.
242. Goodgame, M., Goodgame, D.M.L. and Cotton, F.A., Inorg.Chem., 1 (1962) 239.
243. Gill, N.S. and Nyholm, R.S., J.Inorg.Nucl.Chem., 18(1961) 88.
244. Rebenstorf, B., Acta. Chem.Scand.A, 31 (1977) 208.
245. Anderson, Jr. J.H., J. Catal., 28 (1973) 76.