

Este exemplar
corresponde a redação final
da tese defendida por
Margarida Satie Yamamoto e aprovada
pela comissão julgadora
Campinas, 24 de novembro de 1989

[Handwritten signature]

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

ADSORÇÃO DE ÂNIONS COMPLEXOS SOBRE A
SUPERFÍCIE DA SÍLICA QUIMICAMENTE MODIFICADA
COM O ÍON PIRIDÍNIO

Tese de Doutorado

Margarida Satie Yamamoto

Orientador: Yoshitaka Gushikem

Campinas
1989



Em especial agradeço

Ao Prof. Dr. Yoshitaka Gushikem pela compreensão, amizade, atenção, dedicação e disponibilidade demonstrada na orientação do presente trabalho.

Aos meus pais e irmãos, pela amizade, incentivo e carinho.

AGRADECIMENTOS

Para a elaboração deste trabalho pude contar com o apoio inestimável de muitas pessoas que de uma forma ou de outra, se envolveram em minhas preocupações.

À Diretoria do Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas, pelas facilidades concedidas.

Pelo apoio financeiro recebido eu agradeço à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) e à Coordenação de Aperfeiçoamento Pessoal de Nível Superior (CAPES).

A todos os amigos, bolsistas, professores e funcionários do Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas, que contribuíram direta e indiretamente para a realização deste trabalho.

Aos amigos: Elza, Lauro, Sílvia, Gunther, Wania, Edilson, Elisabeth, Rita, Júnior, Severino, Aluísio, Edésio, Geraldo, Evanise, Silvana, Edemir, Carlos, pela amizade constante e pela alegre convivência.

À Creusa e aos colegas da Universidade Estadual de Maringá, pelo apoio na fase final desta tese.

À Neuza, pela dedicada ajuda técnica e amizade.

Agradeço à Valda e à Sílvia pelo paciente trabalho de datilografar os manuscritos e à Eliane pelos desenhos.

RESUMO

A sílica gel com uma área específica de $243 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ foi funcionalizada com íons piridínio resultando no material $\equiv \text{Si}(\text{CH}_2)_3 \text{N}^+ \text{C}_5\text{H}_5 \text{Cl}^-$ com uma capacidade de troca iônica de 0,31 e 0,47 $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$. A adsorção de íons metálicos na forma de ânions complexos MCl_n^{z-n} ($n > z$; $\text{M} = \text{Ni(II)}, \text{Cu(II)}, \text{Zn(II)}, \text{Cd(II)} \text{ e } \text{Hg(II)}$) de uma solução aquosa foi estudada em presença de eletrólitos YCl ($\text{Y} = \text{H}^+, \text{Li}^+ \text{ e } \text{K}^+$).

O coeficiente de distribuição, D , depende do eletrólito empregado, e em alguns casos houve uma diminuição no processo de adsorção do íon metálico devido à formação de um par iônico do tipo $\text{Y}_m \text{MCl}_n^{z+m-n}$ ($m \leq |z-n|$) em solução. Os valores limites de D para concentrações elevadas de YCl mostraram, na ordem crescente de afinidade do metal pela matriz organofuncionalizada, os seguintes resultados: a) em HCl : $\text{Cu} < \text{Zn} < \text{Cd} < \text{Ni} < \text{Hg}$; b) em LiCl : $\text{Hg} < \text{Cd} < \text{Zn} < \text{Cu} < \text{Ni}$; c) em KCl : $\text{Cu} < \text{Zn} < \text{Cd} < \text{Ni} < \text{Hg}$.

Foi feito também um estudo de adsorção em meio etanólico ($\text{M} = \text{Cu(II)}, \text{Zn(II)}, \text{Cd(II)}, \text{Co(II)}, \text{Ni(II)} \text{ e } \text{Hg(II)}$) e em meio acetônico ($\text{M} = \text{Cu(II)} \text{ e } \text{Co(II)}$). A adsorção do íon metálico em solução não-aquosa na forma de ânion complexo MCl_n^{z-n} foi muito mais alta em solução acetônica do que em solução etanólica. Pelos estudos espectroscópicos, observou-se que a espécie adsorvida pelo Co(II) é o complexo tetraédrico CoCl_4^{2-} em ambos os solventes, enquanto que para Cu(II) , a espécie adsorvida é o CuCl_4^{2-} em solução etanólica e o complexo dimérico $\text{Cu}_2\text{Cl}_6^{2-}$ em solução acetônica.

Observou-se também que o material pode perfeitamente ser empregado em processo de pré-concentração de íons metálicos presentes em uma solução concentrada de HCl . Em solução etanólica estes metais são seletivamente eluídos da coluna por uma mistura

binária de $C_2H_5OH-H_2O$. A composição da mistura de eluição,

$X_{H_2O} = 0,5$, a ordem observada é: Co-Cd (96%) > Cu-Zn (30%) > Hg.

Todos os metais, com exceção de Hg, podem ser quantitativamente eluídos da coluna com água pura, enquanto que o Hg é totalmente recuperado, usando-se como eluente uma solução aquosa de $HNO_3-0,1$ M.

ABSTRACT

Silica gel having a specific surface area of $243 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ was organofunctionalized with piridinium ion giving a material, $\equiv\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{N}^+\text{C}_5\text{H}_6\text{Cl}^-$, having an exchange capacity of 0.31 and 0.47 $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$. The adsorption of metal ions as anionic complexes MCl_n^{z-n} ($n > z$; $\text{M} = \text{Ni(II)}, \text{Cu(II)}, \text{Zn(II)}, \text{Cd(II)}$ and Hg(II)) from aqueous solution, in presence of electrolytes YCl ($\text{Y} = \text{H}^+, \text{Li}^+$ and K^+), was studied.

The distribution coefficient, D , is affected by the electrolyte used and for some metals, there was a decrease in the adsorption due to the ion pairing in solution, with formation of $\text{Y}_m\text{MCl}_n^{z+m-n}$ ($m \leq |z-n|$) species. The limiting values of D at higher concentrations of YCl have shown that the increasing affinity order of the metal ions by the solid phase was: a) from HCl solution: $\text{Cu} < \text{Zn} < \text{Cd} < \text{Ni} < \text{Hg}$; b) from LiCl solution: $\text{Hg} < \text{Cd} < \text{Zn} < \text{Cu} < \text{Ni}$; c) from KCl solution: $\text{Cu} < \text{Zn} < \text{Cd} < \text{Ni} < \text{Hg}$.

The adsorption isotherms were also studied in ethanol solution (for $\text{Ni(II)}, \text{Cu(II)}, \text{Zn(II)}, \text{Cd(II)}$ and Hg(II)) and in acetone solution (for Cu(II) and Co(II)). The adsorption of metal ion from these solvents as anionic complexes MCl_n^{z-n} was much higher from acetone than ethanol solution. It was observed from spectroscopy studies that CoCl_4^{2-} tetrahedral complex was adsorbed on the surface from both solvents while for Cu(II) ion, CuCl_4^{2-} was the species at the surface when adsorbed from ethanol solution and $\text{Cu}_2\text{Cl}_6^{2-}$ when adsorbed from acetone solution.

This material can readily be used in preconcentration of metal ions in HCl solutions.

Adsorbed metal ions could be selectively eluted from

a column packed with this material using a binary mixture of $C_2H_5OH-H_2O$. Using mixture having the composition $X_{H_2O} = 0.5$, the observed elution order was: Co-Cd (96%) > Cu-Zn(30%) > Hg.

Excepting Hg, all metals were quantitatively eluted from the column using pure water while in case of Hg it was totally recovered using an aqueous 0.1 M HNO_3 solution.

ÍNDICE

	pag.
I. INTRODUÇÃO	1
I.1. Aplicações da Sílica Gel Modificada	3
I.2. Considerações sobre os Processos de Adsorção em Solução	6
I.3. Métodos Usados na Caracterização da Sílica Funcionalizada	8
I.4. Outros Métodos	9
II. OBJETIVOS	10
III. PARTE EXPERIMENTAL	12
III.1. Solventes e Reagentes Utilizados	12
III.2. Ativação da Sílica-Gel	13
III.3. Preparação da Sílica Gel Funcionalizada - Método I	14
III.3.1. Preparação do 3-cloropropil-sílica gel (II) ...	14
III.3.2. Preparação do cloreto de piridínio imobilizado.	15
III.4. Preparação da Sílica Gel Funcionalizada - Método II	16
III.5. Caracterização da Sílica Gel Funcionalizada	17
III.5.1. Análise do Cl^- ionizado	17
III.5.2. Espectro infravermelho	17
III.6. Isotermas de Adsorção dos Íons Metálicos pela Sílica Funcionalizada	18
III.6.1. Solução aquosa	20
III.6.2. Solventes não-aquosos	20
III.6.2.a. Solução de etanol	20
III.6.2.b. Solução de etanol e LiCl	20

III.6.2.c. Solução de acetona	21
III.6.3. Adsorção a partir de uma mistura binária	
$C_2H_5OH-H_2O$	21
III.7. Adsorção de Íons Metálicos por Outros Sítios	21
III.8. Pré-Concentração dos Íons Metálicos na Coluna	
Empacotada com SiL^+Cl^-	22
III.8.1. Solução aquosa	22
III.8.2. Solução etanólica	23
III.9. Eluição Seletiva dos Íons Metálicos com uma	
Mistura Binária de $C_2H_5OH-H_2O$	23
III.10. Regeneração da Sílica Gel Funcionalizada	23
III.11. Espectro Eletrônico na Região do Ultra-Violeta	
e Visível	24
III.12. Análise Termogravimétrica (ATG)	25
III.13. Análise dos Metais	25
III.13.1. Análise do Ni(II) e Cu(II)	25
III.13.2. Zn(II) e Cd(II)	26
III.13.3. Co(II)	26
III.13.4. Hg(II)	26
IV. RESULTADOS E DISCUSSÕES	27
IV.1. Características do Material	27
IV.2. Isotermas de Adsorção	32
IV.2.1. Adsorção de íons metálicos em solução aquosa ...	34
IV.2.1.a. Em solução de HCl	34
IV.2.1.b. Em solução de KCl	42
IV.2.1.c. Em solução de LiCl	42
IV.3. Efeito do Cátion do Eletrólito na Adsorção	54
IV.4. Adsorção de Ânions Complexos em Meio Etanólico ...	60

IV.5. Adsorção de MCl_2 sobre a Superfície do SiL^+Cl^- em Solução Etanólica na Presença de $LiCl$	69
IV.6. Adsorção de $CuCl_2$ e $CoCl_2$ sobre a Superfície do SiL^+Cl^- em Solução Acetônica	77
IV.7. Invasão da Superfície pelo Íon Metálico	81
IV.8. Isotermas de Adsorção do MCl_2 em uma Mistura Binária Etanol-Água	87
IV.9. Pré-Concentração dos Íons Metálicos (MCL_2) na Coluna Empacotada com SiL^+Cl^-	94
IV.9.1. Solução aquosa	94
IV.9.2. Solução etanólica	94
IV.10. Espectro de Absorção Eletrônica na Região do Ultra-Violeta e Visível	105
V. CONCLUSÕES	110
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	114

I. INTRODUÇÃO

Muitos métodos têm sido empregados para imobilizar reagentes sobre matrizes sólidas, principalmente para fins analíticos. Dentre os suportes sólidos, os mais empregados têm sido a espuma de poliuretana, utilizada como adsorvente e em separações (1,2); papéis de filtro impregnados com resinas trocadoras (3) e também resinas quelantes usadas para extração quantitativa de íons e de elementos traços (4).

O interesse existente atualmente, em se obter sílica gel quimicamente modificada com grupos organofuncionais, está principalmente relacionado com a excepcional resistência mecânica e química apresentada pela mesma em comparação com seus congêneres orgânicos (5), muito mais limitados nestes dois aspectos.

Devido à seletividade apresentada com relação a diversos íons, a sílica gel organofuncionalizada tem se mostrado extremamente conveniente no estudo de processos de adsorção, principalmente no que diz respeito às suas aplicações como adsorvente de íons metálicos de soluções não-aquosas de preferência em meio etanólico e acetônico (6-11), pré-concentração e separação de metais (9,12-26), utilização em colunas de cromatografia de alta resolução (27-36), em processos catalíticos (37-41) e na imobilização de enzimas e proteínas (42-46).

Especial atenção tem sido dada à sílica gel organofuncionalizada com o íon piridínio, o qual foi relatado primeiramente por Tundo e colaboradores (47). Este material mostrou ser quimicamente muito estável e, devido à sua rigidez, demonstrou ser também muito seletivo em processos de troca iônica com diversos ânions inorgânicos (47-49).

No entanto, os materiais organofuncionalizados não têm sido muito utilizados para fins de troca iônica (47-49,50-52), sendo que o íon piridínio ($-\overset{+}{\text{N}}\text{C}_5\text{H}_5\text{Cl}^-$), como grupo organofuncional, foi um dos poucos estudados para esta finalidade.

I.1. Aplicações de Sílica-gel Modificada

Dentre as várias aplicações citadas anteriormente, tem sido dada especial atenção à utilização do material modificado em cromatografia e em pré-concentração de íons metálicos.

Um dos primeiros trabalhos referentes aos estudos da preparação e aplicação das sílicas funcionalizadas em cromatografia, foram feitos por Helász e Sebéstian (53). As fases mais utilizadas em cromatografia líquida têm sido aminas $[(CH_2)_nNH_2]$, nitrilas $[-(CH_2)_nCN]$, fenila $[-(CH_2)_nC_6H_5]$, octadecila $[-(CH_2)_{17}CH_3]$, além de vários grupos trocadores de íons (54).

Em cromatografia gasosa, as fases ligadas mais comumente usadas têm sido as resinas polietilenoglicólicas, os grupos alquilas e organossilanopoliméricos (54). Os estudos feitos nesta área por Pesek e Graham (55), mostraram que solutos não-polares interagem com o alcano ligado à superfície por um mecanismo de adsorção, proporcionando sua retenção na coluna.

Recentemente, a sílica gel funcionalizada tem sido utilizada na retenção de íons metálicos, por complexação dos mesmos com grupos coordenantes ancorados ao suporte (9), assim como por troca iônica (49). As resinas de troca iônica comumente usadas são compostas de sais quaternários de aminas (47) ou grupos sulfônicos (56).

Os materiais funcionalizados têm sido aplicados em pré-concentração de íons metálicos, a partir de soluções nas quais as concentrações de íons metálicos apresentam-se muito reduzidas até mesmo a nível de traços. São numerosos os trabalhos dessa natureza encontrados na literatura, envolvendo matrizes de sílica gel funcionalizada com diferentes grupos ligantes ou empregando-se resinas

quelantes (57-61), sendo que a maioria desses trabalhos se referem à extração de íons metálicos em meio aquoso, como por exemplo em amostras de águas naturais (62-65).

Em 1974, Sugaware e colab. (66) imobilizaram 8-hidroxi-quinolina em vidro poroso via reação de sililação, e empregaram o material na extração dos íons Ni(II), Co(II), Fe(III), Cu(II), Zr(IV), Ti(IV), U(VI) e Al(III) em solução aquosa, em diferentes intervalos de pH e sob ação de agentes complexantes e NaCl. As extrações de íons metálicos foram estudadas utilizando-se baterias de frascos com agitação, contendo soluções de íons metálicos com o material adsorvente, e o método de coluna.

Leyden e Lutrell (23) em 1975, imobilizaram via sililação, aminas primárias e secundárias, diaminas e ditiocarbamatos em sílica gel, os quais foram utilizados na extração dos íons metálicos Zn(II), Cu(II), Hg(II), Ni(II), Pb(II), Eu(II) e Mn(II). Os metais adsorvidos em sílica foram eluídos com HCl 4 M, e determinados através de titulação das soluções obtidas com EDTA.

Em 1978, Leyden e colab. (67) imobilizaram etilenodiamina em sílica gel e utilizaram o material em pré-concentração dos ânions molibdato e tungstato.

Sturgeon e colab. (24) em 1981, imobilizaram sílica gel com 8-hidroxiquinolina e utilizaram em pré-concentração dos íons metálicos Cd(II), Pb(II), Zn(II), Cu(II), Fe(III), Mn(II), Ni(II) e Co(II) em amostras de água do mar, empregando-se o método de coluna e eluindo com misturas de HCl 2,0 N e HNO₃ 0,1 N.

Ainda nesse ano, Watanabe e colab. (63), publicaram um trabalho análogo, sobre a pré-concentração desses íons metálicos em amostras de água do mar, complexando primeiramente os íons metálicos, seguindo-se suas adsorções na sílica modificada química-

mente com grupos C_{18} . Empregaram também o método da coluna, fazendo-se a eluição dos referidos íons metálicos em solução de HCl 10M.

Em 1983, Nakajima e colaboradores (68), publicaram um trabalho sobre grupos poliéteres macrocíclicos ("Crown ethers") imobilizados em sílica gel. Esses grupos formam complexos estáveis com vários cátions metálicos, e foram utilizados na separação de haletos de metais alcalinos e alcalinos terrosos.

Terada e colab. em 1984 (69), imobilizaram o 2-mercapto-N-2-naftilacetamida (tioanalida) em sílica gel e usaram o material em pré-concentração de arsênio e paládio em soluções aquosas.

Em 1985, Stthiavaiyakit e Kettrup (70) imobilizaram sobre a sílica o 5-metileno-2-(2'tiazolilazo)-anisol, e aplicaram em pré-concentração seletiva de paládio.

Matsui e colab. (71) empregaram vidro poroso imobilizado com tioanalida em pré-concentração de antimônio(III). Ainda em 1987, Howard e colab. (15) utilizaram a sílica gel modificada com grupo mercapto, em pré-concentração seletiva de arsenito.

A imobilização de 2-[2-(triétoxisilil)etil]tio]anilina foi feita por Seshadri e Haupt (72) em 1988, que a aplicaram na separação e pré-concentração de Pd(II). Ainda, nesse ano, Hool e Niemam (73) imobilizaram Luminol reagente quimiluminescente, e empregaram na determinação de peróxido de hidrogênio.

I.2. Considerações sobre os Processos de Adsorção em Solução

Serão feitos aqui alguns comentários sobre processos de adsorção em solução.

Geralmente os parâmetros de adsorção são expressos como:

- teor de soluto adsorvido por unidade de massa do adsorvente (N_f);
- concentração do soluto na solução após o equilíbrio (C);
- coeficiente de distribuição (D), obtido da razão N_f/C .

A adsorção pode ser caracterizada pelas funções de N_f e D com a temperatura, N_f e D com a concentração (C).

Os gráficos que descrevem essas funções, a uma dada temperatura, são denominados de isotermas. As análises das isotermas fornecem importantes informações quando se estuda os processos de adsorção. Por exemplo, na Figura 1 é apresentada a isoterma de N_f em função de C .

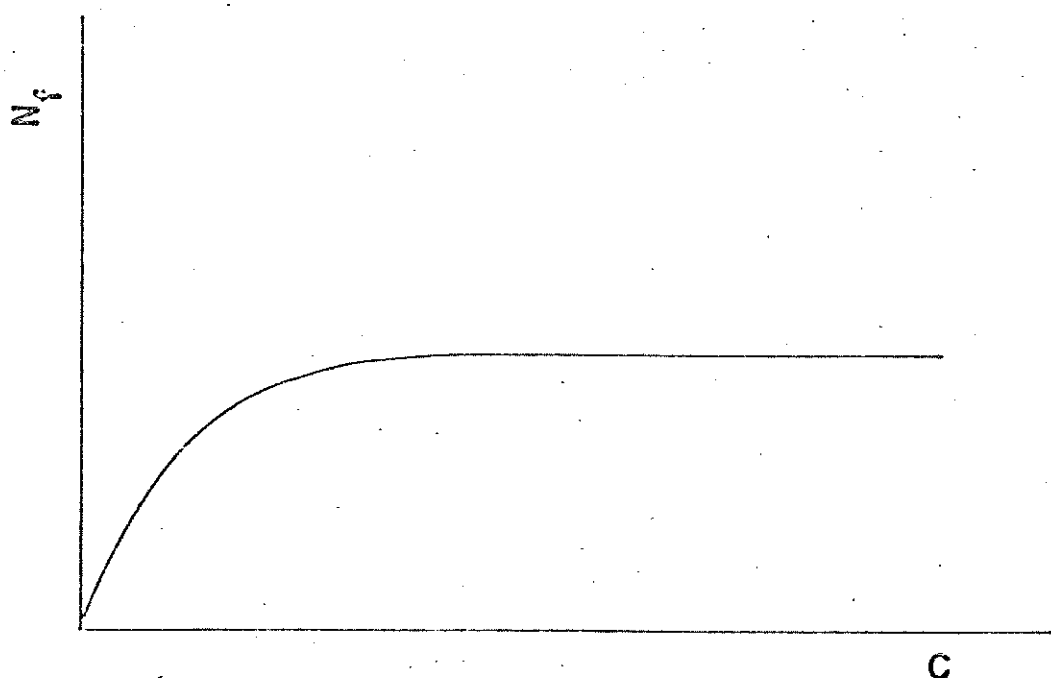


Figura 1. Isoterma de adsorção

Na região de baixa concentração é observado que a adsorção é praticamente proporcional às concentrações de equilíbrio. Em concentrações elevadas os valores de N_f tendem a uma constante, da qual se determina a quantidade máxima de adsorção ($N_f^{\text{máx}}$) de soluto na superfície do material adsorvente. Alguns trabalhos, dentro desta linha de pesquisa, determinam este valor pela equação de Langmuir.

I.3. Métodos usados na Caracterização da Sílica Funcionalizada

Os métodos usados na determinação de características geométricas da sílica gel pura são indicados através de parâmetros como: tamanho de partículas, diâmetro médio dos poros, volume específico dos poros e área da superfície total. Essas propriedades são alteradas quando a sílica é submetida a um tratamento químico, que proporciona a modificação de sua superfície. Durante o tratamento químico, a sílica é aquecida geralmente por tempo determinado e os reagentes atuam, principalmente, sobre os grupos silanóis que, modificados quimicamente, viabilizam a introdução de grupos organofuncionais. Portanto, a extensão dessas modificações pode ser estudada através da determinação das propriedades geométricas da sílica funcionalizada comparadas, evidentemente, com as da sílica pura (75-77).

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

A espectroscopia eletrônica tem sido usada por alguns pesquisadores, para elucidação de estruturas de complexos suportados em sílica (10,76-78).

I.4. Outros Métodos

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

- Ressonância Paramagnética Eletrônica, RPE (79-82)
- Espectroscopia Fotoacústica (83-86)
- Ressonância Magnética Nuclear, RMN (87-89)
- Espectroscopia Raman (90)
- ESCA (Eletron Spectroscopy for Chemical Analysis) (91,92)
- Micrografias Eletrônicas (93,94)
- Métodos Cromatográficos (54,95)

II. OBJETIVOS

Nos últimos anos, um grande número de pesquisadores tem manifestado interesse com respeito à imobilização de grupos organofuncionais na superfície de diversos materiais porosos e inertes, como a sílica gel, bem como suas inúmeras aplicações, como já mencionadas anteriormente.

Com base na formação de uma ligação iônica e de acordo com o comportamento dos sais de amônio quaternário, foi feito um estudo do processo de troca aniônica em meio aquoso, verificando o comportamento do material obtido frente aos ânions investigados (49).

Os sais de ônio imobilizados têm extenso campo de aplicação dentro da ciência de materiais, sua participação nos processos da catálise por transferência de fase torna-se então um importante incentivo para seu estudo.

Tendo em vista estes aspectos, este trabalho tem por objetivos:

- a preparação e o estudo das propriedades de adsorção de ânions complexos, efetuado em meio aquoso e não-aquoso;
- como a constante dielétrica e o efeito de coordenação do solvente são bastante importantes - estudar também a propriedade de adsorção de ânions complexos a partir de uma mistura binária água-etanol;
- estudar a invasão de espécies neutras durante a adsorção;
- efetuar a aplicação da sílica gel funcionalizada (SiL^+Cl^-) em pré-concentração dos íons metálicos pelo método de cromatografia de coluna, uma interessante aplicação de caráter

analítico que poderá eventualmente ser rotineiramente empregado;

- analisar a natureza da coordenação e da interação dos ânions complexos que estão sendo adsorvidos, pelos métodos espectroscópicos.

III. PARTE EXPERIMENTAL

III.1. Solventes e Reagentes Utilizados

Na síntese do material funcionalizado, nos experimentos de troca aniônica e de adsorção, foram usados diversos solventes e reagentes que foram purificados e secos (quando necessário), segundo os procedimentos descritos abaixo.

- Etanol: o reagente comercial foi tratado com óxido de cálcio, recém-calcinado à 900°C . A seguir, refluxou-se a mistura álcool-óxido de cálcio durante 24 horas, após o qual o solvente foi destilado. O etanol super-seco foi obtido, a partir do etanol anidro, refluxando-se o mesmo com Mg metálico em presença de I_2 .

- Acetona: a acetona utilizada foi seca, colocando-se a mesma em contato com sulfato de cálcio, previamente calcinado a 400°C , por 12 h. O sólido foi separado por filtração e a acetona seca foi destilada e guardada em um frasco contendo peneira molecular de 4 Å, previamente ativada a 400°C .

- Tolueno: o produto puro, uma vez tratado com cloreto de cálcio anidro, foi decantado e seco com fitas de sódio metálico. O produto final foi destilado e guardado num frasco contendo peneira molecular de 4 Å.

- Os sais hidratados $\text{MCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Co}$ e Ni) foram desidratados em linha de alto vácuo ($\sim 10^{-4}$ mmHg) a uma temperatura de aproximadamente 150°C , durante três horas. Os demais haletos anidros de Zn, Cd e Hg, foram utilizados sem qualquer tratamento prévio.

- Piridina: a piridina foi inicialmente refluxada com hidróxido de potássio, em forma de lentilhas, por 24 horas. A se-

guir, o produto foi destilado a pressão ambiente, e o destilado guardado em um frasco contendo peneira molecular de 4 Å, previamente ativada.

- Éter etílico: o éter foi inicialmente seco com cloreto de cálcio e destilado. Ao destilado juntou-se sódio metálico, em fitas, e deixou-se em repouso por 12 h. O éter assim seco, foi separado por decantação e usado imediatamente.

- 3-cloropropiltrimetoxissilano: o produto utilizado neste trabalho já se encontrava preparado em nosso laboratório, cujo método de preparação encontra-se descrito na literatura (96).

III.2. Ativação da Sílica-gel

Aproximadamente 70 gramas de sílica gel, com uma área específica de $243 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, diâmetro médio dos poros de 100 Å e tamanho das partículas entre 0,063-0,20 mm, foi inicialmente seca em alto vácuo ($\sim 10^{-4}$ mmHg) a uma temperatura de 150°C , durante duas horas, para eliminar as moléculas de água adsorvidas na superfície (moléculas de água ligadas à superfície por pontes de hidrogênio). A ativação foi feita para facilitar a reação entre a matriz e o agente modificador 3-cloropropiltrimetoxissilano.

III.3. Preparação da Sílica gel funcionalizada - Método I

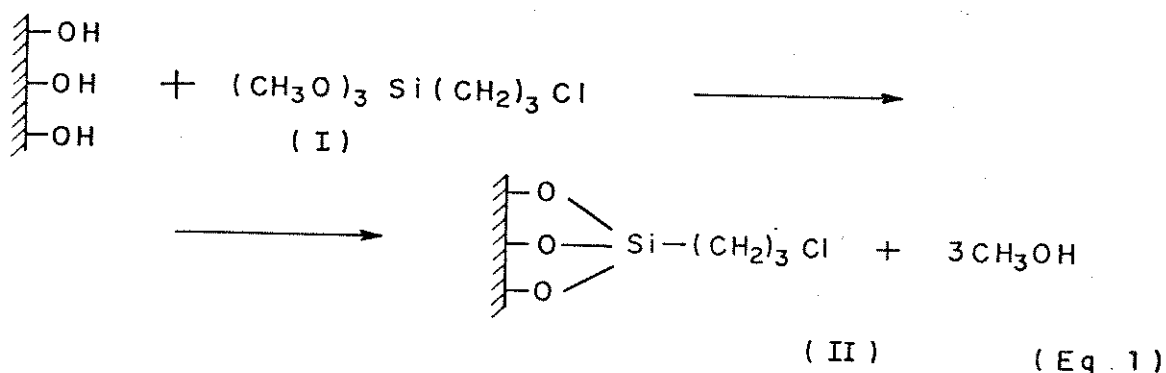
A preparação do sal de piridínio imobilizado sobre sílica foi efetuada de acordo com o método descrito na literatura (47).

Esse processo envolveu duas etapas.

III.3.1. Preparação do 3-cloropropil-sílica gel (II)

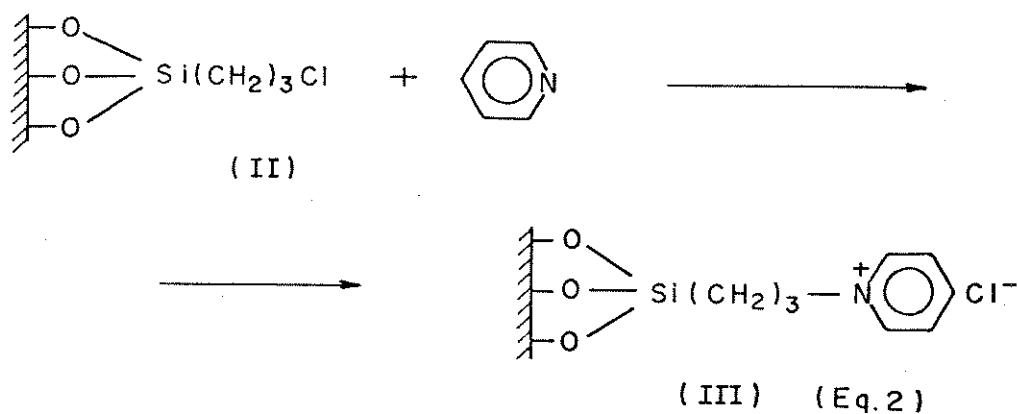
Preparou-se inicialmente uma suspensão de 12,1 ml ($\sim 6,5 \cdot 10^{-2}$ moles) de 3-cloropropiltrimetoxissilano, dissolvido em 200 ml de tolueno seco, ao qual foi adicionado 50 g de sílica gel ativada. A mistura foi aquecida, sob constante agitação em atmosfera de nitrogênio seco, na temperatura de ebulição do solvente.

A mistura resultante foi posteriormente filtrada e lavada várias vezes em etanol, éter etílico seco e finalmente degaseificada a 100°C em alto vácuo. O material assim obtido foi reservado para a próxima etapa da reação de funcionalização. A reação da sílica com o 3-cloropropiltrimetoxissilano é mostrada na equação 1.



III.3.2. Preparação do cloreto de piridínio imobilizado

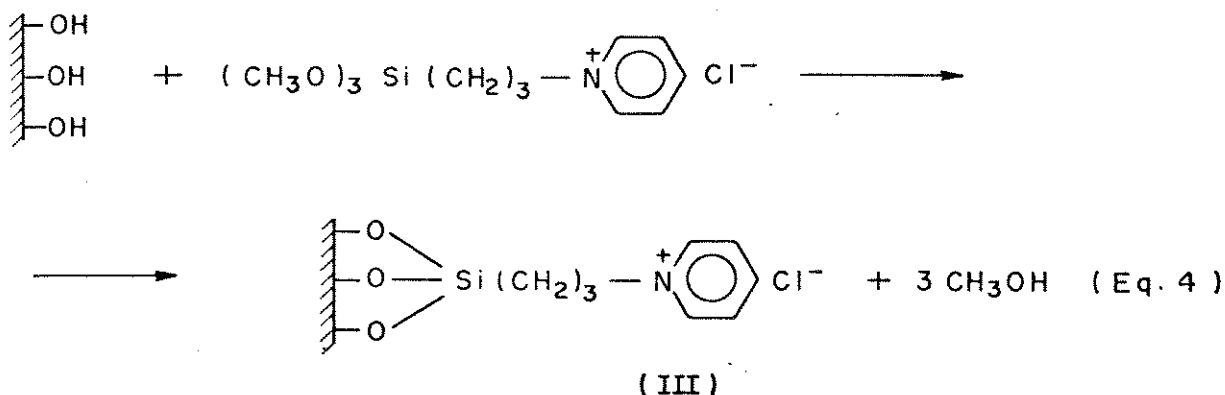
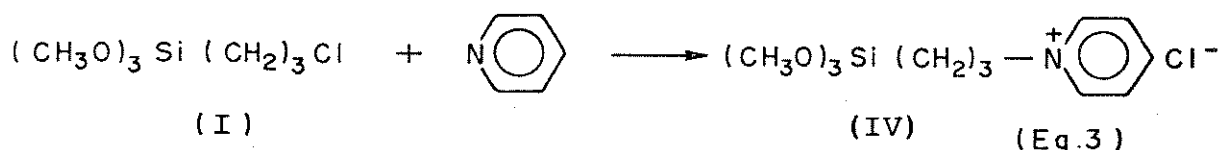
O 3-cloropropil-sílica gel (II), obtido como foi descrito no ítem anterior, foi então suspenso em cerca de 200 ml de piridina pura e aquecido a 100°C por 120 h, com constante agitação e sob atmosfera de nitrogênio (equação 2). Após resfriamento o produto (III) designado por SiL^+Cl^- foi filtrado e lavado, com etanol seco, solução de ácido clorídrico diluído (0,1 M), água bidestilada (até reação negativa do íon cloreto), etanol e éter etílico seco. O material funcionalizado foi seco à vácuo durante 4 horas à temperatura de 100°C e depois mantido em dessecador em um frasco fechado.



III.4. Preparação da Sílica gel Funcionalizada - Método II

Reagiu-se 15 ml ($8,13 \times 10^{-2}$ moles) de 3-cloropropiltrimetoxissilano com grande excesso de piridina (50 ml). A mistura dos reagentes foi mantida sob refluxo, com agitação em atmosfera de nitrogênio, durante 4 h. A seguir a piridina foi destilada à pressão ambiente, resultando no balão um resíduo oleoso. O resíduo oleoso foi dissolvido em 200 ml de etanol anidro e a mistura resultante juntou-se 70 g de sílica ativada. A suspensão foi refluxada durante 24 h sob constante agitação, em atmosfera de nitrogênio. O material funcionalizado foi filtrado e lavado consecutivamente com etanol, HCl 0,1 M, etanol e finalmente com éter dietílico. O produto final foi seco a 100°C , em alto vácuo, durante 8 h.

As reações que ocorreram podem ser descritas através das equações 3 e 4.



III.5. Caracterização da Sílica gel Funcionalizada

III.5.1. Análise do Cl^- ionizado

O grau de funcionalização foi determinado mediante a análise do Cl^- ionizado, segundo o procedimento que descrevemos a seguir:

Em uma solução de HNO_3 0,1 M juntou-se ~0,5 g de SiL^+Cl^- e a suspensão resultante foi agitada à temperatura ambiente durante 1 h. A seguir a mistura foi filtrada e a solução recolhida em um erlenmeyer. A análise do Cl^- nesta solução foi efetuada através da titulação potenciométrica utilizando-se uma solução de AgNO_3 0,01 M como titulante. As determinações foram efetuadas em triplicata.

O grau de funcionalização, N_o , foi calculado através da expressão:

$$N_o = V_t \times C_t / w \quad (\text{Eq. 5})$$

onde V_t é o volume do titulante, C_t é a concentração do titulante e w a massa do SiL^+Cl^- . O valor de N_o foi expresso em mmol.g^{-1} .

III.5.2. Espectro infravermelho

O espectro infravermelho do produto oleoso (IV), foi obtido em forma de filme líquido, entre janelas de KBr, na região de 1600 a 800 cm^{-1} .

O espectro do material funcionalizado (III), em forma de disco prensado contendo aproximadamente 12 mg.cm^{-2} , foi obtido na região entre 2000-1300 cm^{-1} .

III.6. Isotermas de Adsorção dos Íons Metálicos pela Sílica Funcionalizada

As isotermas de adsorção foram obtidas utilizando-se a técnica de batelada e o equipamento empregado é aquele descrito na Figura 2. Em cada frasco foi colocada uma massa, w , variável entre 0,1-0,5 g de SiL^+Cl^- , uma certa quantidade do íon metálico, N_a , e o volume final, V , ajustado para 50 ml.

Os frascos foram agitados por 3-4 h num banho termostatizado a $25,0 \pm 0,2^\circ\text{C}$, até o sistema atingir o equilíbrio. Estudos preliminares demonstraram que o tempo de 3-4 h é suficiente para que o sistema atinja o equilíbrio em todos os casos estudados.

A solução sobrenadante foi separada por decantação e o metal analisado. A quantidade de metal adsorvido, N_f , foi calculada através da expressão:

$$N_f = \frac{N_o - N_s}{w} \quad (\text{Eq.6})$$

onde w = massa do SiL^+Cl^- (em g), N_a = nº de mol adicionado (quantidade inicial do metal na solução, em mmol), N_s = nº de mol na solução sobrenadante (quantidade de metal em solução em equilíbrio com a fase sólida, em mmol).

Estas grandezas foram calculadas através das expressões:

$$N_o = V_M \times C_M$$

onde V_M = volume da solução do íon metálico adicionado, C_M = concentração do íon metálico.

$$N_s = V_t \times C_t \times V / V_{al}$$

onde V_t = volume do titulante, C_t = concentração do titulante, V = volume da solução no frasco de agitação, V_{al} = volume da alíquota da solução sobrenadante utilizada na titulação.

O resultado final, N_f , foi sempre expresso em mmol.g^{-1} .

NOTA: O sistema de agitação oscilante, como é mostrado na Figura 2, foi utilizado para se evitar a abrasão da sílica funcionalizada.

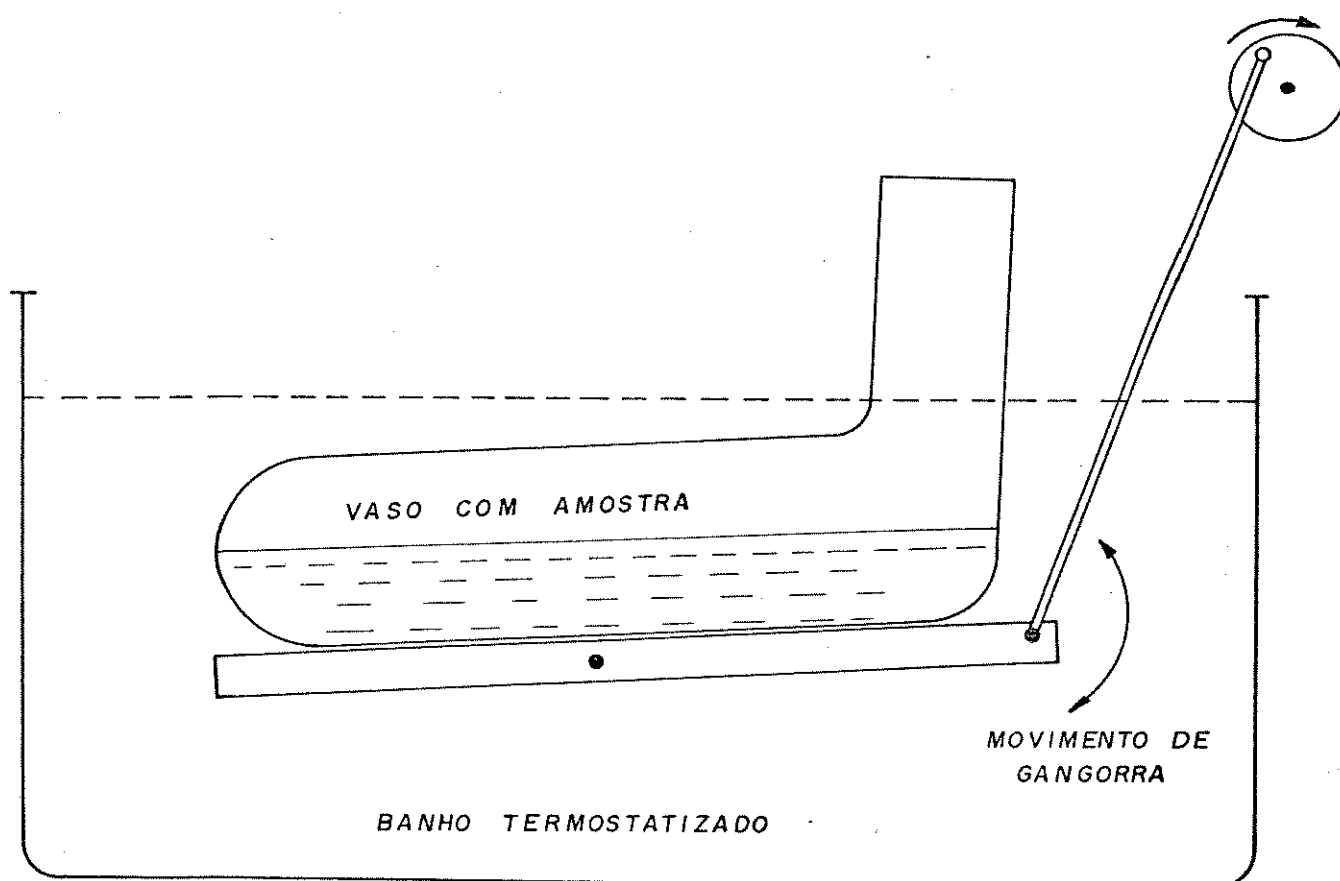


Figura 2. Sistema de agitação mecânica termostaticado

III.6.1. Solução aquosa

Em solução aquosa, as isotermas de adsorção foram determinadas adicionando-se os eletrólitos HCl, LiCl ou KCl a uma quantidade fixa de metal. As quantidades de metais adsorvidos foram calculadas através da expressão:

$$N_f = \frac{(C_M V_M^0 - C_s V_s) V}{w \cdot V_{al}} \quad (\text{Eq. 7})$$

onde V_M^0 é o volume da solução de metal adicionado e que foi mantido constante para uma série de medidas para um determinado metal. A concentração dos eletrólitos foram variadas entre 0-6 M para o HCl e entre 0-3 M para LiCl e KCl.

III.6.2. Solventes não aquosos

III.6.2.a. Solução de etanol

Em solução de etanol puro, a quantidade de metal adsorvido após o sistema atingir o equilíbrio, foi determinada usando-se a equação 6.

III.6.2.b. Solução de etanol e LiCl

Em solução de etanol, em presença de LiCl, a quantidade de metal adsorvido após o sistema entrar em equilíbrio, foi determinada usando-se a equação 7.

III.6.2.c. Solução de acetona

Em solução de acetona, as isotermas de adsorção foram determinadas, variando-se a concentração dos metais. A quantidade de metal adsorvido foi determinada através da equação 6.

III.6.3. Adsorção a partir de uma mistura binária $C_2H_5OH-H_2O$

No presente experimento, a quantidade de metal foi fixa e variou-se a composição do solvente $C_2H_5OH-H_2O$. A quantidade de metal adsorvido foi calculada através da equação 7.

A composição do solvente foi expressa em termos de fração-molar:

$$\chi_A = \frac{n_A}{n_A + n_B}$$

onde n_A e n_B são os números de mol dos componentes A e B.

III.7. Adsorção de íons Metálicos por Outros Sítios

A adsorção de íons metálicos pode ocorrer numa extensão maior do que o permitido pelo número de sítios ativos. Neste caso, a equação 6 não pode ser utilizada para calcular a quantidade de metal adsorvido, sem que se faça uma correção. A quantidade total de metal adsorvido por todos os sítios é então expressa através da equação:

$$\begin{aligned} N_f' &= \frac{(N_a - N_s)}{w} + I_f \\ &= N_f + I_f \end{aligned}$$

onde I_f é o termo correspondente à invasão da superfície sólida por outras espécies, como veremos adiante.

A quantidade N_f foi determinada lavando-se o sólido contendo o metal adsorvido, com o solvente puro. Admitindo-se que somente espécies MCl_n^{z-n} ($n > z$) são fortemente adsorvidas, as espécies neutras são facilmente eluidas da superfície por uma simples lavagem com o solvente puro.

O material lavado foi a seguir seco em linha de vácuo para eliminar todo o solvente. O material foi a seguir pesado, o metal eluido com solução aquosa de HCl 0,1 M e a seguir, o seu teor foi analisado.. A diferença entre N'_f e N_f nos fornece então a quantidade I_f .

III.8. Pré-concentração dos Íons Metálicos na Coluna Empacotada com SiL^+Cl^-

III.8.1. Solução aquosa

As experiências de pré-concentração e posterior eluição, foram feitas utilizando-se uma pequena coluna de vidro (dimensões: 10 cm de comprimento por 0,5 cm de diâmetro interno) empacotada com 1,25 g de SiL^+Cl^- . Esta coluna foi conectada a uma bomba peristáltica, conforme mostra a Figura 3.

Uma solução contendo $\sim 5 \times 10^{-5}$ moles do metal em 2 M de HCl (volume total 10 ml) foi colocada no reservatório e através da bomba peristáltica, percoladas através da coluna à uma vazão de $1,5 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$. O metal adsorvido no topo da coluna foi eluído com 50 ml de água bidestilada e o teor de metal redeterminado. A porcentagem de recuperação foi calculada através da equação:

$$R = \frac{N_e}{N_d} \cdot 100 \quad (\text{Eq. 8})$$

onde N_e é o número de moles do metal eluído e N_a é o número de moles adicionados.

III.8.2. Solução etanólica

Uma solução contendo 1×10^{-5} moles do metal em 25 ml de etanol foi colocada no reservatório e percolada através da coluna empacotada com 1,25 g de SiL^+Cl^- , a uma vazão de $1,5 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$. O metal adsorvido no topo da coluna foi eluído com 25 ml de água bidestilada e a quantidade de metal analisado utilizando-se a equação 8.

III.9. Eluição Seletiva dos Íons Metálicos com uma Mistura Binária de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$

Inicialmente foram adsorvidos no topo da coluna (ver Figura 3) cerca de 10^{-6} moles do íon metálico, dissolvido em etanol puro. O íon assim adsorvido foi eluído com 25 ml de uma mistura binária de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$.

O íon de Hg(II) foi eluído com uma msitura ternária $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}-\text{H}_2\text{O}-\text{HNO}_3$, sendo que a concentração do ácido foi mantida constante em 0,1 M.

III.10. Regeneração da Sílica Gel Funcionalizada

Tratou-se o SiL^+Cl^- a ser regenerado com uma solução de HCl 0,1 M e a mistura agitada por 2 h à temperatura ambiente. O

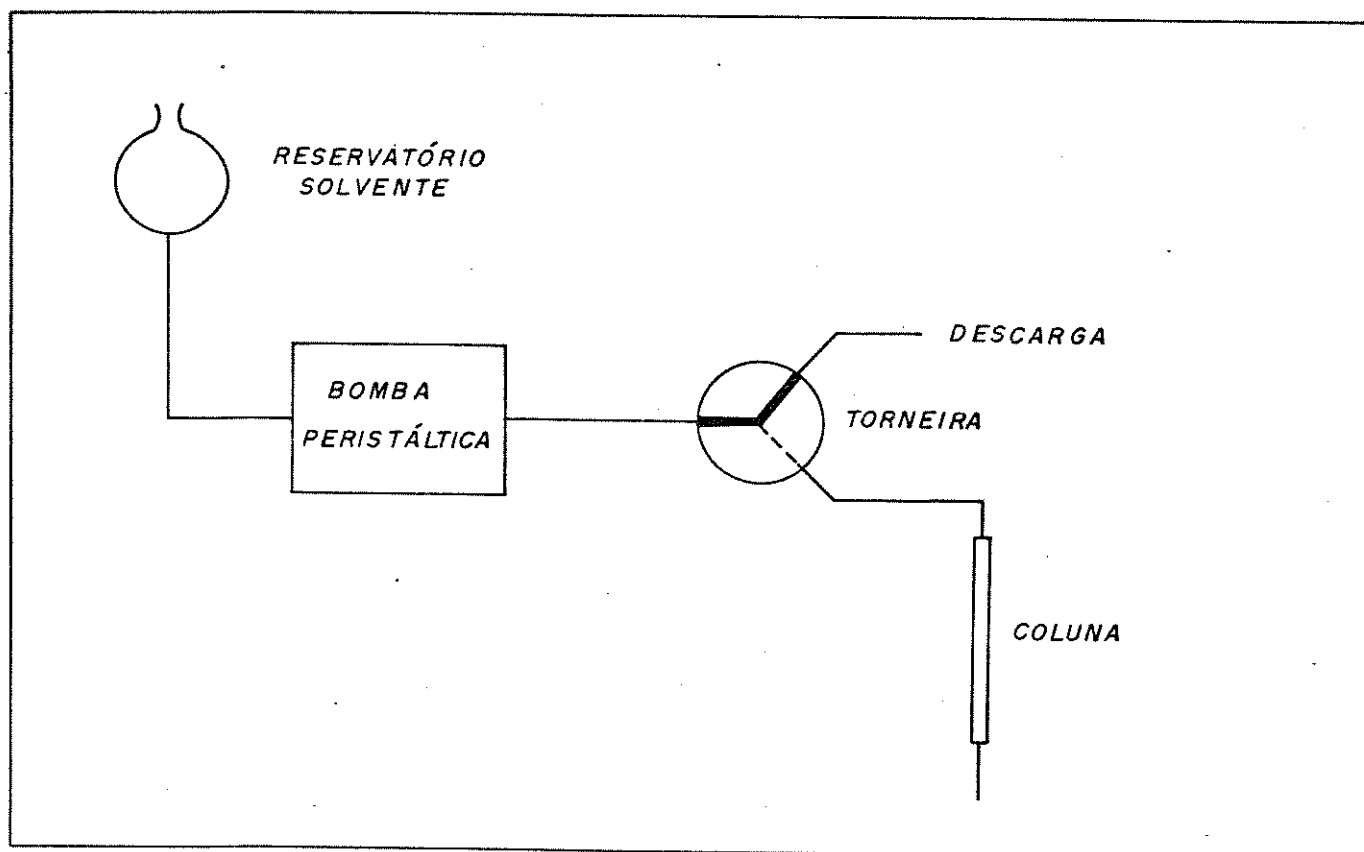


Figura 3. Sistema usado na pré-concentração e eluição dos íons metálicos

material assim tratado foi filtrado e lavado com bastante água bidestilada até a eliminação total do íon Cl^- em excesso. Posteriormente o material foi seco à vácuo durante 2 h, à temperatura de 100°C .

III.11. Espectro Eletrônico na Região do Ultra Violeta e Visível

Os espectros eletrônicos dos sólidos contendo o íon metálico adsorvido, foram medidos suspendendo-se o material em CCl_4 . A razão disto é que o índice de refração do CCl_4 é $n_D^{20} = 1,4595$ e o da sílica é $n_D^{18} = 1,45845$. Como os índices de refração são

muito próximos, o espalhamento de luz é minimizado (97), permitindo obter espectros de boa qualidade. As cubetas utilizadas foram de quartzo com caminho ótico entre 0,1 e 0,5 cm.

III.12. Análise Termogravimétrica (ATG)

A ATG foi realizada utilizando-se o equipamento Perkin-Elmer, modelo TCS-2. As amostras foram aquecidas em atmosfera de nitrogênio a uma velocidade de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, desde a temperatura ambiente até 700°C .

III.13. Análise dos Metais

Os íons metálicos em solução foram analisados através de titulação complexométrica, usando o EDTA 0,01 M como titulante (98-100). As determinações foram efetuadas no espectrocolorímetro Methrom E 1009.

Quando os íons metálicos estavam dissolvidos em solventes não aquosos, inicialmente os mesmos foram evaporados em um banho-maria e posteriormente redissolvidos com água bidestilada e o metal analisado.

III.13.1. Análise do Ni(II) e Cu(II)

Adicionou-se 10 gotas da solução tampão de $\text{NH}_4\text{OH}-\text{NH}_4\text{Cl}$ (pH = 10) e uma pequena quantidade do indicador murexida. A titulação foi efetuada até a viragem do amarelo para violeta.

III.13.2. Zn(II) e Cd(II)

Adicionou-se 10 gotas da solução tampão de $\text{NH}_4\text{OH}-\text{NH}_4\text{Cl}$ ($\text{pH} = 10$) e uma pequena quantidade do indicador negro de eriocromo-T. A titulação foi efetuada até a viragem da cor violeta para azul.

III.13.3. Co(II)

Adicionou-se 3 gotas da solução do indicador xilenol orange, seguida da adição de 10 gotas da solução de HCl 0,1 M até a mudança da coloração vermelha para amarela. A seguir adicionou-se hexametilenotetramina sólido até a coloração retornar a cor vermelha, em $\text{pH} = 6$. A titulação foi efetuada até a viragem da cor violeta para amarelo alaranjado.

III.13.4. Hg(II)

Adicionou-se 3 ml da solução Mg-EDTA 0,1 M ($\text{pH} = 3$ a 5), seguida da adição do tampão $\text{NH}_4\text{OH}-\text{NH}_4\text{Cl}$ ($\text{pH} = 10$) e uma pequena quantidade do indicador negro de eriocromo-T. A titulação foi efetuada até a viragem da cor violeta para azul.

IV. RESULTADOS E DISCUSSÕES

IV.1. Características do Material

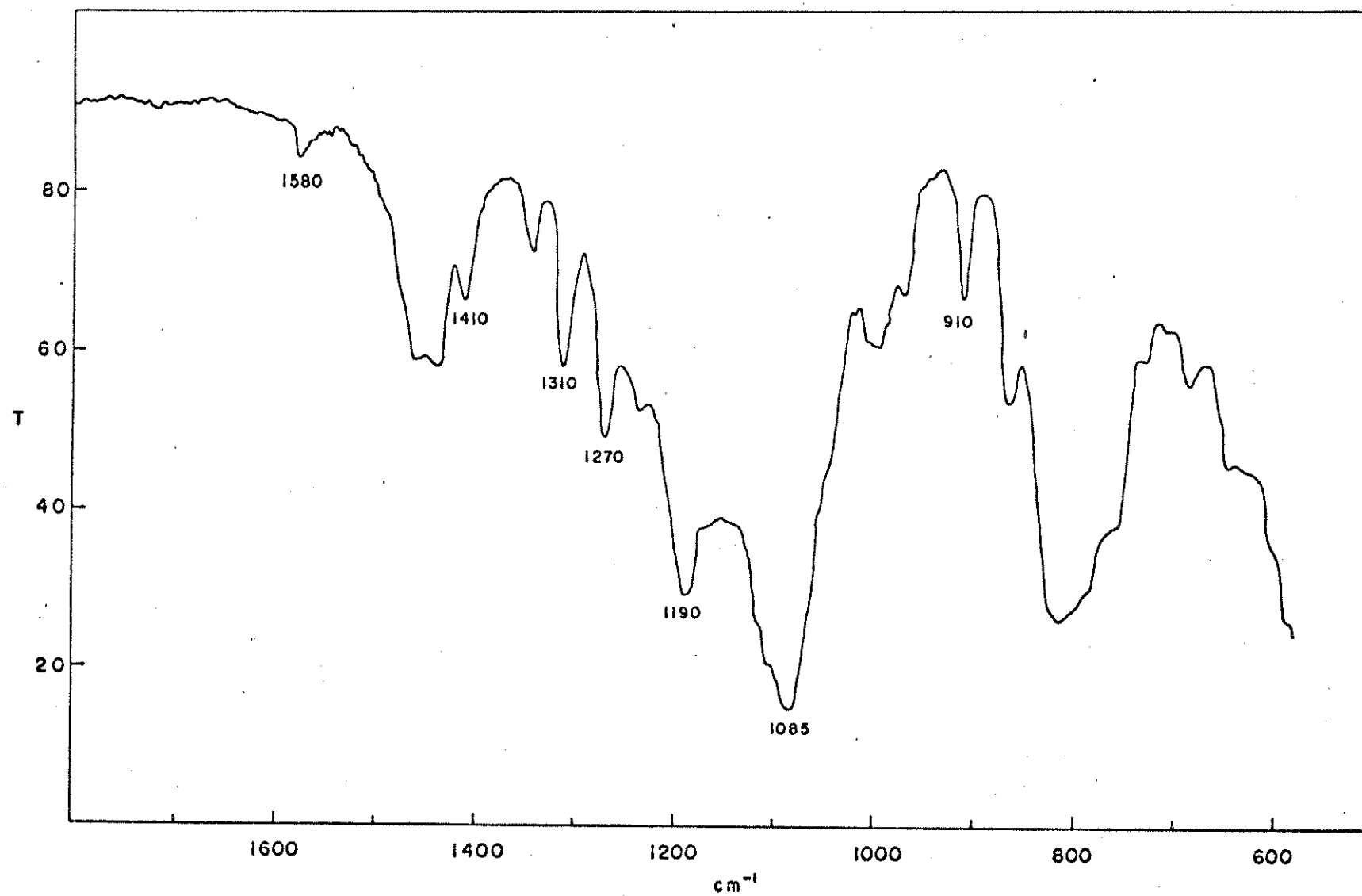
Como foi mostrado na parte experimental, na sílica gel funcionalizada, os grupos organofuncionais são ligados à matriz através da ligação O-Si-C. Como esta ligação é bastante estável, resiste bem ao tratamento ácido e básico, sofrendo pouca reação de hidrólise (101).

No presente caso, como o íon piridínio está ligado à matriz através da ponte propílica, $\equiv\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{+}{\text{N}}\text{C}_5\text{H}_5\text{Cl}^-$, pode ser facilmente regenerado pelo tratamento em ácido clorídrico diluído, podendo ser utilizado várias vezes sem que se note qualquer deterioração aparente do material.

As capacidades de troca específica das sílica gel funcionalizadas utilizadas neste trabalho foram de $0,47 \text{ mmol.g}^{-1}$ e $0,31 \text{ mmol.g}^{-1}$, sendo que o material possuindo maior capacidade foi utilizado no estudo em solução aquosa e o de menor capacidade nos estudos em soluções de etanol e acetona.

Admitindo que as áreas superficiais do material não tenham sofrido grandes variações pela organofuncionalização, a densidade de grupos ligados à matriz é da ordem de $1,16 \text{ molec.nm}^{-2}$, com uma distância média entre eles de $0,93 \text{ nm}$ no 1º caso e de $1,14 \text{ nm}$ no 2º caso.

Os espectros infravermelho não trouxeram grandes informações, desde que os grupos organofuncionais apresentam apenas algumas bandas na região compreendida entre $1450-2000 \text{ cm}^{-1}$. A Figura 1 mostra o espectro do produto $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3-\overset{+}{\text{N}}\text{C}_5\text{H}_5\text{Cl}^-$ e a Figura 2 o da sílica funcionalizada $\equiv\text{Si}(\text{CH}_2)_3\overset{+}{\text{N}}\text{C}_5\text{H}_5\text{Cl}^-$.



-Figura 1. Espectro na região do infravermelho do produto (piridina-trimetoxisilano)

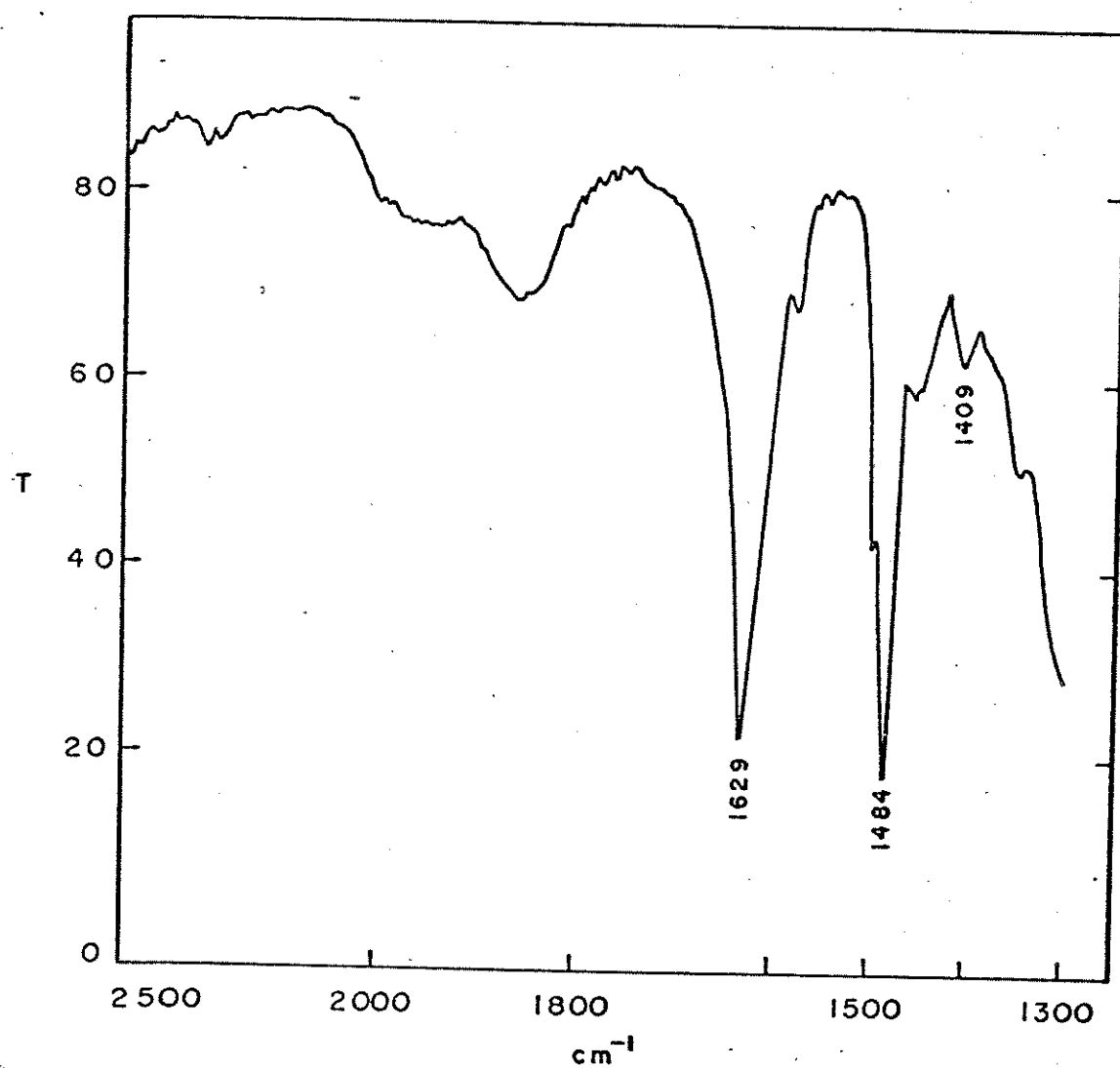


Figura 2. Espectro na região do infravermelho da sílica funcionalizada SiL^+Cl^-

O espectro infravermelho do $\equiv\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{N}^+\text{C}_5\text{H}_5\text{Cl}^-$ designado por SiL^+Cl^- , mostrou as bandas características (em cm^{-1}) em 1629(s), 1578(w), 1500(sh), 1484(s) e 1409(w) (intensidade: s = forte, w = fraco, sh = ombro). Estas bandas estão plenamente de acordo com aquelas relatadas na literatura para o composto cloreto de metilpiridínio no estado sólido, i.e., 1632(s), 1581(w), 1501(s) e 1486(w) (102).

Estes dados confirmam a presença da molécula orgânica ligada covalentemente à matriz.

A estabilidade térmica do material, estudada através da análise termogravimétrica (ATG), mostra que o SiL^+Cl^- é bastante estável.

A comparação da curva de ATG (Figura 3) da sílica pura e do SiL^+Cl^- mostraram que este último começou a apresentar perda de materiais voláteis, devido à decomposição do grupo orgânico, em temperatura acima de 523 K.

Como esta técnica foi utilizada somente para obter informações a respeito da estabilidade térmica do material, os produtos nem tampouco o mecanismo de decomposição foram estudados.

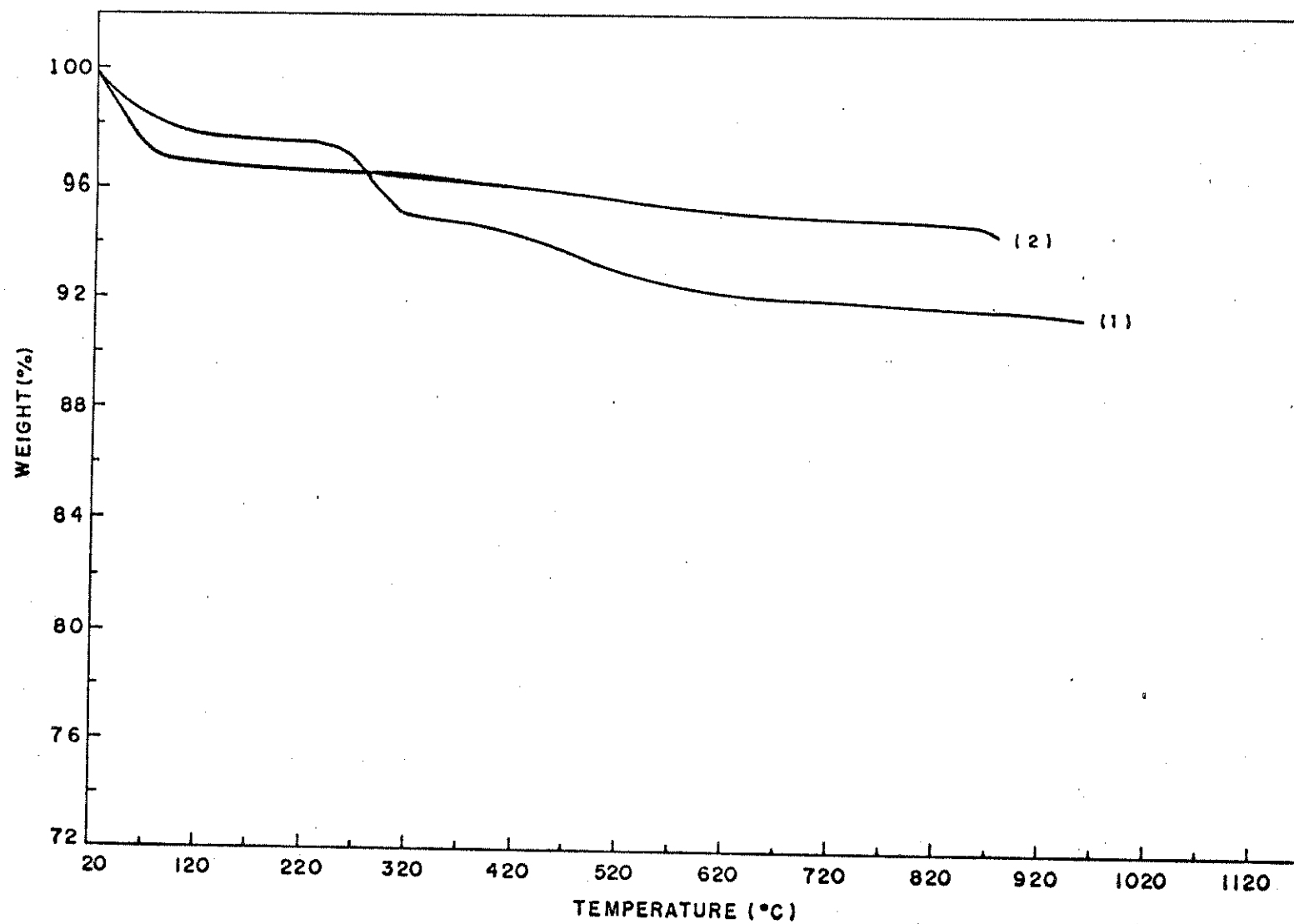


Figura 3. Curva termogravimétrica da sílica funcionalizada (1) e da sílica pura (2)

IV.2. Isotermas de Adsorção

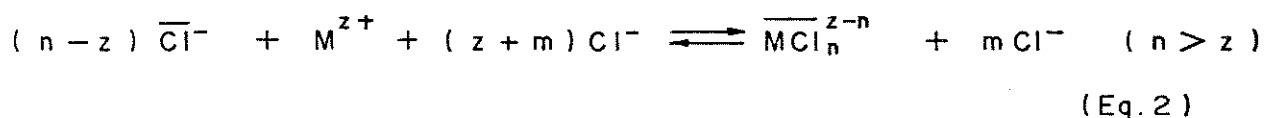
O presente material, SiL^+Cl^- , foi inicialmente estudado em nosso laboratório em reações de troca iônica (49), conforme mostra a equação abaixo:



onde $\text{Y}^- = \text{Br}^-, \text{Cl}^-, \text{I}^-, \text{SCN}^-, \text{ClO}_3^-, \text{ClO}_4^-, \text{BrO}_3^-, \text{IO}_3^-$ e IO_4^-

O principal objetivo deste trabalho foi a determinação das constantes de equilíbrio para cada ânion, bem como dos fatores que afetavam o processo de troca iônica.

Entretanto, como é sabido de longa data, os trocadores aniônicos podem adsorver íons metálicos na forma de ânions complexos. Admitindo-se que somente as espécies aniônicas são adsorvidas pelos sítios ativos, a equação geral pode ser escrita da seguinte maneira:



onde a barra significa a fase sólida.

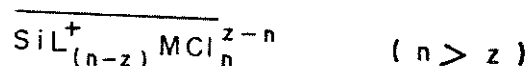
Fica evidente através desta equação que a adsorção do ânion complexo vai depender da constante de estabilidade do ânion complexo em solução, ou seja, dada a equação da reação



a constante será definida por:

$$\beta_j = \frac{[MCl_j^{z-j}]}{[M^{z+}][Cl^{-}]^j}$$

A transferência do íon metálico, na forma de ânion complexo, vai depender também da formação do par iônico na superfície, com o íon piridínio ligado à matriz através da ponte propílica, ou seja, da formação da espécie.



Esta espécie é a mesma que aquela representada na equação 2, cuja representação mais simplificada, $\overline{MCl_n^{z-n}}$, será adotada no decorrer desta tese.

A quantidade de metal adsorvido pela fase sólida, em equilíbrio com a solução, foi calculada através da equação

$$N_f = \frac{N_o - N_s}{w} \quad (\text{Eq. 4})$$

Considerando-se a equação 2, onde todas as espécies aniônicas são consideradas, a equação 4 pode ser escrita:

$$N_f = \frac{\sum \overline{MCl}^{z-n}}{w} \quad n = z+1, z+2, \dots, N \quad (\text{Eq 5})$$

onde N é o número de coordenação do metal central.

O coeficiente de distribuição foi calculado através da equação:

$$D = \frac{N_f}{C} = \frac{\sum \overline{MCl}^{z-n}}{w \sum_j [MCl_j^{z-j}]} \quad j = 0, 1, \dots, N.$$

onde C é a concentração total do metal em solução, em equilíbrio com a fase sólida.

IV.2.1. Adsorção de íons metálicos em solução aquosa

IV.2.1.a. Em solução de HCl

Os resultados das isotermas de adsorção dos íons metálicos em presença de HCl são apresentados nas Tabelas 1-5 e na Figura 4.

É importante observar que nestes experimentos, a massa de sílica utilizada foi da ordem de 0,5 g e a quantidade de metal adicionada foi da ordem de $7,5 \times 10^{-5}$ moles, de maneira a assegurar que todo o metal pudesse ser adsorvido pela fase sólida, ou seja:

$$\frac{w \times N_o}{N_a} \sim 2,7$$

O valor acima significa que existem 2,7 grupos organofuncionais para cada metal.

Observamos que os valores dos coeficientes de distribuição, expressos em termos de $\log D$, variam com a concentração do ácido (Figura 4). Tomando-se o valor médio, na faixa de concentração do ácido empregado na obtenção das isotermas de cada metal obtivemos os seguintes valores em termos de $\log \bar{D}$: Ni(II) = 2,0, Cu(II) = 0,52, Zn(II) = 1,34, Cd(II) = 1,1, Hg(II) = 2,4.

A ordem de afinidade pelo metal é portanto: Hg(II) > Ni(II) >> Zn > Cd(II) > Cu(II). Observamos que os valores de N_f no limite de saturação, i.e., $N_f^{\max.} = |N_f|_{HCl \rightarrow \infty}$, segue também a ordem acima. Estes valores são (em mmol.g⁻¹): Hg(II) = 0,31; Ni(II) = 0,20; Zn(II)-Cd(II) = 0,043 e Cu(II) = 0,011.

TABELA 1 - Adsorção de NiCl_2 sobre a superfície do SiL^+Cl^- na presença de HCl em solução aquosa a 298 K

[HCl] (mol.l ⁻¹)	w (g)	N _a .10 ⁶ (mol)	N _s .10 ⁶ (mol)	C.10 ³ (mol.l ⁻¹)	N _f (mmol.g ⁻¹)	log D
0,00	0,099	75,2	71,3	1,43	0,039	1,44
0,50	0,099	75,2	68,0	1,36	0,072	1,73
1,00	0,101	75,2	61,5	1,23	0,135	2,04
2,00	0,100	75,2	60,5	1,21	0,146	2,08
2,50	0,101	75,2	59,0	1,18	0,160	2,13
3,00	0,102	75,2	58,5	1,17	0,163	2,14
4,50	0,101	75,2	58,0	1,16	0,169	2,16
5,00	0,099	75,2	56,5	1,13	0,189	2,22
6,00	0,100	75,2	55,0	1,10	0,202	2,26

N_a = moles adicionados

N_s = moles do sobrenadante

N_f = moles fixos

C = concentração do metal na solução

D = coeficiente de distribuição

$$\log \bar{D} = 2,02$$

$$\bar{D} = 104,7$$

TABELA 2 - Adsorção de CuCl_2 sobre a superfície do SiL^+Cl^- na presença de HCl em solução aquosa a 298 K

[HCl] (mol.l ⁻¹)	w (g)	N _a .10 ⁶ (mol)	N _s .10 ⁶ (mol)	C.10 ³ (mol.l ⁻¹)	N _f (mmol.g ⁻¹)	log D
0,00	0,499	75,3	75,0	1,50	0,001	- 0,40
0,50	0,501	75,3	73,0	1,46	0,005	0,50
1,00	0,501	75,3	73,0	1,46	0,005	0,50
1,50	0,501	75,3	72,0	1,44	0,007	0,66
2,00	0,504	75,3	74,0	1,48	0,003	0,24
3,00	0,505	75,3	72,0	1,44	0,007	0,66
4,00	0,500	75,3	71,5	1,43	0,008	0,73
5,00	0,502	75,3	70,0	1,40	0,011	0,88
6,00	0,504	75,3	70,0	1,40	0,011	0,88

$$\log \bar{D} = 0,517$$

$$\bar{D} = 3,29$$

TABELA 3 - Adsorção de ZnCl_2 sobre a superfície do SiL^+Cl^- na presença de HCl em solução aquosa a 298 K

[HCl] (mol.l ⁻¹)	w (g)	N _a .10 ⁶ (mol)	N _s .10 ⁶ (mol)	C.10 ³ (mol.l ⁻¹)	N _f (mmol.g ⁻¹)	log D
0,00	0,102	72,3	71,0	1,42	0,013	0,95
0,50	0,101	72,3	70,5	1,41	0,018	1,10
1,00	0,103	72,3	70,0	1,40	0,022	1,20
1,50	0,102	72,3	69,5	1,39	0,028	1,30
2,00	0,101	72,3	69,0	1,38	0,033	1,37
2,50	0,101	72,3	69,0	1,38	0,033	1,37
3,00	0,102	72,3	68,5	1,37	0,037	1,43
3,50	0,105	72,3	68,5	1,37	0,036	1,42
4,00	0,100	72,3	69,0	1,38	0,033	1,38
4,50	0,101	72,3	68,0	1,36	0,043	1,50
5,00	0,100	72,3	67,5	1,35	0,048	1,55
6,00	0,102	72,3	67,5	1,35	0,047	1,54

$$\log \bar{D} = 1,34$$

$$\bar{D} = 22,0$$

TABELA 4 - Adsorção de CdCl_2 sobre a superfície do SiL^+Cl^- na presença de HCl em solução aquosa a 298 K

[HCl] (mol.l ⁻¹)	w (g)	N _a .10 ⁶ (mol)	N _s .10 ⁶ (mol)	C.10 ³ (mol.l ⁻¹)	N _f (mmol.g ⁻¹)	log D
0,00	0,100	72,3	72,0	1,44	0,003	0,32
0,50	0,102	72,3	72,0	1,44	0,003	0,31
1,00	0,101	72,3	71,0	1,42	0,013	0,96
1,50	0,102	72,3	70,0	1,40	0,023	1,21
2,00	0,103	72,3	70,5	1,41	0,018	1,09
2,50	0,104	72,3	69,0	1,38	0,032	1,36
3,00	0,100	72,3	69,0	1,38	0,033	1,37
4,00	0,102	72,3	68,0	1,36	0,042	1,49
5,00	0,103	72,3	68,5	1,37	0,037	1,43
6,00	0,102	72,3	68,0	1,36	0,042	1,49

$$\log \bar{D} = 1,10$$

$$\bar{D} = 12,7$$

TABELA 5 - Adsorção de HgCl_2 sobre a superfície do SiL^+Cl^- na presença de HCl em solução aquosa a 298 K

[HCl] (mol.l ⁻¹)	w (g)	$N_a \cdot 10^6$ (mol)	$N_s \cdot 10^6$ (mol)	$C \cdot 10^3$ (mol.l ⁻¹)	N_f (mmol.g ⁻¹)	log D
0,00	0,100	69,2	63,2	1,26	0,060	1,68
0,50	0,104	69,2	48,0	0,96	0,203	2,32
1,00	0,103	69,2	50,8	1,02	0,178	2,24
1,50	0,105	69,2	51,0	1,02	0,173	2,23
2,00	0,106	69,2	40,5	0,81	0,270	2,52
2,50	0,100	69,2	39,0	0,78	0,301	2,59
3,00	0,100	69,2	33,8	0,68	0,354	2,72
4,00	0,107	69,2	32,5	0,65	0,342	2,72
5,00	0,101	69,2	31,0	0,62	0,378	2,79
6,00	0,109	69,2	35,3	0,71	0,310	2,64

$$\log \bar{D} = 2,45$$

$$\bar{D} = 278,6$$

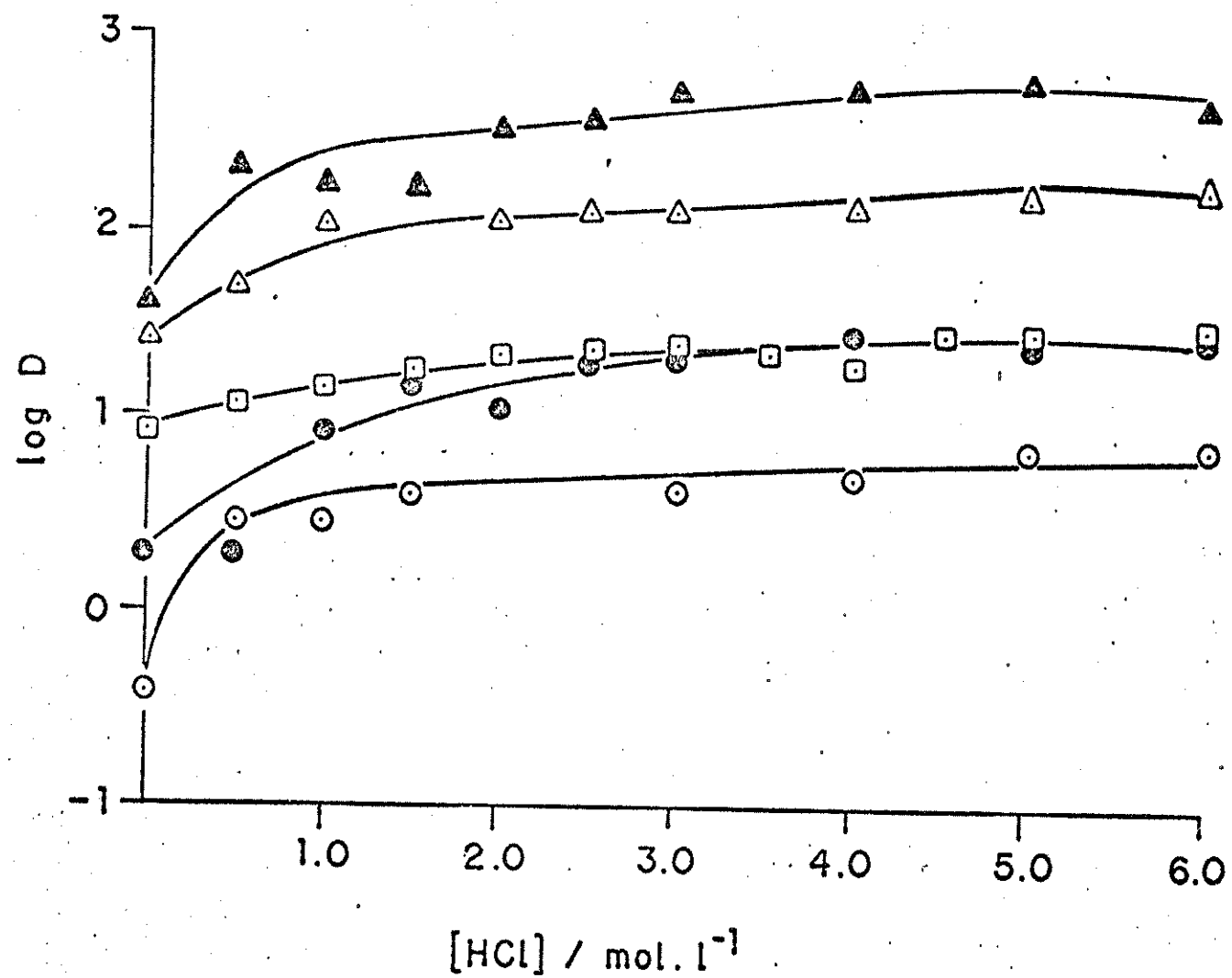


Figura 4. Coeficiente de distribuição do MCl_2 vs $[HCl]$.

(○) Cu(II), (□) Zn(II), (●) Cd(II), (△) Ni(II) e
(▲) Hg(II)

IV.2.1.b. Em solução de KCl

Os resultados das isotermas de adsorção dos íons metálicos em presença de KCl são apresentados nas Tabela 6-10 e Figura 5.

Os valores dos coeficientes médios de distribuição, expressos como $\log \bar{D}$, na faixa de concentração do eletrólito utilizado forneceram os seguintes valores para cada metal: Ni(II) = 1,88; Cu(II) = 1,36; Zn(II) = 1,89; Cd(II) = 1,97 e Hg(II) = 1,96. Observamos por estes valores que o eletrólito tem pequena influência no coeficiente de distribuição de todos os metais, com exceção do Cu(II) que possui o menor valor a exemplo do que ocorreu em solução de HCl.

IV.2.1.c. Em solução de LiCl

Os resultados das isotermas de adsorção dos íons metálicos em presença do LiCl são mostrados nas Tabelas 11-14 e na Figura 6. Observamos neste caso que o efeito do sal é significativo no caso do Hg(II), cujo coeficiente de distribuição é nulo em concentrações maiores do eletrólito, ou seja, $[\text{LiCl}] \geq 0,5 \text{ M}$.

Os valores dos coeficientes médios expressos como $\log \bar{D}$, na faixa de concentração do eletrólito utilizado, forneceram os seguintes valores: Ni(II) = 1,69; Cu(II) = 1,45; Zn(II) = 1,27; Cd(II) = 0,89 e Hg(II) = 0,81.

TABELA 6 - Adsorção de NiCl_2 sobre a superfície do SiL^+Cl^- na presença de KCl em solução aquosa a 298 K

[KCl] (mol.l ⁻¹)	w (g)	N _a .10 ⁶ (mol)	N _s .10 ⁶ (mol)	C.10 ³ (mol.l ⁻¹)	N _f (mmol.g ⁻¹)	log D
0,10	0,102	77,0	67,5	1,35	0,093	1,84
0,30	0,100	77,0	68,0	1,36	0,090	1,82
0,50	0,103	77,0	68,5	1,37	0,083	1,78
0,80	0,102	77,0	69,0	1,38	0,078	1,75
1,00	0,101	77,0	68,5	1,37	0,084	1,79
1,50	0,103	77,0	66,0	1,32	0,107	1,91
1,80	0,106	77,0	65,0	1,30	0,112	1,94
2,00	0,106	77,0	65,0	1,30	0,113	1,94
2,50	0,101	77,0	64,0	1,28	0,129	2,00
3,00	0,104	77,0	62,5	1,25	0,139	2,05

$$\log \bar{D} = 1,88$$

$$\bar{D} = 76,2$$

TABELA 7 - Adsorção de CuCl_2 sobre a superfície do SiL^+Cl^- na presença de KCl em solução aquosa a 298 K

[KCl] (mol.l ⁻¹)	w (g)	N _a .10 ⁶ (mol)	N _s .10 ⁶ (mol)	C.10 ³ (mol.l ⁻¹)	N _f (mmol.g ⁻¹)	log D
0,10	0,494	73,7	64,5	1,29	0,019	1,16
0,30	0,500	73,7	62,5	1,25	0,022	1,25
0,50	0,506	73,7	59,0	1,18	0,029	1,39
0,80	0,507	73,7	61,0	1,22	0,025	1,31
1,00	0,501	73,7	56,0	1,12	0,035	1,50
2,00	0,504	73,7	57,0	1,14	0,033	1,46
3,00	0,507	73,7	56,0	1,12	0,035	1,49

$$\log \bar{D} = 1,37$$

$$\bar{D} = 23,2$$

TABELA 8 - Adsorção de ZnCl_2 sobre a superfície do SiL^+Cl^- na presença de KCl em solução aquosa a 298 K

[KCl] (mol.l ⁻¹)	w (g)	N _a .10 ⁶ (mol)	N _s .10 ⁶ (mol)	C.10 ³ (mol.l ⁻¹)	N _f (mmol.g ⁻¹)	log D
0,10	0,103	71,7	63,0	1,26	0,085	1,83
0,30	0,103	71,7	63,0	1,26	0,085	1,83
0,50	0,107	71,7	62,0	1,24	0,090	1,86
0,80	0,102	71,7	62,5	1,25	0,091	1,86
1,00	0,101	71,7	61,5	1,23	0,101	1,92
2,00	0,101	71,7	61,0	1,22	0,106	1,94
3,00	0,103	71,7	59,0	1,18	0,124	2,02

$$\log \bar{D} = 1,89$$

$$\bar{D} = 78,4$$

TABELA 9 - Adsorção de CdCl_2 sobre a superfície do SiL^+Cl^- na presença de KCl em solução aquosa a 298 K

[KCl] (mol.l ⁻¹)	w (g)	N _a .10 ⁶ (mol)	N _s .10 ⁶ (mol)	C.10 ³ (mol.l ⁻¹)	N _f (mmol.g ⁻¹)	log D
0,10	0,101	74,3	63,0	1,26	0,111	1,94
0,30	0,108	74,3	62,5	1,25	0,109	1,94
0,50	0,104	74,3	63,0	1,26	0,109	1,93
0,80	0,103	74,3	62,0	1,24	0,119	1,98
1,00	0,104	74,3	62,0	1,24	0,117	1,98
2,00	0,105	74,3	61,5	1,23	0,121	1,99
3,00	0,106	74,3	60,0	1,20	0,135	2,05

$$\log \bar{D} = 1,97$$

$$\bar{D} = 93,9$$

TABELA 10 - Adsorção de HgCl_2 sobre a superfície do SiL^+Cl^- na presença de KCl em solução aquosa a 298 K

[KCl] (mol.l ⁻¹)	w (g)	N _a .10 ⁶ (mol)	N _s .10 ⁶ (mol)	C.10 ³ (mol.l ⁻¹)	N _f (mmol.g ⁻¹)	log D
0,10	0,103	69,2	63,0	1,26	0,057	1,67
0,30	0,100	69,2	62,5	1,25	0,066	1,72
0,50	0,102	69,2	61,0	1,22	0,080	1,82
0,80	0,105	69,2	60,0	1,20	0,087	1,86
1,00	0,101	69,2	55,0	1,10	0,140	1,99
1,50	0,102	69,2	54,0	1,08	0,149	2,14
2,00	0,101	69,2	53,0	1,06	0,160	2,18
3,00	0,103	69,2	50,0	1,00	0,186	2,27

$$\log \bar{D} = 1,96$$

$$\bar{D} = 90,4$$

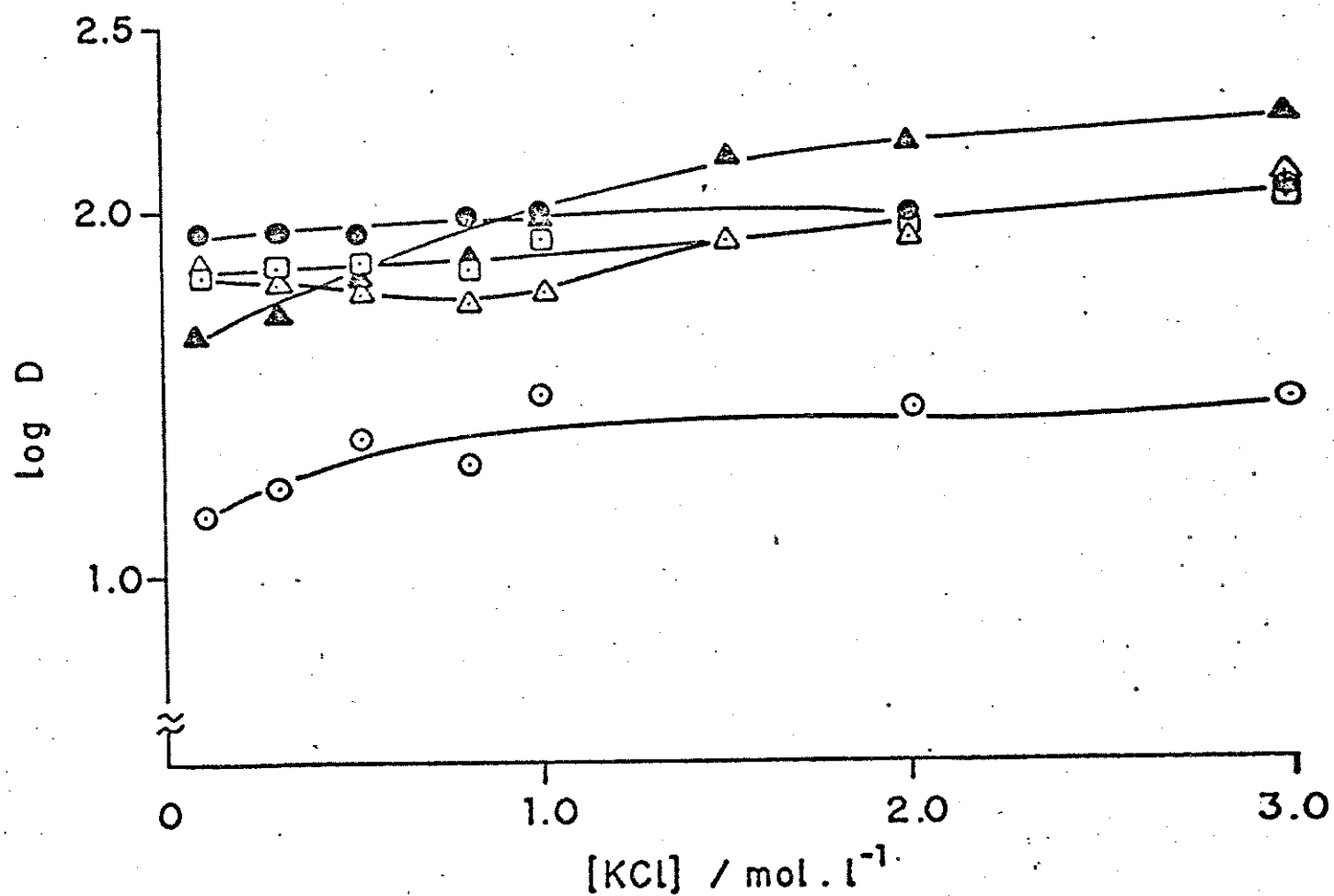


Figura 5. Coeficiente de distribuição do MCl_2 vs $[KCl]$. (○) Cu(II), (□) Zn(II), (●) Cd(II), (△) Ni(II) e (▲) Hg(II).

TABELA 11 - Adsorção de NiCl_2 sobre a superfície do SiL^+Cl^- na presença de LiCl em solução aquosa a 298 K

$[\text{LiCl}]$ (mol.l^{-1})	w (g)	$N_a \cdot 10^6$ (mol)	$N_s \cdot 10^6$ (mol)	$C \cdot 10^3$ (mol.l^{-1})	N_f (mmol.g^{-1})	log D
0,00	0,100	75,2	72,0	1,44	0,032	1,35
0,50	0,107	75,2	68,0	1,36	0,067	1,69
1,00	0,102	75,2	68,0	1,36	0,071	1,72
1,50	0,102	75,2	67,8	1,36	0,061	1,74
2,00	0,101	75,2	67,5	1,35	0,061	1,75
2,50	0,105	75,2	67,0	1,34	0,078	1,77

$$\log \bar{D} = 1,67$$

$$\bar{D} = 46,8$$

TABELA 12 - Adsorção de CuCl_2 sobre a superfície do SiL^+Cl^- na presença de LiCl em solução aquosa a 298 K

$[\text{LiCl}]$ (mol.l^{-1})	w (g)	$N_a \cdot 10^6$ (mol)	$N_s \cdot 10^6$ (mol)	$C \cdot 10^3$ (mol.l^{-1})	N_f (mmol.g^{-1})	log D
0,00	0,500	75,2	68,8	1,38	0,013	0,97
1,00	0,504	75,2	59,0	1,18	0,032	1,43
1,50	0,504	75,2	58,5	1,17	0,033	1,45
2,00	0,502	75,2	57,0	1,14	0,036	1,50
2,50	0,506	75,2	56,0	1,12	0,038	1,53
3,00	0,502	75,2	53,5	1,07	0,043	1,61

$$\log \bar{D} = 1,42$$

$$\bar{D} = 26,0$$

TABELA 13 - Adsorção de ZnCl_2 sobre a superfície do SiL^+Cl^- na presença de LiCl em solução aquosa a 298 K

$[\text{LiCl}]$ (mol.l ⁻¹)	w (g)	$N_a \cdot 10^6$ (mol)	$N_s \cdot 10^6$ (mol)	$C \cdot 10^3$ (mol.l ⁻¹)	N_f (mmol.g ⁻¹)	log D
0,00	0,506	72,3	65,0	1,30	0,014	1,05
0,50	0,504	72,3	64,0	1,28	0,017	1,11
1,00	0,510	72,3	64,5	1,29	0,015	1,08
2,00	0,500	72,3	61,5	1,23	0,022	1,25
2,50	0,502	72,3	60,0	1,20	0,025	1,29
3,00	0,500	72,3	60,5	1,21	0,024	1,31
4,00	0,521	72,3	59,0	1,18	0,026	1,33
5,00	0,490	72,3	57,5	1,15	0,030	1,42
5,50	0,505	72,3	56,5	1,13	0,031	1,44

$$\log \bar{D} = 1,25$$

$$\bar{D} = 17,8$$

TABELA 14 - Adsorção de CdCl_2 sobre a superfície do SiL^+Cl^- na presença de LiCl em solução aquosa a 298 K

$[\text{LiCl}]$ (mol.l^{-1})	w (g)	$N_a \cdot 10^6$ (mol)	$N_s \cdot 10^6$ (mol)	$C \cdot 10^3$ (mol.l^{-1})	N_f (mmol.g^{-1})	log D
0,00	0,503	65,1	64,0	1,28	0,002	0,23
0,50	0,502	65,1	63,0	1,26	0,004	0,52
1,00	0,504	65,1	63,0	1,26	0,004	0,52
1,50	0,499	65,1	62,0	1,24	0,006	0,69
2,00	0,501	65,1	57,5	1,15	0,015	1,12
2,50	0,501	65,1	57,3	1,15	0,016	1,13
3,00	0,500	65,1	57,0	1,14	0,016	1,15

$$\log \bar{D} = 0,77$$

$$\bar{D} = 5,83$$

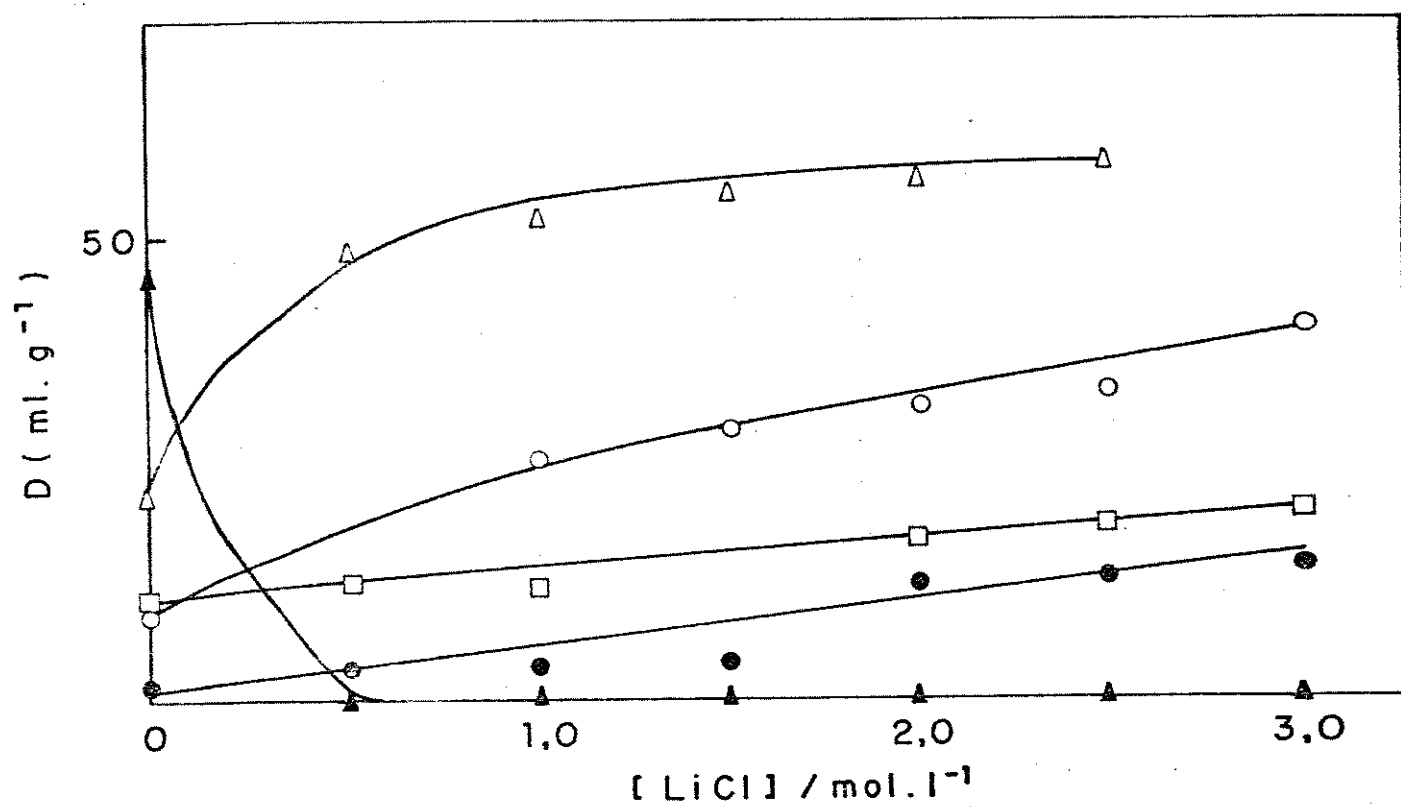


Figura 6. Coeficiente de distribuição do MCl_2 vs $[LiCl]$.

(○) Cu(II), (□) Zn(II), (●) Cd(II), (Δ) Ni(II) e
(▲) Hg(II).

IV.3. Efeito do Cátion do Eletrólito na Adsorção

Observamos pelos dados da Tabela 15, que o valor de $\log \bar{D}$ sofre uma influência relativamente grande do cátion do eletrólito. Isto pode ocorrer pela formação de pares iônicos do tipo $C_p^+ MCl_n^{z-n+p}$, em solução (108-110), que poderia, dependendo da constante de associação, diminuir a transferência do metal da fase de solução para a fase sólida.

Observamos por exemplo que o valor de $\log \bar{D}$ para o Cu(II) é bastante reduzido em solução de HCl em comparação com os valores de $\log \bar{D}$ obtidos em LiCl ou KCl (Tabela 15).

A partir desta observação, determinou-se a isoterma de adsorção de Cu(II) a partir de uma solução de eletrólito constituída de uma mistura binária de HCl + KCl, onde a concentração total foi mantida em 1,0 M. Neste caso, manteve-se constante a concentração total do íon cloreto, $[Cl^-] = 1,0$ M, e o que variou foi a fração molar de um dos cátions C^+ .

O aumento da fração molar X_{H^+} (Figura 7), fez com que ocorresse um decréscimo no valor de D . Isto sugere então que em concentrações maiores de H^+ , a formação de pares iônicos do tipo $H_p^+ MCl_n^{z-n+p}$ ($p \leq |z-n|$; esta condição deve ser observada, desde que se admite que espécies neutras não são adsorvidas) em solução seja favorecida, diminuindo então, a quantidade de ânions complexos que se transferem para a fase sólida.

Observamos também que o efeito do íon Li^+ sobre a adsorção do Hg(II) é bastante pronunciado, conforme mostram os dados da Tabela 16.

TABELA 15 - Valores médios dos coeficientes de distribuição, expressos em $\log \bar{D}$, para os eletrólitos HCl, LiCl e KCl, comparado com $\log K_3$ e $\log K_4$ (103-107).

	Ni	Cu	Zn	Cd	Hg
HCl	2,00	0,52	1,34	1,10	2,40
LiCl	1,69	1,45	1,27	0,89	-
KCl	1,88	1,36	1,89	1,97	1,96
$\log K_3$	0,40	0,20	-0,26	-0,24	0,70
$\log K_4$	-0,03	-0,77	-0,78	-0,63	0,50

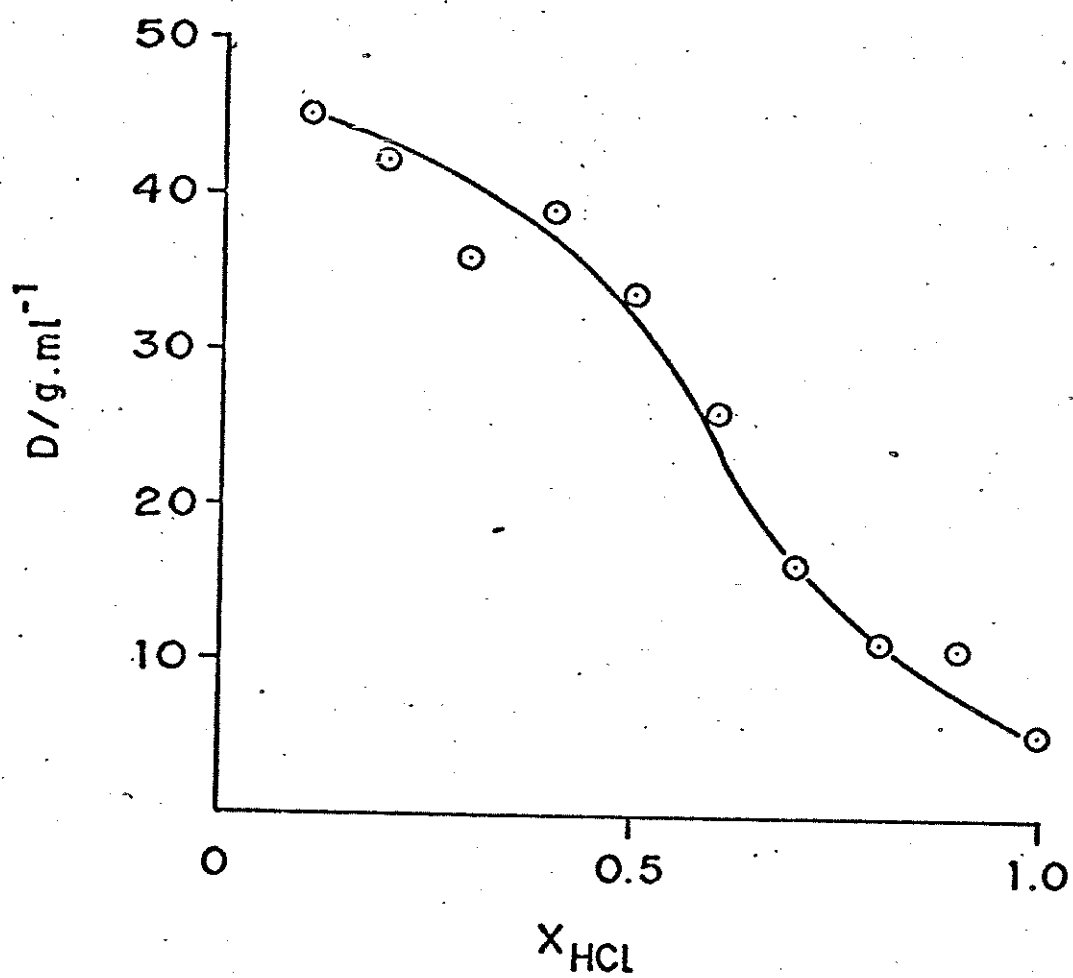


Figura 7. Coeficiente de distribuição do CuCl_2 vs fração molar de uma mistura HCl e KCl

TABELA 16 - Adsorção de HgCl_2 pelo SiL^+Cl^- de uma mistura binária de $\text{LiCl} - \text{HCl}$ e $\text{LiCl} - \text{KCl}$ em solução aquosa a 298 K

$\text{LiCl} - \text{HCl} \text{ (a)}$		$\text{LiCl} - \text{KCl} \text{ (a)}$	
D (ml.g^{-1})	X_{HCl}	D (ml.g^{-1})	X_{KCl}
-	0	-	0
-	0,15	-	0,15
-	0,25	-	0,25
-	0,50	-	0,50
-	0,75	-	0,75
19,8	0,85	19,8	0,85
256,5	1,0	49,2	1,0

(a) $[\text{LiCl}] + [\text{HCl}] = 1,0 \text{ M}$; $[\text{LiCl}] + [\text{KCl}] = 1,0 \text{ M}$.

Fica bastante claro neste caso que aumentando-se a fração molar do Li^+ em ambas as misturas, houve um decréscimo na quantidade do íon metálico adsorvido pela fase sólida. A explicação no presente caso deve ser atribuída a formação de par iônico do tipo $\text{Li}_p^+ \text{MCl}_n^{z-n+p}$ ($p \leq |z-n|$) em solução, cuja constante de associação seria suficientemente alta, para que em frações $X_{\text{Li}} > 0,15$ a adsorção do Hg(II) ficasse reduzida a zero.

O efeito do cátion do eletrólito sobre o coeficiente de distribuição é mostrado na Tabela 15 e na Figura 8.

Os valores das constantes K_3 e K_4 referem-se às constantes definidas através das equações:

$$K_3 = \frac{[\text{MCl}_3]}{[\text{MCl}_2][\text{Cl}^-]} \quad \text{e} \quad K_4 = \frac{[\text{MCl}_4^{2-}]}{[\text{MCl}_3][\text{Cl}^-]}$$

Observamos pela Figura 8, que existe um certo paralelismo entre K_3 e K_4 e o coeficiente de distribuição $\bar{D}$. O efeito do cátion do eletrólito, ou o efeito do cátion secundário, é mais significativo no caso do LiCl , onde o efeito de formação do par iônico $\text{Li}_p^+ \text{MCl}_n^{z-n+p}$ aparece mais pronunciadamente e cresce na ordem $\text{Ni} < \text{Cu} < \text{Zn} < \text{Cd} < \text{Hg}$.

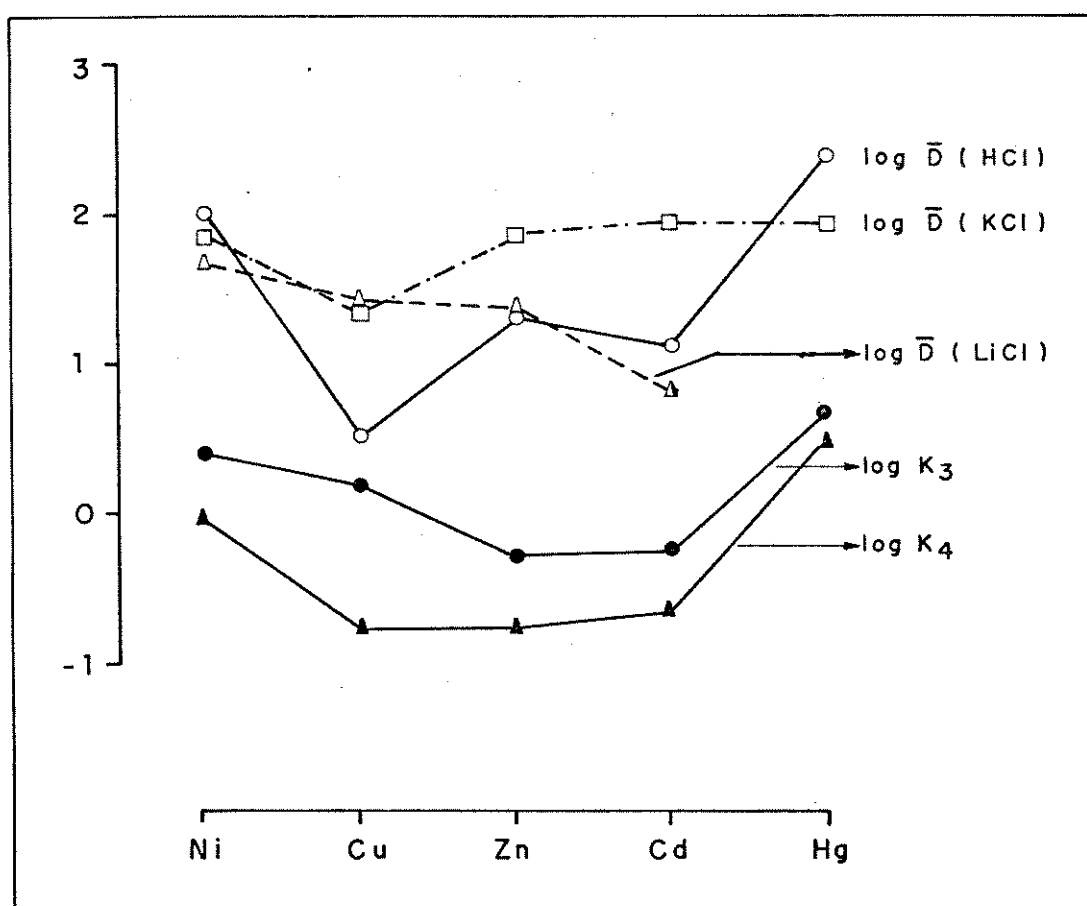


Figura 8. Correlação entre o coeficiente médio de distribuição ($\log \bar{D}$) e constantes K_3 e K_4 do MCl_2

IV.4. Adsorção de ânions Complexos em Meio Etanólico

As isotermas de adsorção demonstram que a sílica funcionalizada SiL^+Cl^- possui afinidade maior pelos metais em etanol, quando comparado com a afinidade em solvente aquoso, isto é, o coeficiente de distribuição aumenta grandemente (Tabela 17-22 e Figura 9). Este comportamento é devido em parte às constantes dielétricas, $\epsilon = 24,0$ e $\epsilon = 80$ para etanol e água respectivamente. A donicidade de Guttmann (DN) para cada solvente é $\text{DN}_{(\text{H}_2\text{O})} = 18$ e $\text{DN}_{(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})} = 30$ (111-114).

Portanto a transferência do íon metálico do solvente para a fase sólida depende fortemente da constante dielétrica do solvente e da constante de estabilidade da espécie complexa $\overline{\text{MCl}}_n^{z-n}$. Em solução aquosa a H_2O tendo alta constante dielétrica $\epsilon = 80$, a formação de complexos metálicos aniônicos ocorre com adição de grandes quantidades do eletrólito (Cl^- no presente caso) (115), para forçar a reação 2 para a direita, como foi mostrado anteriormente.

Tem sido observado experimentalmente na literatura que, para solventes onde o produto de $\text{DN} \times \epsilon < 900$, a solvatação do íon metálico e a dissociação dos complexos são muito menores (116). Por exemplo, a condutância molar de solução 1.10^{-3} M de MCl_2 em etanol é (em $\text{ohm}^{-1}.\text{cm}^{-2}.\text{mol}^{-1}$): $\text{Zn(II)} = 3,2$; $\text{Cd(II)} = 4,7$; $\text{Hg(II)} = 0,61$; $\text{Ni(II)} = 28,7$ e $\text{Cu(II)} = 10,8$. Portanto, em tais situações, os haletos metálicos pouco dissociados, em solução etanólica, são adsorvidos pela fase trocadora em quantidade muito alta em comparação com a adsorção em solução aquosa. Isto é observado para HgCl_2 , que é o menos dissociado em solução e o que apresenta maior adsorção na superfície.

Observando então, a capacidade de troca determinada da isoterma no ponto de saturação (Figura 9) são: $-0,11 \text{ mmol.g}^{-1}$ para Cu(II); $-0,18 \text{ mmol.g}^{-1}$ para Co(II); $-0,08 \text{ mmol.g}^{-1}$ para Zn(II); $-0,16 \text{ mmol.g}^{-1}$ para Cd(II); $-0,31 \text{ mmol.g}^{-1}$ para Hg(II) e nenhuma adsorção foi observada para Ni(II). É interessante observar que estes valores relativamente altos, em comparação com aqueles observados em solução aquosa, foram obtidos na ausência das soluções de eletrólito.

A ordem de afinidade observada resulta da constante de formação dos complexos aniônicos MCl_n^{z-n} ($z = 2$; $n = 3,4$) com Hg(II) sendo mais estável seguido por Cd(II) e o restante dos metais com constantes de formação semelhantes (103-107).

TABELA 17 - Adsorção do CuCl_2 na superfície do SiL^+Cl^- em etanol anidro, a 298 K

$N_a \cdot 10^4$ (mol)	$N_s \cdot 10^4$ (mol)	$N_f \cdot 10^3$ (mol.g ⁻¹)	$C \cdot 10^3$ (mol.l ⁻¹)	D (ml.g ⁻¹)
0,047	0,077	0,00	0,15	0,00
0,142	0,154	0,00	0,31	0,00
0,236	0,238	0,00	0,48	0,00
0,355	0,345	0,010	0,69	14,5
0,473	0,452	0,020	0,90	22,2
0,567	0,542	0,025	1,08	23,1
0,709	0,667	0,042	1,33	31,6
0,827	0,787	0,041	1,57	26,1
0,945	0,887	0,058	1,77	32,8
1,18	1,10	0,078	2,20	35,5
1,65	1,53	0,111	3,07	36,2

TABELA 18 - Adsorção de CoCl_2 na superfície do SiL^+Cl^- em etanol anidro, a 298 K

$N_a \cdot 10^4$ (mol)	$N_s \cdot 10^4$ (mol)	$N_f \cdot 10^3$ (mol.g ⁻¹)	$C \cdot 10^3$ (mol.l ⁻¹)	D (ml.g ⁻¹)
0,157	0,125	0,030	0,25	120
0,262	0,225	0,036	0,45	80,0
0,393	0,340	0,051	0,68	75,0
0,524	0,455	0,062	0,91	68,1
0,655	0,565	0,085	1,13	75,2
0,786	0,713	0,073	1,43	51,0
0,917	0,833	0,080	1,67	47,9
1,05	0,955	0,092	1,91	48,2
1,31	1,19	0,107	2,39	44,8
1,57	1,45	0,125	2,89	43,3
1,83	1,68	0,142	3,37	42,1
2,10	1,91	0,179	3,83	46,7

TABELA 19 - Adsorção de NiCl_2 na superfície do SiL^+Cl^- em etanol anidro, a 298 K

$N_a \cdot 10^4$ (mol)	$N_s \cdot 10^4$ (mol)	$N_f \cdot 10^3$ (mol.g ⁻¹)	$C \cdot 10^3$ (mol.l ⁻¹)	D (ml.g ⁻¹)
0,251	0,250	0,00	0,50	0,00
0,418	0,418	0,00	0,84	0,00
0,626	0,625	0,00	1,25	0,00
0,835	0,835	0,00	1,67	0,00
1,00	1,00	0,00	2,00	0,00
1,12	1,12	0,00	2,25	0,00
1,46	1,46	0,00	2,92	0,00
1,67	1,67	0,00	3,34	0,00
2,09	2,09	0,00	4,18	0,00
2,50	2,50	0,00	5,01	0,00

TABELA 20 - Adsorção de ZnCl_2 na superfície do SiL^+Cl^- em etanol anidro, a 298 K

$N_a \cdot 10^4$ (mol)	$N_s \cdot 10^4$ (mol)	$N_f \cdot 10^3$ (mol.g ⁻¹)	$C \cdot 10^3$ (mol.l ⁻¹)	D (ml.g ⁻¹)
0,171	0,144	0,027	0,29	93,1
0,285	0,253	0,031	0,51	60,8
0,428	0,383	0,043	0,77	55,8
0,570	0,510	0,054	1,02	52,9
0,684	0,625	0,056	1,25	44,8
0,855	0,795	0,057	1,59	35,8
0,998	0,920	0,073	1,84	39,7
1,14	1,06	0,073	2,13	34,3
1,42	1,32	0,098	2,65	37,0
1,99	1,91	0,081	3,82	21,2
2,28	2,20	0,079	4,40	18,0

TABELA 21 - Adsorção de CdCl_2 na superfície do SiL^+Cl^- em etanol anidro, a 298 K

$N_a \cdot 10^4$ (mol)	$N_s \cdot 10^4$ (mol)	$N_f \cdot 10^3$ (mol.g ⁻¹)	$C \cdot 10^3$ (mol.l ⁻¹)	D (ml.g ⁻¹)
0,152	0,092	0,058	0,19	305
0,253	0,168	0,083	0,34	244
0,379	0,278	0,094	0,56	168
0,505	0,416	0,088	0,83	106
0,606	0,499	0,102	1,00	102
0,758	0,632	0,120	1,26	95,0
0,884	0,761	0,112	1,52	73,7
1,01	0,877	0,128	1,75	73,1
1,26	1,13	0,134	2,25	59,6
1,51	1,36	0,148	2,72	54,4
1,77	1,59	0,168	3,18	52,8
2,02	1,85	0,162	3,71	43,7

TABELA 22 - Adsorção de HgCl_2 na superfície do SiL^+Cl^- em etanol anidro, a 298 K

$N_a \cdot 10^4$ (mol)	$N_s \cdot 10^4$ (mol)	$N_f \cdot 10^3$ (mol.g ⁻¹)	$C \cdot 10^3$ (mol.l ⁻¹)	D (ml.g ⁻¹)
0,202	0,140	0,062	0,28	221
0,253	0,161	0,091	0,32	283
0,379	0,250	0,124	0,50	248
0,556	0,353	0,187	0,71	265
0,707	0,445	0,258	0,89	290
0,859	0,568	0,281	1,14	246
1,06	0,763	0,293	1,52	193
1,26	0,965	0,284	1,93	147
1,51	1,20	0,302	2,40	126
1,77	1,46	0,294	2,91	101
2,02	1,69	0,319	3,39	94,0

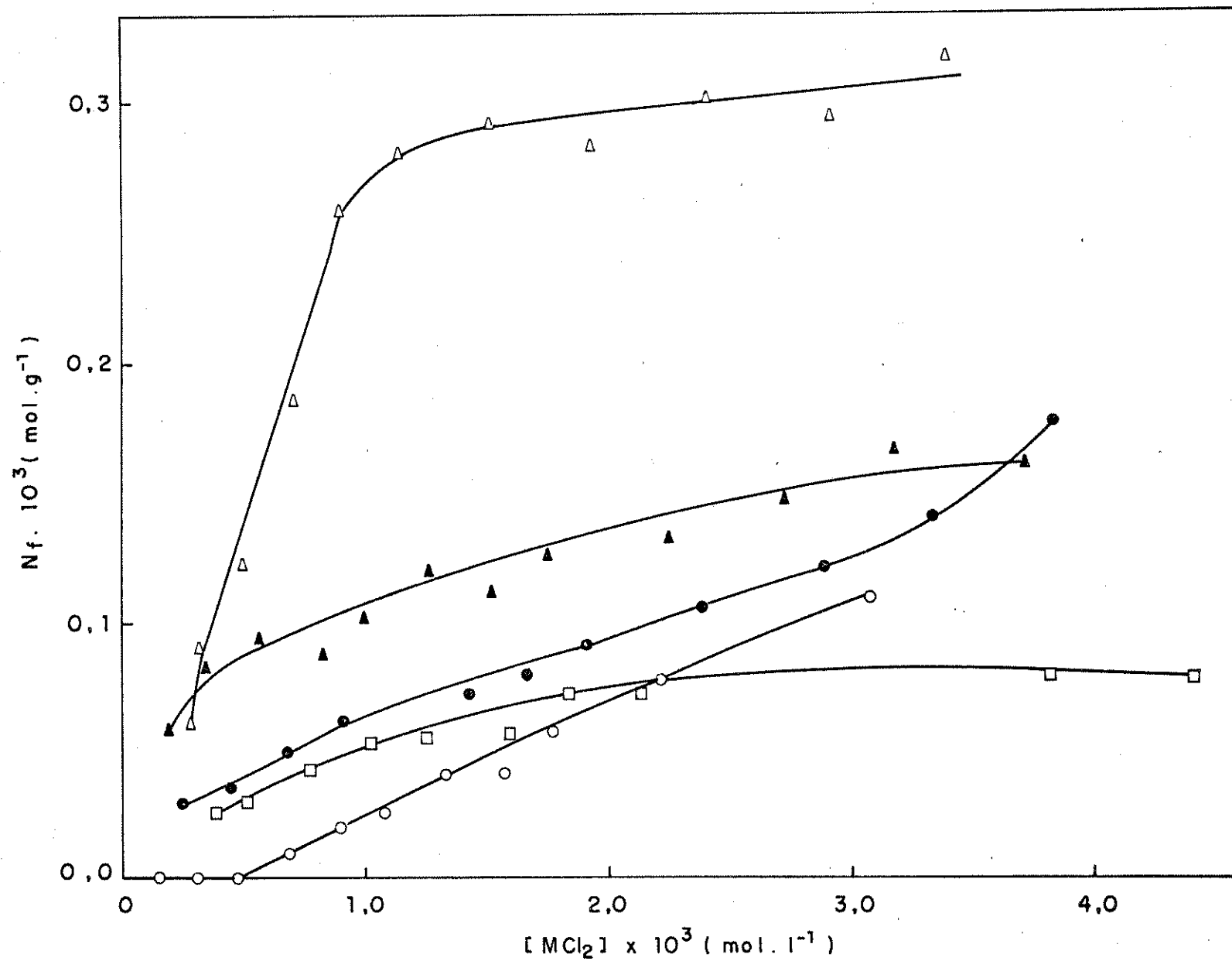


Figura 9. Isotherma de adsorção de MCl_2 [$M = (\bullet)$ Co, ($\circ$) Cu, ($\square$) Zn, ($\blacktriangle$) Cd e ($\triangle$) Hg] em solução etanólica na superfície do SiL^+Cl^- a 298 K

IV.5. Adsorção de MCl_2 sobre a Superfície do SiL^+Cl^- em Solução Etanólica na Presença de $LiCl$

A adição do eletrólito, tais como $LiCl$, para uma concentração isomolar de MCl_2 (fixo em $1,5 \cdot 10^{-3}$ M) em solução etanólica, pode favorecer a adsorção das espécies $\overline{MCl}_n^{z-n}$ ($n > z$) pela fase sólida, como é mostrado na Tabela 23 e Figura 10. Observou-se que para o $Cu(II)$, o valor de N_f se aproxima a um valor constante de $0,12 \text{ mmol.g}^{-1}$. Sabendo que a relação $\Sigma \overline{MCl}_n^{z-n} / Cl^-$ (onde Cl^- é a quantidade de Cl^- trocável por grama do material) está próxima de $0,39$; isto significa que a espécie adsorvida pode ser $CuCl_4^{2-}$.

Para outros íons metálicos de $Co(II)$, $Ni(II)$, $Cd(II)$, $Zn(II)$ e $Hg(II)$, resultou na redução da adsorção, em magnitude, muito maior do que o observado em soluções aquosas em condições semelhantes (Tabelas 24-28 e Figura 10). O $Ni(II)$, por exemplo, que é fortemente solvatado em solução, não é adsorvido na superfície da sílica funcionalizada, mesmo na presença de $LiCl$ em concentrações mais elevadas.

Mas, para $Co(II)$, $Cd(II)$, $Zn(II)$ e $Hg(II)$, o valor de N_f diminui com a concentração do eletrólito. Esta diminuição na presença do eletrólito é presumivelmente devido a formação de espécies fracamente ligadas na superfície e portanto na presença de grandes concentrações do $LiCl$, o próprio Cl^- pode competir com o adsorbato para o sítio de adsorção.

Um fator muito interessante que pode ser considerado baseado em argumentos eletrostáticos é a formação do par iônico do tipo $Li_m \overline{MCl}_n^{z-n+m}$, que deve possuir uma constante de associação muito alta num solvente de baixa constante dielétrica (117).

TABELA 23 - Adsorção de CuCl_2 sobre a SiL^+Cl^- em etanol anidro a 298 K,
em presença de LiCl

$N_a \cdot 10^4$ (mol)	$N_f \cdot 10^3$ (mol.g ⁻¹)	$C \cdot 10^3$ (mol.l ⁻¹)	[LiCl] (mol.l ⁻¹)	D (ml.g ⁻¹)
0,777	0,051	1,45	0,00	35,2
0,777	0,050	1,45	0,01	34,5
0,777	0,054	1,45	0,05	37,2
0,777	0,058	1,43	0,08	40,6
0,777	0,062	1,43	0,10	43,4
0,777	0,075	1,40	0,15	53,6
0,777	0,098	1,36	0,30	72,1
0,777	0,099	1,35	0,50	73,3
0,777	0,113	1,33	0,75	85,0
0,777	0,114	1,32	0,90	86,4
0,777	0,115	1,32	1,00	87,1
0,777	0,113	1,33	1,20	85,0

TABELA 24 - Adsorção de CoCl_2 sobre SiL^+Cl^- em etanol anidro a 298 K,
em presença de LiCl

$N_a \cdot 10^4$ (mol)	$N_f \cdot 10^3$ (mol.g ⁻¹)	$C \cdot 10^3$ (mol.l ⁻¹)	[LiCl] (mol.l ⁻¹)	D (ml.g ⁻¹)
1,17	0,086	2,17	0,00	39,6
1,17	0,091	2,16	0,01	42,1
1,17	0,101	2,14	0,05	47,2
1,17	0,079	2,18	0,08	36,2
1,17	0,044	2,25	0,10	19,6
1,17	0,052	2,23	0,15	23,3
1,17	0,048	2,25	0,30	21,3
1,17	0,046	2,25	0,50	20,4
1,17	0,060	2,22	0,75	27,0
1,17	0,031	2,28	0,90	13,6
1,17	0,029	2,29	1,00	12,7
1,17	0,033	2,28	1,20	14,5

TABELA 25 - Adsorção de ZnCl_2 sobre SiL^+Cl^- em etanol anidro a 298 K,
em presença de LiCl

$N_a \cdot 10^4$ (mol)	$N_f \cdot 10^3$ (mol.g ⁻¹)	$C \cdot 10^3$ (mol.l ⁻¹)	[LiCl] (mol.l ⁻¹)	D (ml.g ⁻¹)
0,775	0,054	1,44	0,00	37,5
0,775	0,044	1,46	0,01	30,1
0,775	0,037	1,47	0,05	25,2
0,775	0,034	1,48	0,08	23,0
0,775	0,020	1,51	0,15	13,2
0,775	0,014	1,52	0,30	9,2
0,775	0,015	1,52	0,75	9,9
0,775	0,020	1,51	0,90	13,2
0,775	0,024	1,50	1,00	16,0
0,775	0,030	1,49	1,20	20,1

TABELA 26 - Adsorção de CdCl_2 sobre SiL^+Cl^- em etanol anidro a 298 K,
em presença de LiCl

$N_a \cdot 10^4$ (mol)	$N_f \cdot 10^3$ (mol.g ⁻¹)	$C \cdot 10^3$ (mol.l ⁻¹)	[LiCl] (mol.l ⁻¹)	D (ml.g ⁻¹)
0,778	0,106	1,34	0,00	79,1
0,778	0,089	1,37	0,01	65,0
0,778	0,067	1,42	0,05	47,2
0,778	0,066	1,42	0,08	46,5
0,778	0,067	1,42	0,10	47,2
0,778	0,054	1,45	0,15	37,2
0,778	0,050	1,45	0,30	34,5
0,778	0,027	1,50	0,50	18,0
0,778	0,015	1,53	0,75	9,8
0,778	0,012	1,53	0,90	7,8
0,778	0,011	1,53	1,00	7,2
0,778	0,015	1,52	1,20	9,9

TABELA 27 - Adsorção de NiCl_2 sobre SiL^+Cl^- em etanol anidro a 298 K,
em presença de LiCl

$N_a \cdot 10^4$ (mol)	$N_f \cdot 10^3$ (mol.g ⁻¹)	$C \cdot 10^3$ (mol.l ⁻¹)	[LiCl] (mol.l ⁻¹)	D (ml.g ⁻¹)
1,25	-	2,57	0,00	-
1,25	-	2,57	0,01	-
1,25	-	2,60	0,05	-
1,25	-	2,62	0,08	-
1,25	-	2,63	0,10	-
1,25	-	2,59	0,15	-
1,25	-	2,63	0,30	-
1,25	-	2,67	0,50	-
1,25	-	2,67	0,75	-
1,25	-	2,70	1,00	-
1,25	-	2,71	1,20	-

TABELA 28 - Adsorção de HgCl_2 sobre SiL^+Cl^- em etanol anidro a 298 K,
em presença de LiCl

$N_a \cdot 10^4$ (mol)	$N_f \cdot 10^3$ (mol.g ⁻¹)	$C \cdot 10^3$ (mol.l ⁻¹)	[LiCl] (mol.l ⁻¹)	D (ml.g ⁻¹)
0,778	0,225	1,08	0,00	208
0,778	0,177	1,20	0,01	148
0,778	0,141	1,26	0,05	112
0,778	0,122	1,31	0,08	93,0
0,778	0,092	1,37	0,10	67,2
0,778	0,076	1,40	0,15	54,3
0,778	0,056	1,44	0,30	38,9
0,778	0,032	1,49	0,50	21,5
0,778	0,017	1,52	0,75	11,2
0,778	0,008	1,54	0,90	5,2
0,778	0,005	1,54	1,00	3,2
0,778	0,003	1,55	1,20	1,9

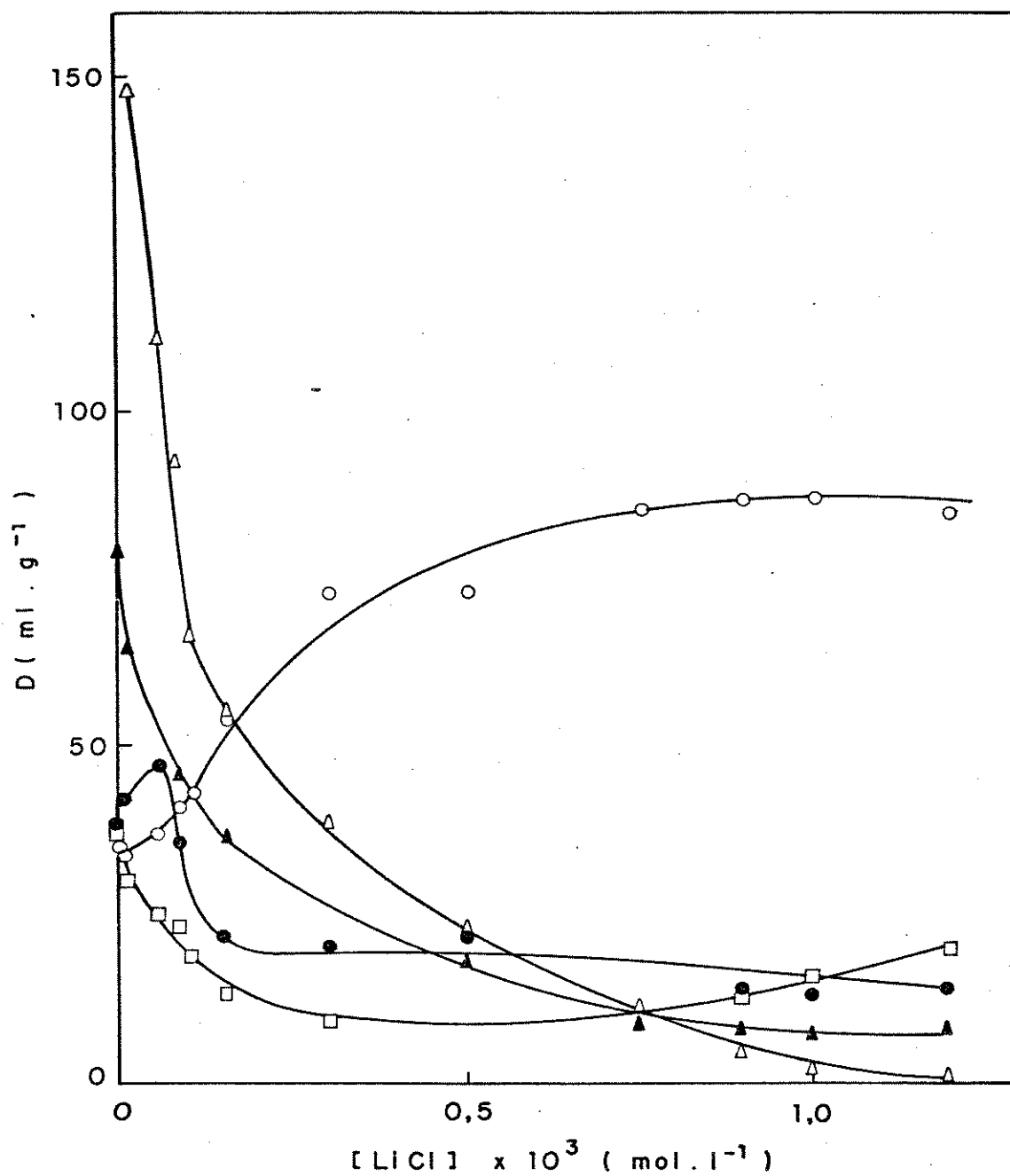


Figura 10. Isotherma de adsorção de CuCl_2 (○); CoCl_2 (●); ZnCl_2 (□); CdCl_2 (▲) e HgCl_2 (Δ) vs. concentração de solução etanólica de LiCl na superfície do SiL^+Cl^- a 298 K.

IV.6. Adsorção de CuCl_2 e CoCl_2 sobre a Superfície do SiL^+Cl^- em Solução Acetônica

As isotermas de adsorção em solução de acetona são mostradas nas Tabelas 29 e 30 e na Figura 11.

Em comparação com a água e etanol, a acetona possui uma constante dielétrica mais baixa, $\epsilon = 20,7$ à temperatura ambiente. Os valores observados de N_f são portanto muito mais altos neste solvente.

Como vimos anteriormente, a adsorção do íon metálico na forma de ânion complexo MCl_n^{z-n} depende de:

- i) estabilidade do ânion complexo;
- ii) constante dielétrica;
- iii) número de doação de Gutmann (15).

Portanto os íons metálicos são muito mais associados neste solvente e, em consequência, efetivamente mais adsorvidos pela fase sólida. Entretanto, de acordo com a equação 2, se admitirmos que somente os grupos organofuncionais são os responsáveis pela adsorção, a quantidade de íons metálicos transferidos da solução para a fase sólida vai depender também de:

- i) quantidade de N_o de grupos organofuncionais presos à superfície;
- ii) a carga do complexo MCl_n^{z-n} ($n > z$)

Consequentemente, o valor de N_f deve se aproximar de um valor constante no limite de saturação da superfície para cada metal, ou seja:

$$N_f^{\text{máx}} = |N_f|_{C \rightarrow \infty}$$

As isotermas da Figura 11 mostram para o Co(II) e Cu(II) que os valores de $N_f^{\text{máx}}$ são respectivamente 0,18 e 0,22 mmol.g⁻¹.

TABELA 29 - Adsorção de CuCl_2 na superfície do SiL^+Cl^- em acetona a 298 K

$N_a \cdot 10^4$ (mol)	$N_s \cdot 10^4$ (mol)	$N_f \cdot 10^3$ (mol.g ⁻¹)	$C \cdot 10^3$ (mol.l ⁻¹)	D (ml.g ⁻¹)
0,158	0,055	0,099	0,11	900
0,264	0,125	0,137	0,25	548
0,396	0,220	0,168	0,44	382
0,528	0,335	0,184	0,67	275
0,634	0,430	0,198	0,86	230
0,792	0,575	0,209	1,15	182
0,896	0,655	0,234	1,31	179
0,924	0,705	0,213	1,41	151
1,06	0,820	0,227	1,64	138
1,32	1,08	0,220	2,16	102
1,58	1,34	0,227	2,68	84,7
2,11	1,88	0,227	3,76	60,4

TABELA 30 - Adsorção de CoCl_2 na superfície do SiL^+Cl^- em acetona, a 298 K

$N_a \cdot 10^4$ (mol)	$N_s \cdot 10^4$ (mol)	$N_f \cdot 10^3$ (mol.g ⁻¹)	$C \cdot 10^3$ (mol.l ⁻¹)	D (ml.g ⁻¹)
0,058	0,016	0,041	0,03	1242
0,086	0,020	0,063	0,04	1575
0,115	0,023	0,091	0,05	1820
0,158	0,043	0,109	0,09	1211
0,274	0,113	0,150	0,23	652
0,411	0,238	0,163	0,48	340
0,548	0,375	0,160	0,75	213
0,685	0,515	0,168	1,03	163
0,822	0,650	0,166	1,30	128
0,959	0,783	0,174	1,57	111
1,10	0,920	0,173	1,84	94,0
1,37	1,18	0,172	2,37	72,6
1,64	1,45	0,178	2,90	61,4
1,92	1,73	0,179	3,46	51,7
2,19	2,01	0,181	4,01	44,8

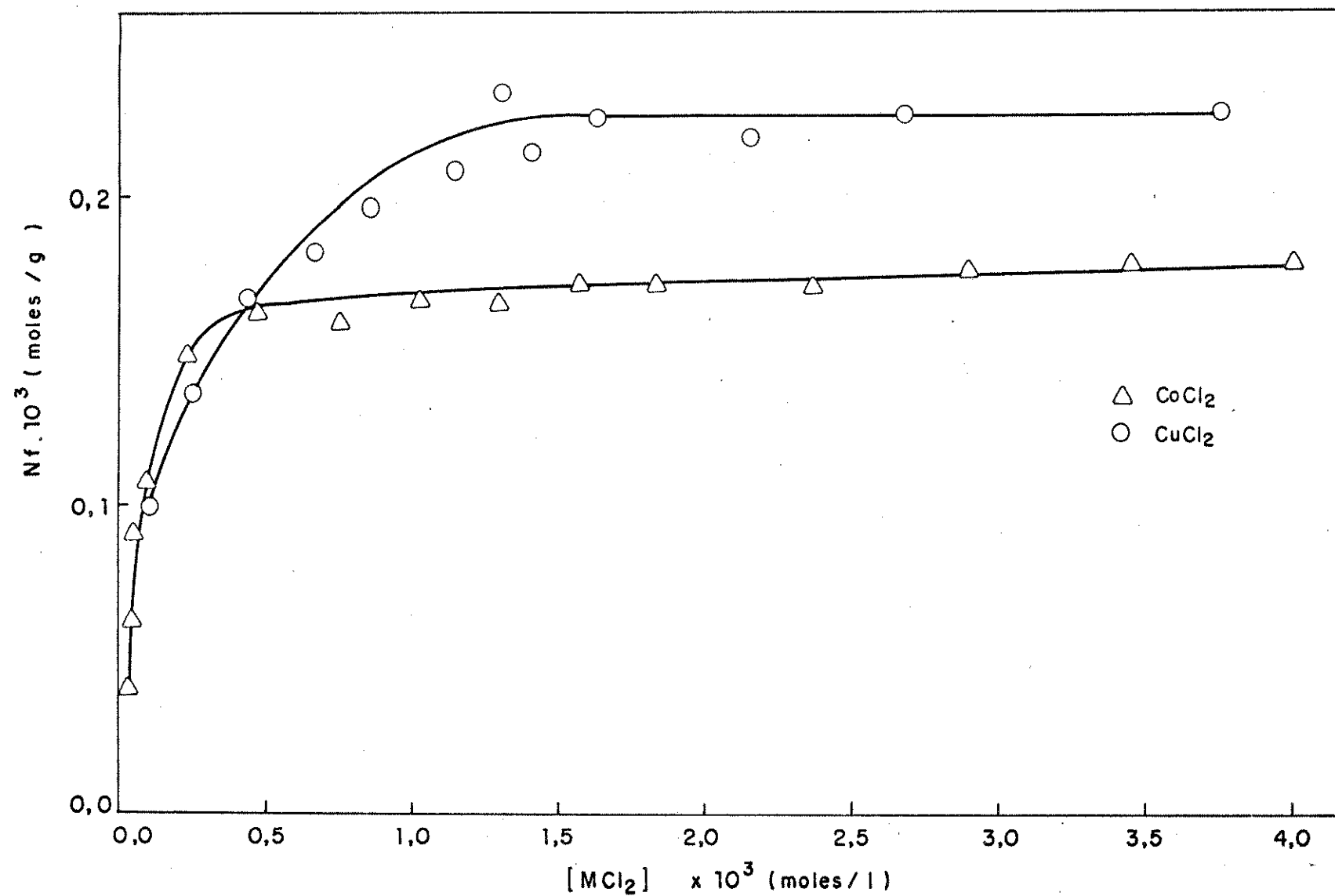


Figura 11. Isotherma de adsorção de $CoCl_2$ (Δ) e $CuCl_2$ ($\circ$) em acetona na superfície do SiL^+Cl^- a 298 K.

IV.7. Invasão da Superfície pelo Íon Metálico

As isotermas de adsorção do íon Co(II) de uma solução de etanol e acetona, mostraram um aspecto interessante. Nas Figuras 12 e 13, Tabelas 31 e 32, as curvas 12.1 e 13.1, correspondem às isotermas de adsorção do metal em acetona e etanol, respectivamente. Observa-se na Figura 12.1 que o valor de $N_f^{\text{máx}} = 0,18 \text{ mmol.g}^{-1}$, enquanto que a Figura 12.2 mostra um valor de $N_f^{\text{máx}} = 0,13 \text{ mmol.g}^{-1}$. A Figura 12.2 foi obtida da isoterma 12.1, onde o sólido contendo o metal adsorvido foi lavado e o metal redeterminado, conforme os procedimentos descritos na parte experimental (Secção III.7). Já a Figura 13.1 mostra que a isoterma não tende a um valor constante, enquanto que a Figura 13.2 mostra que a isoterma tende a um valor constante $N_f^{\text{máx}} = 0,06 \text{ mmol.g}^{-1}$.

Como foi visto na equação (secção 7) da parte experimental:

$$N_f' = \frac{(N_a - N_s)}{w} + I_f$$

a quantidade total do metal adsorvida pode ser escrita através da equação:

$$N_f' = \frac{\sum \overline{MCI}^{z-n}}{w} + I_f$$

Quando não ocorre invasão ($I_f = 0$), podemos definir a fração de ocupação dos sítios ativos na superfície modificada através da equação:

$$\theta = \frac{\sum \overline{MCI}_n^{z-n}}{w \cdot N_0} = \frac{N_f}{N_0} \quad (n > z)$$

onde: N_o é a quantidade de grupos organofuncionais ligados à superfície por grama do material.

Como o valor da fração deve estar compreendida entre os valores $0 \leq \phi \leq 1$, a Figura 12.1 indica que no limite de saturação $\phi = 0,58$ (considerando que $N_o = 0,31 \text{ mmol.g}^{-1}$) enquanto que na isoterma "corrigida", o valor de $\phi = 0,42$. Na Figura 13.2, o valor de $N_f^{\text{máx}} = 0,06$, o que indica um valor de $\phi = 0,19$. Tanto em etanol quanto em acetona, observou-se portanto que outras espécies, possivelmente CoCl_2 , foram adsorvidas por sítios constituídos pelos grupos silanóis (12).

Portanto, nas Figuras 12 e 13, a diferença entre as curvas 1 e 2, nos fornece a quantidade de invasão do metal para cada ponto da curva.

TABELA 31 - Coeficiente de invasão do CoCl_2 sobre SiL^+Cl^- em etanol anidro

N_f'	N_f	I_f
0,030	0,027	0,003
0,036	0,028	0,008
0,051	0,032	0,019
0,062	0,038	0,024
0,085	0,042	0,043
0,073	0,042	0,031
0,080	0,047	0,033
0,092	0,051	0,041
0,107	0,052	0,055
0,125	0,058	0,067
0,142	0,059	0,083
0,179	0,059	0,120

Onde $I_f = N_f' - N_f$
 N_f' , N_f e I_f são dadas em mmol.g^{-1}

TABELA 32 - Coeficiente de invasão do CoCl_2 sobre SiL^+Cl^- em acetona

N_f'	N_f	I_f
0,109	0,105	0,004
0,150	0,115	0,035
0,163	0,114	0,049
0,160	0,126	0,034
0,168	0,128	0,040
0,166	0,121	0,045
0,174	0,133	0,041
0,173	0,122	0,051
0,172	0,130	0,042
0,178	0,121	0,057
0,179	0,132	0,047
0,181	0,135	0,046

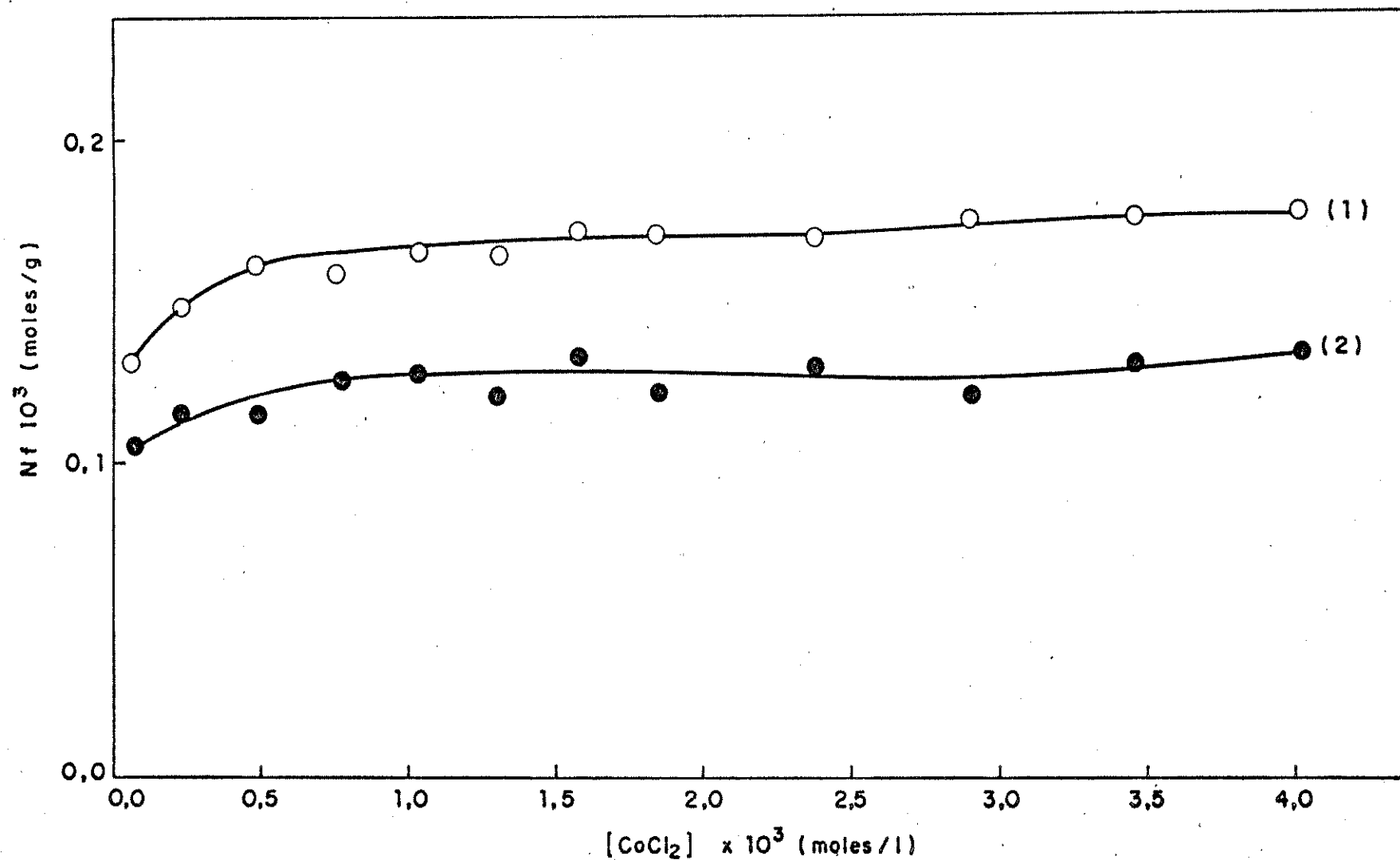


Figura 12. (1) Isoterma de adsorção do CoCl_2 sobre SiL^+Cl^- em acetona a 298 K.
 (2) Invasão do CoCl_2 sobre SiL^+Cl^- .

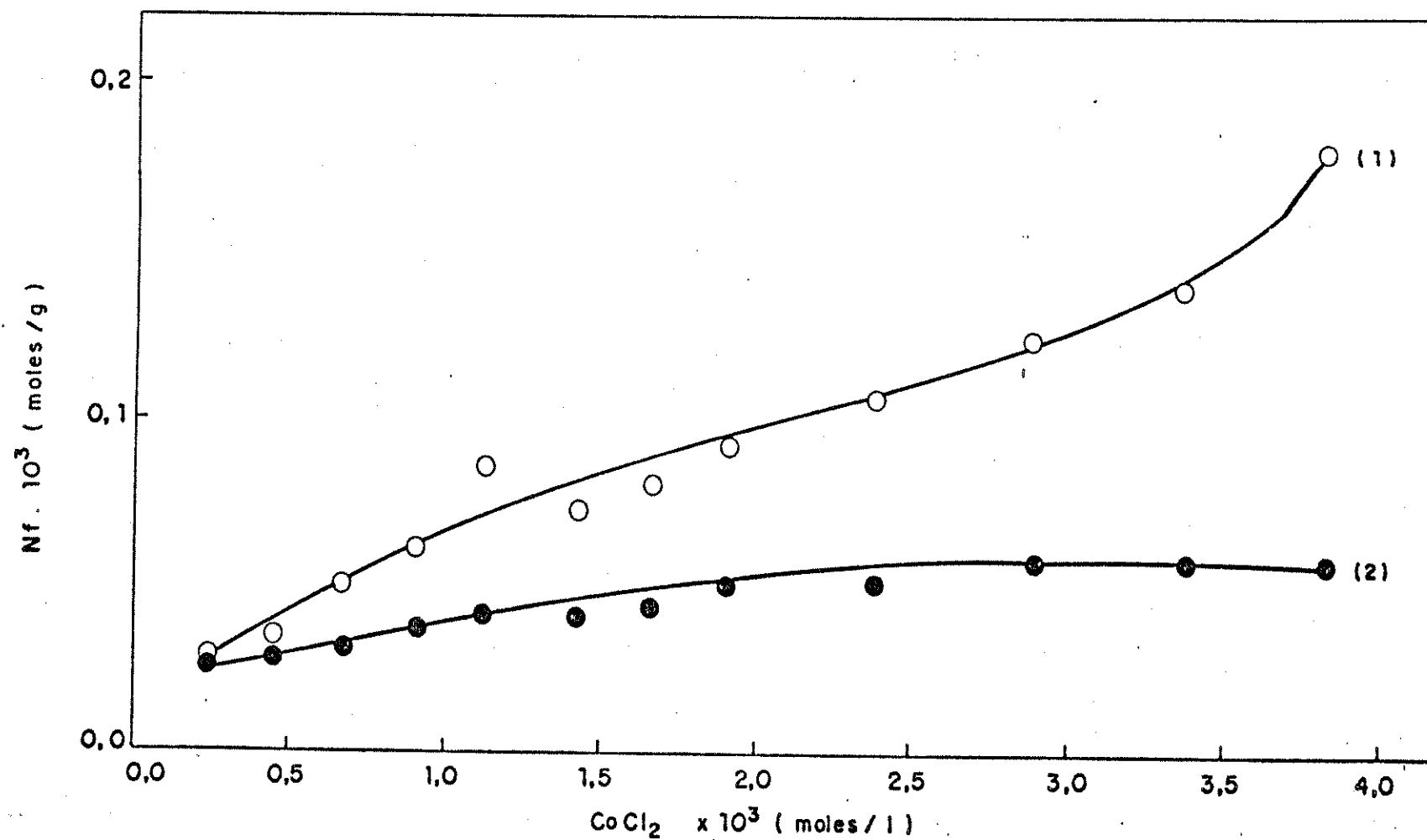


Figura 13. (1) Isotherma de adsorção do CoCl_2 sobre SiL^+Cl^- em etanol anidro.
 (2) Invasão do CoCl_2 sobre SiL^+Cl^- .

IV.8. Isoterma de Adsorção do MCl_2 em uma Mistura Binária Etanol- água

Os estudos das isotermas de adsorção a partir de uma solução binária de $C_2H_5OH-H_2O$, foram efetuadas para todos os metais. Analisamos, então, tanto a adsorção como a eluição dos íons usando esta mistura binária. Os resultados são apresentados nas Tabelas 33-37. As isotermas desses íons metálicos mostram que (Figura 14), o coeficiente de distribuição D (em $ml.g^{-1}$) diminui com o aumento da fração molar, X_{H_2O} , e consequentemente com o aumento da constante dielétrica (ϵ) da mistura.

Observou-se que o $Hg(II)$ foi o mais adsorvido em toda a faixa de composição $C_2H_5OH-H_2O$, exceto a $X_{H_2O} = 1$, na qual nenhum metal é transferido da solução para a fase sólida.

Devido então a uma maior estabilidade das espécies complexas do $Hg(II)$, $Cd(II)$ e $Zn(II)$, a seletividade do SiL^+Cl^- para este grupo de metais é bem maior.

TABELA 33 - Adsorção de CuCl_2 na superfície do SiL^+Cl^- em uma mistura binária de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$ a 298 K

$N_a \cdot 10^4$ (mol)	$N_f \cdot 10^3$ (mol.g ⁻¹)	$C \cdot 10^3$ (mol.l ⁻¹)	$x_{\text{H}_2\text{O}}$	D (ml.g ⁻¹)
0,782	0,044	1,47	0,00	29,9
0,782	0,011	1,54	0,27	7,1
0,782	0,016	1,53	0,51	10,5
0,782	0,002	1,56	0,63	1,3
0,782	0,015	1,53	0,76	9,8
0,782	0,014	1,56	1,00	9,0

TABELA 34 - Adsorção de HgCl_2 na superfície do SiL^+Cl^- em uma mistura binária de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ - H_2O a 298 K

$N_a \cdot 10^4$ (mol)	$N_f \cdot 10^3$ (mol.g ⁻¹)	$C \cdot 10^3$ (mol.l ⁻¹)	$x_{\text{H}_2\text{O}}$	D (ml.g ⁻¹)
0,782	0,219	1,12	0,00	196
0,782	0,128	1,30	0,27	98,5
0,782	0,079	1,40	0,51	56,4
0,782	0,022	1,52	0,76	14,5
0,782	0,004	1,55	1,00	2,6

TABELA 35 - Adsorção de CoCl_2 na superfície do SiL^+Cl^- em uma mistura binária de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$ a 298 K

$N_a \cdot 10^4$ (mol)	$N_f \cdot 10^3$ (mol.g ⁻¹)	$C \cdot 10^3$ (mol.l ⁻¹)	$x_{\text{H}_2\text{O}}$	D (ml.g ⁻¹)
0,782	0,051	1,46	0,00	34,9
0,782	0,002	1,56	0,27	1,3
0,782	0,002	1,56	0,51	1,3
0,782	0,002	1,56	0,76	1,3
0,782	0,002	1,56	1,00	1,3

TABELA 36 - Adsorção de ZnCl_2 na superfície do SiL^+Cl^- em uma mistura binária de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$ a 298 K

$N_a \cdot 10^4$ (mol)	$N_f \cdot 10^3$ (mol.g ⁻¹)	$C \cdot 10^3$ (mol.l ⁻¹)	$x_{\text{H}_2\text{O}}$	D (ml.g ⁻¹)
0,781	0,063	1,42	0,00	44,4
0,781	0,026	1,51	0,27	17,2
0,781	0,001	1,56	0,51	0,6
0,781	0,001	1,56	0,76	0,6
0,781	0,001	1,56	1,00	0,6

TABELA 37 - Adsorção de CdCl_2 na superfície do SiL^+Cl^- em uma mistura binária de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$ a 298 K

$N_a \cdot 10^4$ (mol)	$N_f \cdot 10^3$ (mol.g ⁻¹)	$C \cdot 10^3$ (mol.l ⁻¹)	$x_{\text{H}_2\text{O}}$	D (ml.g ⁻¹)
0,782	0,098	1,36	0,00	72,1
0,782	0,046	1,47	0,27	31,3
0,782	0,002	1,56	0,51	1,3
0,782	0,002	1,56	0,76	1,3
0,782	0,002	1,56	1,00	1,3

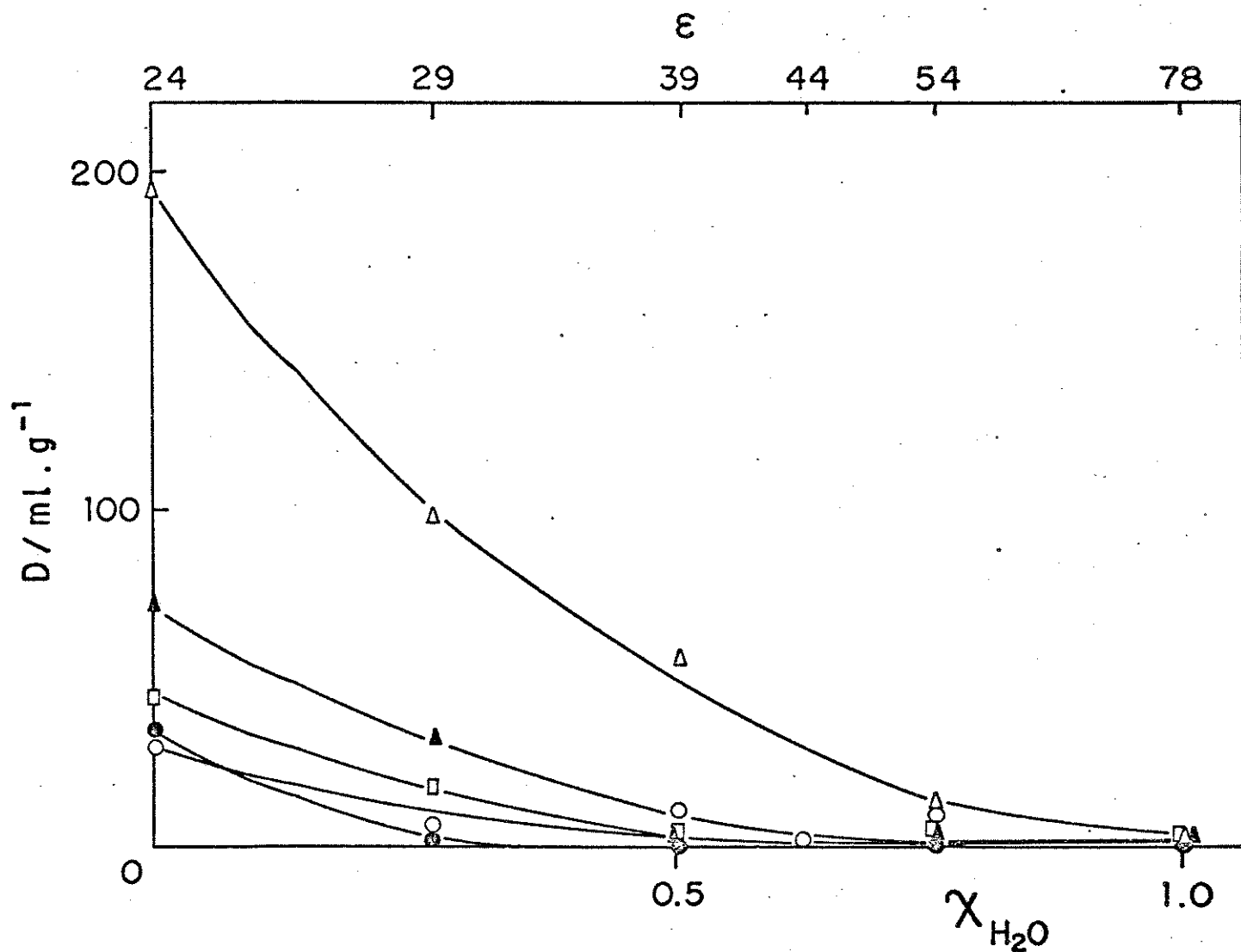


Figura 14. Coeficiente de distribuição do MCl_2 [$M = (\bullet)$ Co, $(\circ)$ Cu, $(\square)$ Zn, $(\blacktriangle)$ Cd e (Δ) Hg] vs. fração molar, X_{H_2O} , em uma mistura binária de $C_2H_5OH-H_2O$ e respectiva constante dielétrica, ϵ , a 298 K.

IV.9. Pré-Concentração dos Íons Metálicos (MCl_2) na Coluna Empacotada com SiL^+Cl^-

As sílicas gel com superfícies quimicamente modificadas são atualmente muito utilizadas em pré-concentração de íons em solução.

IV.9.1. Solução aquosa

No presente trabalho foram realizados experimentos de pré-concentração dos íons metálicos, empregando-se uma coluna cromatográfica, como descrito na parte experimental no item III.8.1.

A capacidade de adsorção dos íons metálicos pelo SiL^+Cl^- , bem como a seletividade apresentada pelo mesmo torna este material extremamente interessante para ser utilizado em colunas cromatográficas. Na Tabela 38 mostramos que SiL^+Cl^- é capaz de pré-concentrar os íons e depois facilmente liberá-los por eluição com solvente puro, assegurando em todo caso uma recuperação de praticamente 100%.

IV.9.2. Solução etanólica

Foram realizados também experimentos de pré-concentração dos íons metálicos, usando uma coluna empacotada com o material adsorvente, em meio etanólico, descrito no item III.8.2. Foram obtidos uma série de resultados apresentados na Tabela 39, referentes à recuperação dos íons metálicos, que foram totalmente adsorvidos quando as soluções foram percoladas.

TABELA 38 - Pré-concentração dos íons metálicos numa coluna
empacotada com SiL^+Cl^- , usando H_2O como solvente

Metais	$N_a \cdot 10^5$ (mol)	$N_r \cdot 10^5$ (mol)	$(N_r/N_a) \cdot 100$ %
Ni(II)	5,02	5,00	99,6
Cu(II)	4,90	4,90	100,0
Zn(II)	4,92	4,90	99,7
Cd(II)	4,89	4,89	100,0
Hg(II)	4,95	4,93	99,6

N_a = moles de metal percolados pela coluna

N_r = moles de metal recuperados.

TABELA 39 - Adsorção e recuperação do íon metálico adsorvido sobre SiL^+Cl^- ,
usando etanol como solvente

	Co	Cu	Zn	Cd	Hg ^a
Íon metálico adicionado (μmol)	11,6	9,75	10,04	9,93	9,10
Íon metálico recuperado (μmol)	11,6	9,70	9,70	9,80	9,00
Recuperação (%)	100	99,5	97,6	99,4	98,9

^a Eluição com HNO_3 - 0,1 M

A recuperação do íon metálico por eluição da coluna com água pura é mais alta do que 97% em todos os casos, exceto para Hg(II) onde foi necessário utilizar uma solução de HNO_3 0,1 M a fim de se obter uma recuperação de cerca de ~99%.

Os resultados dos experimentos acima demonstram que o processo de adsorção é grandemente influenciado pela composição da mistura e no caso particular de Hg(II), a constante de hidrólise do metal em solução aquosa é também importante. Por exemplo, a constante de hidrólise $\text{pK}_1 = 2,5$ onde

$$K_1 = \frac{[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_{n-1}(\text{OH})^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{M}(\text{H}_2\text{O})_n^{2+}]}$$

para Hg(II), enquanto que para outros metais é maior do que 7,9 (103).

Nas Tabelas 40-45, mostram o efeito da composição $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$ sobre a eluição de cada metal na coluna. Foi observado que Hg(II) permanece adsorvido sobre a superfície do SiL^+Cl^- a menos que o ácido tenha sido introduzido. Fixando a concentração de HNO_3 a 0,1 M na mistura $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$, o Hg(II) é totalmente eluído como está mostrado na Figura 15. A composição $X_{\text{H}_2\text{O}} = 0,5$, os íons metálicos foram seletivamente eluídos da coluna na ordem: $\text{Co}-\text{Cd}(\sim 96\%) > \text{Cu}-\text{Zn}(\sim 30\%) > \text{Hg}(\text{não eluído})$.

Com base nestas experiências fica demonstrada a possibilidade que possui o SiL^+Cl^- de ser usado não só na pré-concentração e recuperação de íons metálicos, como também em separações de alguns íons metálicos presentes numa mistura, utilizando-se das técnicas cromatográficas de coluna e tendo o material funcionalizado como fase estacionária.

TABELA 40 - Adsorção e recuperação do Ni(II) após eluição com
uma mistura de etanol-água

$N_a \cdot 10^6$ (mol)	$N_e \cdot 10^6$ (mol)	x_{H_2O}	Eluição (%)
8,8	2,6	0	29,5
8,8	5,4	0,17	61,4
8,8	6,8	0,35	76,7
8,8	8,1	0,45	91,5
8,8	8,8	0,69	99,8
8,8	8,8	0,88	99,8
8,8	8,8	1,00	99,8

N_e = moles de metal eluídos

TABELA 41 - Adsorção e recuperação do Hg(II) após eluição com
uma mistura de etanol-água em HNO_3 - 0,1 M

$N_a \cdot 10^6$ (mol)	$N_e \cdot 10^6$ (mol)	$x_{\text{H}_2\text{O}}$	Eluição (%)
9,1	5,50	0,06	60,4
9,1	7,75	0,17	85,2
9,1	8,75	0,45	96,2
9,1	9,00	0,69	98,9
9,1	9,00	0,88	98,9
9,1	9,00	1,00	98,9

TABELA 42 - Adsorção e recuperação do Cd(II) após eluição com uma mistura de etanol-água

$N_a \cdot 10^6$ (mol)	$N_e \cdot 10^6$ (mol)	X_{H_2O}	Eluição (%)
9,93	0,00	0	0
9,93	0,00	0,17	0
9,93	0,00	0,27	0
9,93	7,30	0,35	73,5
9,93	9,58	0,45	96,5
9,93	9,80	0,69	98,7
9,93	9,75	0,88	98,2
9,93	9,80	1,00	98,7

TABELA 43 - Adsorção e recuperação do Zn(II) após eluição com
uma mistura de etanol-água

$N_a \cdot 10^6$ (mol)	$N_e \cdot 10^6$ (mol)	X_{H_2O}	Eluição (%)
10,04	0	0	0
10,04	0	0,17	0
10,04	0	0,27	0
10,04	0	0,35	0
10,04	2,10	0,45	20,9
10,04	5,20	0,58	51,8
10,04	6,40	0,69	63,2
10,04	7,50	0,76	74,7
10,04	8,70	0,88	86,7
10,04	9,70	1,00	96,6

TABELA 44 - Adsorção e recuperação do Cu(II) após eluição com
uma mistura de etanol-água

$N_a \cdot 10^6$ (mol)	$N_e \cdot 10^6$ (mol)	x_{H_2O}	Eluição (%)
9,75	0,40	0,17	4,1
9,75	0,50	0,27	5,1
9,75	1,80	0,45	18,5
9,75	4,05	0,58	41,6
9,75	5,60	0,69	57,5
9,75	6,60	0,76	67,7
9,75	7,8	0,88	80,0
9,75	9,7	1,00	96,5

TABELA 45 - Adsorção e recuperação do Co(II) após eluição com
uma mistura de etanol-água

$N_a \cdot 10^6$ (mol)	$N_e \cdot 10^6$ (mol)	X_{H_2O}	Eluição (%)
11,6	3,3	0,06	28,0
11,6	5,8	0,12	50,0
11,6	7,4	0,17	63,8
11,6	10,5	0,27	90,5
11,6	11,2	0,45	96,6
11,6	11,6	0,69	100
11,6	11,5	0,88	99,1
11,6	11,6	1,00	100

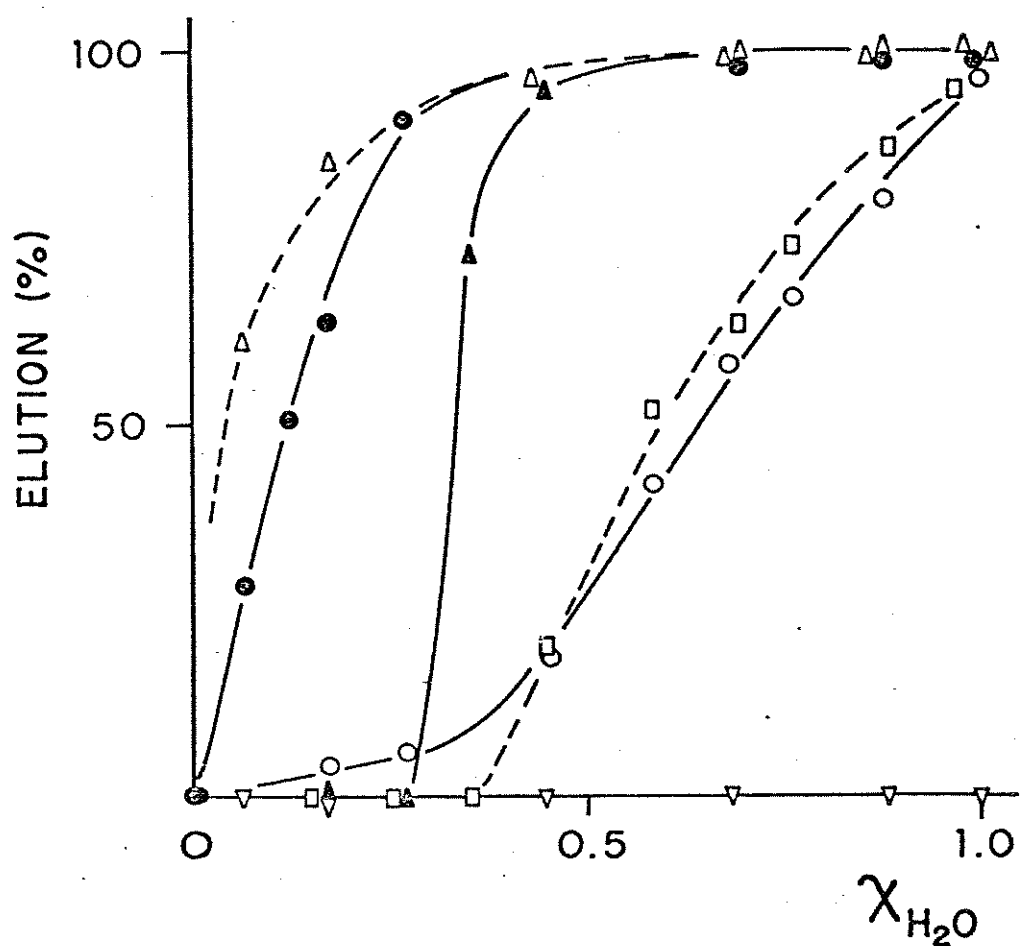


Figura 15. Eluição do $\overline{MCl}_n^{z-n}$ [$M = (\bullet) \text{ Co}, (\circ) \text{ Cu}, (\square) \text{ Zn}, (\blacktriangle) \text{ Cd}$ e $(\nabla) \text{ Hg}$] com uma mistura binária de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$. Eluição do $\overline{HgCl}_n^{z-n}$ com a mistura $(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}-\text{H}_2\text{O}) + \text{HNO}_3-0,1 \text{ M}$ é representado pela curva passando através dos pontos (Δ) .

IV.10. Espectros de Absorção Eletrônica na Região do Ultra-Violeta e Visível

- Em sólidos de $\text{SiL}_{n-z}^+ \text{CuCl}_n^{z-n}$ e $\text{SiL}_{n-z}^+ \text{CoCl}_n^{z-n}$

Para elucidação da estrutura de espécies existentes na formação de ânion complexo, foi obtido o espectro eletrônico do MCl_2 adsorvido em meio etanólico e acetônico na superfície do $\text{SiL}^+ \text{Cl}^-$. O espectro foi tirado em tetracloreto de carbono, devido ao seu índice de refração (CCl_4 , $n_D^{20} = 1,4595$) ser muito próximo ao da sílica (SiO_2 , $n_D^{18} = 1,4585$), o que minimiza o efeito do espalhamento da luz (118).

As espécies adsorvidas de Co(II) sobre $\text{SiL}^+ \text{Cl}^-$ em acetona e etanol têm, contudo, quase a mesma estrutura, como está mostrado no espectro do campo ligante (Figura 16). Portanto, a estrutura de Co(II) que permaneceu sobre a superfície, depois da eliminação de espécies fracamente ligadas, é a mesma quando adsorvido em ambos os solventes. Na Figura 16, as bandas observadas são devido a intensa cor azul dos adsorbatos que corresponde a transição eletrônica $^4A_2 \rightarrow ^4T_{1(P)}$ do CoCl_4^{2-} no campo cristalino tetraédrico (119-123). O complexo "envelope", da banda de transição visível no campo cristalino tetraédrico observado é devido ao número de transições que ocorrem na mesma região para o estado excitado duplete e isto faz com que adquira alguma intensidade por meios de acoplamento spin-órbita (124).

O espectro eletrônico de Cu(II) sobre $\text{SiL}^+ \text{Cl}^-$ aparece como uma banda larga com um máximo em $\sim 849 \text{ nm}$ para espécies complexas adsorvidas em acetona e a $\sim 1000 \text{ nm}$ para espécies complexas adsorvidas em solução etanólica. Figura 17.

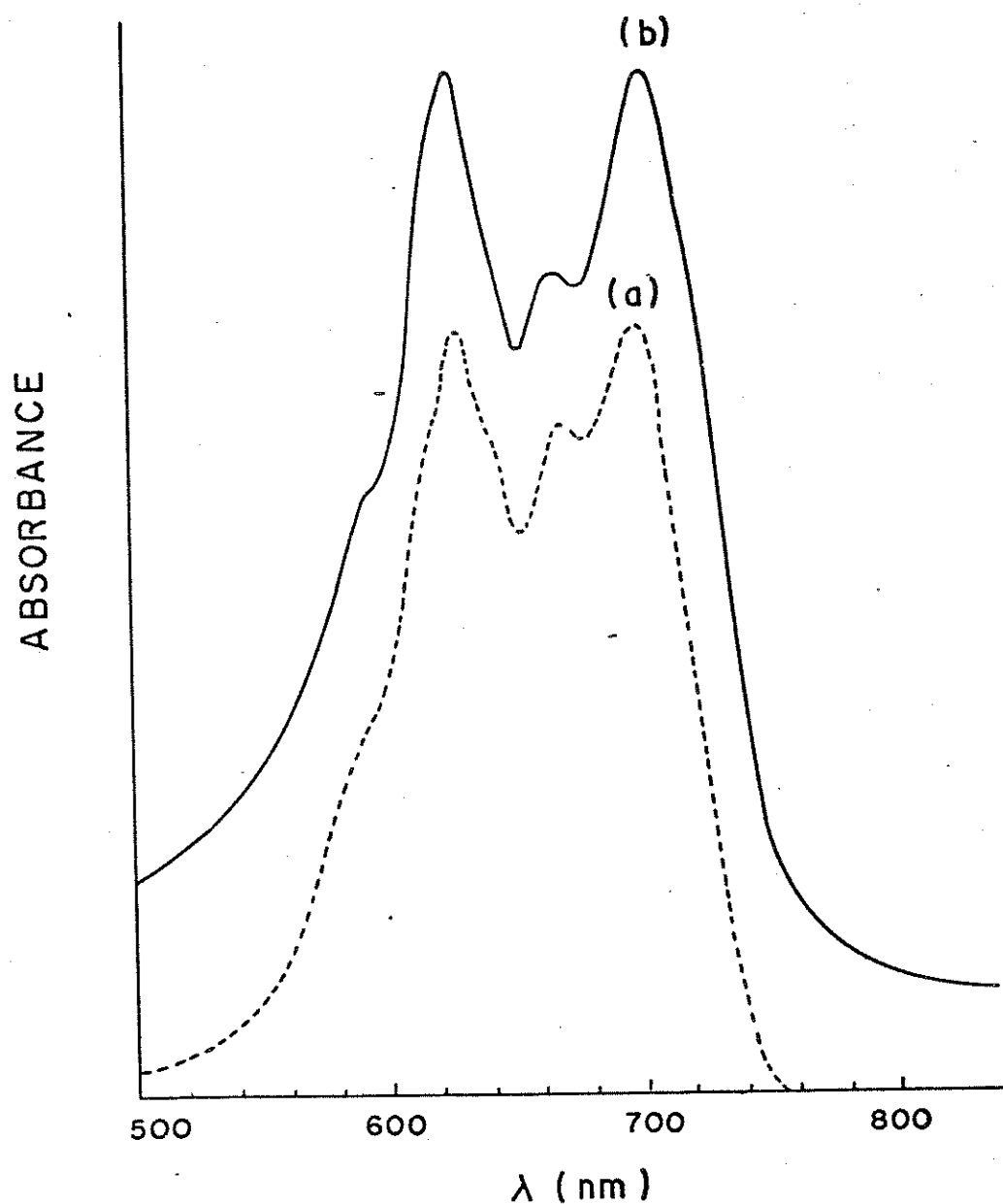


Figura 16. (a) Espectro de absorção eletrônica na região visível do $\text{SiL}_{n-z}^+ \text{CoCl}_n^{z-n}$ em acetona

(b) Espectro de absorção eletrônica na região visível do $\text{SiL}_{n-z}^+ \text{CoCl}_n^{z-n}$ em etanol

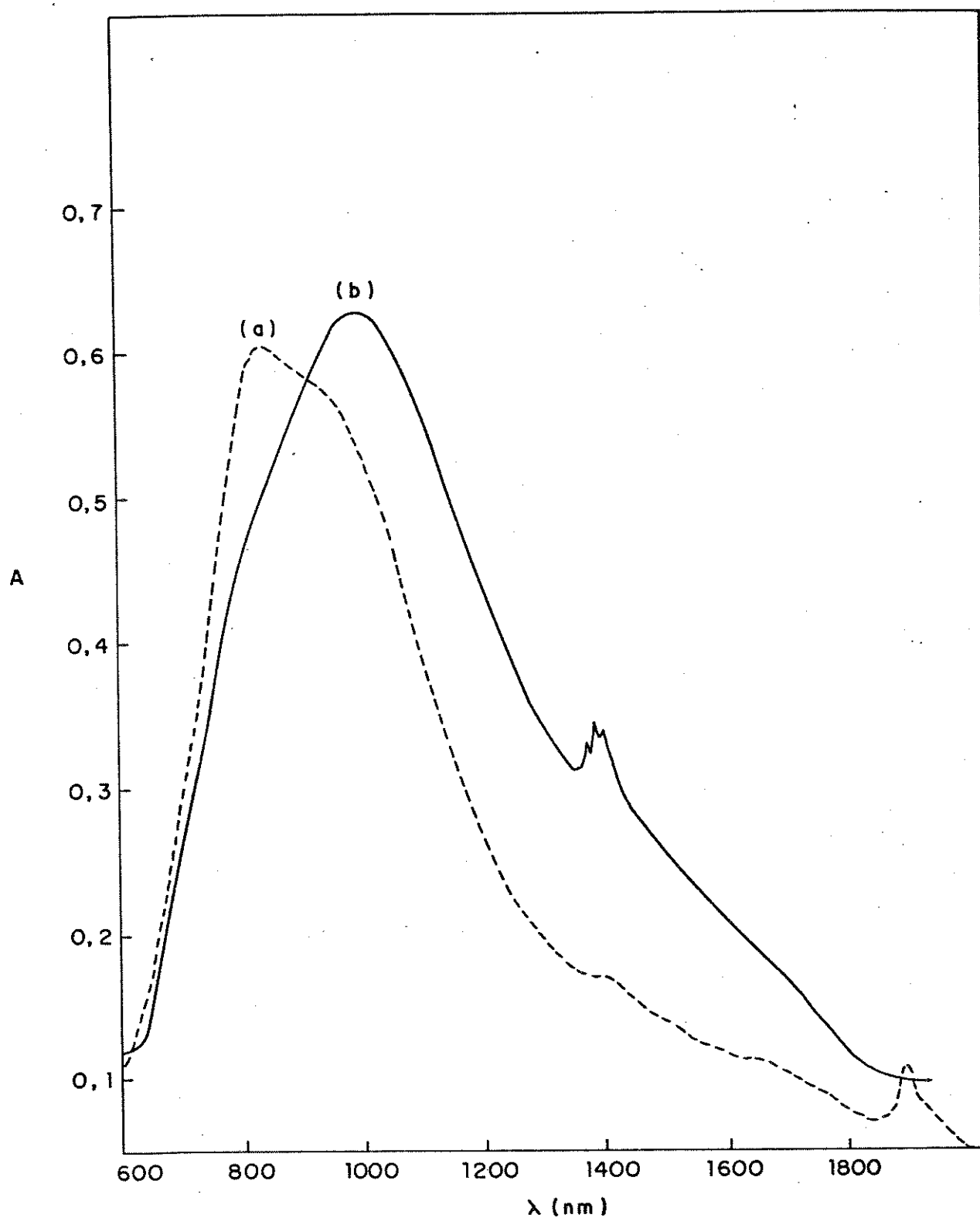


Figura 17. Espectro de absorção eletrônica na região visível:

(a) $\text{SiL}_{n-z}^+ \text{CuCl}_n^{z-n}$ em acetona

(b) $\text{SiL}_{n-z}^+ \text{CuCl}_n^{z-n}$ em etanol anidro

As análises de bandas resolvidas pelo método Gaussiano sugerem que o complexo CuCl_4^{2-} é predominantemente adsorvido em solução etanólica. As bandas de transição em ~970 e 1300 nm são típicas de transições eletrônicas do íon metálico no campo ligante tetraédricamente distorcido (125,126) (Figura 18 A).

Para o complexo de Cu(II) adsorvido em acetona, a $|N_f|_{C \rightarrow \infty}$, a relação $\Sigma \text{MCl}_n^{2-n} / \text{Cl}^-$ é ~0,71. Com esta relação, o complexo menos carregado ($n = 3$) de complexo de forma dimérica tal como $\text{Cu}_2\text{Cl}_6^{2-}$ deve estar presente na superfície (Figura 18 B).

Espectro eletrônico de compostos contendo dímeros $\text{Cu}_2\text{Cl}_6^{2-}$, i.e., $\text{K}_2\text{Cu}_2\text{Cl}_6$, $(\text{Me}_2\text{NH}_2)_2\text{Cu}_2\text{Cl}_6$ ou $(\text{Me}_2\text{CHNH}_3)_2\text{Cu}_2\text{Cl}_6$ (118) mostram bandas de transição a ~780 e ~950 nm, que são muito semelhantes às aquelas observadas na Figura 18B, i.e., em ~790 e 950 nm. A presença de banda em ~1300 nm, indica a presença de CuCl_4^{2-} juntamente com o complexo dimérico.

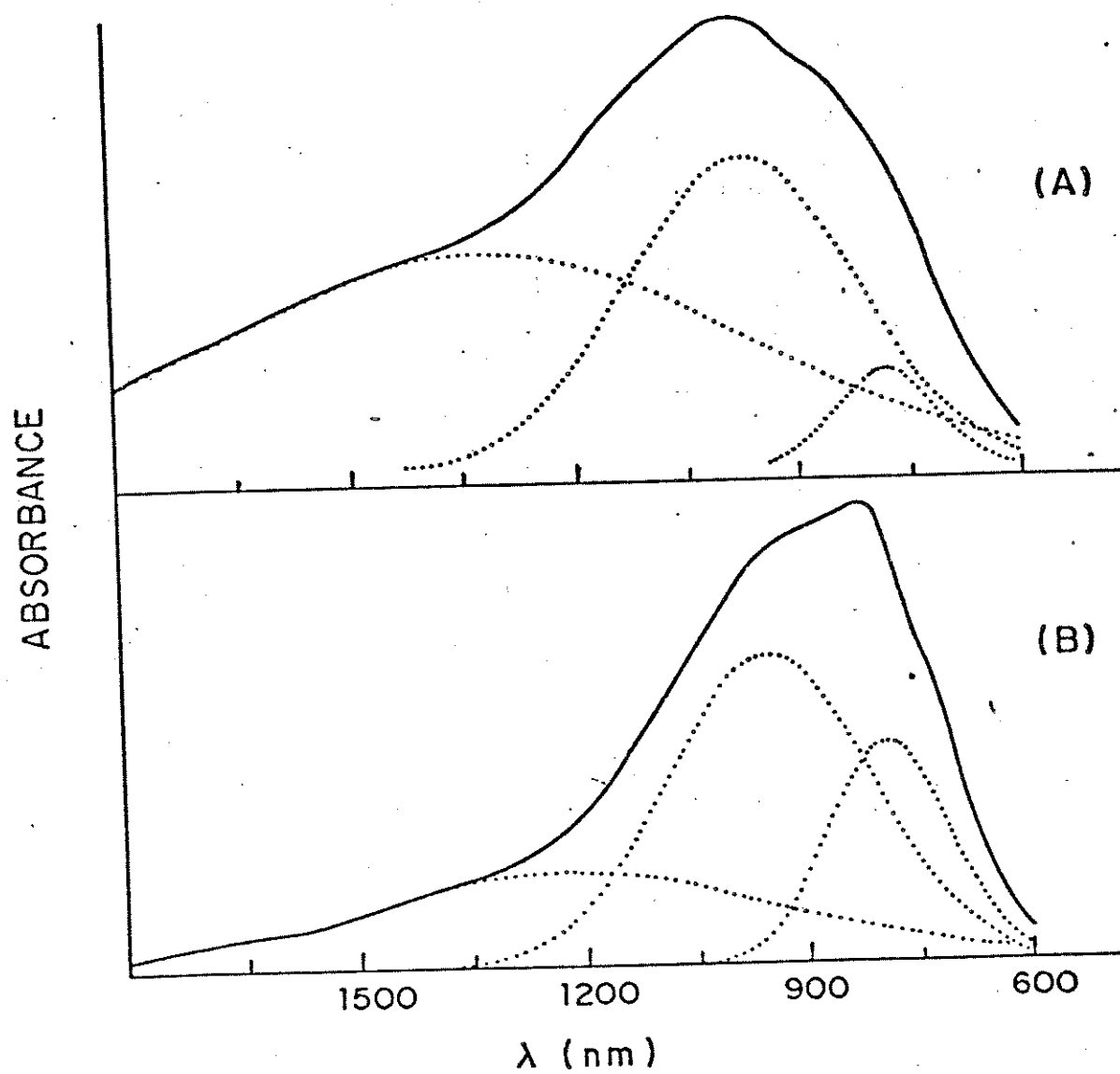
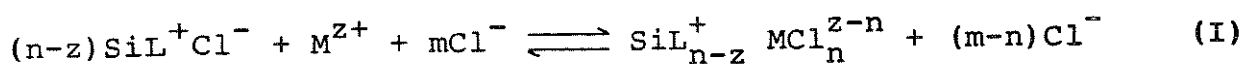


Figura 18. Espectro de absorção eletrônica de $\text{SiL}_{n-z}^+ \text{CuCl}_n^{z-n}$ em:
- solução etanólica (A).
- solução acetônica (B).

V. CONCLUSÕES

A sílica gel funcionalizada com íon pirídínio, $\equiv\text{Si}(\text{CH}_2)_3^+\text{NC}_5\text{H}_5\text{Cl}^-$, designado como SiL^+Cl^- , mostrou uma capacidade de troca de $0,31 \text{ mmol.g}^{-1}$ e $0,47 \text{ mmol.g}^{-1}$.

O processo de adsorção do ânion complexo pelo SiL^+Cl^- pode ser descrito através da equação:



Adsorção de íons metálicos em solução aquosa

A adsorção de M^{z+} em solução aquosa dependerá principalmente dos seguintes fatores:

1) A diferença na afinidade pelos diversos metais pela matriz, depende inicialmente da natureza da própria matriz, a qual devido à sua alta rigidez possui pequena tendência ao inchamento em presença do solvente.

2) A estabilidade do ânion complexo MCl_n^{z-n} em solução, (103-107). Por exemplo, há uma boa correlação entre a afinidade da matriz pelo $\text{M}(\text{II})$ e a constante de estabilidade de formação das espécies MCl_3^- e MCl_4^{2-} em solução.

3) Ao cátion do eletrólito, o qual pode interferir na adsorção do ânion complexo devido à possibilidade de formação de pares iônicos em solução do tipo $\text{Li}_m\text{MCl}_n^{z-n+m}$ (108). Portanto, a formação de espécies menos carregadas ou neutras de estabilidade relativamente alta pode então reduzir o coeficiente de distribuição.

Adsorção de ânions complexos em meio não-aquoso

Em meio etanólico e acetônico, observou-se que o SiL^+Cl^- possui afinidade maior pelos metais, isto é, os coeficientes de distribuição aumentam bastante, quando comparados com aqueles obtidos em solvente aquoso. Este comportamento é devido em parte, às constantes dielétricas (ϵ) e a donicidade de Guttmann (DN) para cada solvente (111-114).

Portanto a transferência do íon metálico do solvente para a fase sólida depende fortemente da constante dielétrica do solvente e da constante de estabilidade da espécie complexa MCl_n^{z-n} . Em solução aquosa, devido a alta constante dielétrica do meio $\epsilon=80$, a adsorção de complexos metálicos aniônicos ocorre com adição de grandes quantidades do eletrólito (Cl^- no presente caso) (115) para forçar a reação (I) para a direita. Em acetona e etanol, que possuem uma constante dielétrica mais baixa, os íons metálicos são muito mais associados nestes solventes e, em consequência, efetivamente mais adsorvidos pela fase sólida.

O processo de adsorção descrito na equação (I) depende também de:

(1) quantidade, N_o , de grupos organofuncionais presos à superfície

(2) a carga do complexo MCl_n^{z-n} ($n > z$).

Consequentemente, o valor de N_f deve se aproximar de um valor constante no limite de saturação da superfície para cada metal, ou seja:

$$N_f^{\text{máx}} = |N_f|_{C \rightarrow \infty}$$

Adsorção do MCl_2 em uma mistura binária etanol-água e pré-concentração dos íons metálicos na coluna empacotada com SiL^+Cl^-

Os resultados dos experimentos de adsorção dos íons metálicos de uma mistura binária $C_2H_5OH-H_2O$ e no processo de pré-concentração demonstram claramente que o estudo de adsorção é bastante influenciado pela composição da mistura e no caso particular de $Hg(II)$, a constante de hidrólise do metal em solução aquosa é também muito importante.

Portanto, considerando as qualidades observadas tais como a estabilidade química relativamente alta e a pequena tendência de "inchaço", que é principalmente responsável para uma boa seletividade (49), o uso do SiL^+Cl^- no processo de pré-concentração e separação é possível.

Adsorção de MCl_2 sobre a superfície do SiL^+Cl^- em solução etanólica na presença de $LiCl$

A diminuição do coeficiente de distribuição na presença do eletrólito em solução etanólica, é presumivelmente devido à formação de espécies fracamente ligadas na superfície, e portanto, na presença de grandes concentrações do $LiCl$, o próprio Cl^- pode competir com o adsorbato para o sítio de adsorção.

Um fator muito interessante que pode ser considerado, baseado em argumentos eletrostáticos, é a formação do par iônico do tipo $Li_m MCl_n^{z-n+m}$, que deve possuir uma constante de associação muito alta num solvente de baixa constante dielétrica (117).

O estudo dos espectros eletrônicos dos complexos MCl_2 ($M = Cu, Co$) adsorvidos em meio etanólico e acetônico na superfície do SiL^+Cl^- , permitiu determinar as espécies existentes na formação do ânion complexo.

Esse conjunto de fatos aqui expostos contribuem, mesmo em pequena escala, para os estudos realizados nesta área e para um melhor conhecimento sobre as propriedades de adsorção de ânions complexos sobre sílica gel modificada com íon piridínio. Estes conhecimentos fornecem subsídios para a utilização das sílicas imobilizadas como uma alternativa na extração e separação de íons, além de muitas outras aplicações cromatográficas e também em catálises.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Braun, T. and Farag, A.B.; Talanta, (1972), 19, 129.
2. Braun, T. and Farag, A.B.; Anal. Chim. Acta, (1972), 61, 265.
3. Campbell, W.J.; Spano, E.F. and Green, T.E.; Anal. Chem.; (1966), 38, 987.
4. Blount, C.W.; Leyden, D.E.; Thomas, T.L. and Guill, S.; Anal. Chem., (1973), 45, 1045.
5. Leyden, D.E.; Luttrell, G.H.; Nonidez, W.K. and Werho, D.B.; Anal. Chem., (1976), 48, 67.
6. Gushikem, Y. and Moreira, J.C.; J. Colloid Interface Sci., (1985), 107, 70.
7. Gushikem, Y. and Silva, M.A.A.; J. Colloid Interface Sci., (1985), 107, 81.
8. Bruning, I.M.R.A. and Malm, E.B.; Bol. Tec. Petrobrás, (1980), 25, 217.
9. Moreira, J.C. and Gushikem, Y.; Anal. Chim. Acta, (1985), 176, 263.
10. Airoidi, C. and Gushikem, Y.; Espinola, J.C.P.; Colloids Surfaces, (1986), 17, 317.
11. Airoidi, C. and Gonçalves, A.S.; Colloids Surfaces, (1987), 28, 199.
12. Luhrmann, M.; Stelter, N. and Kettrup, A.; Fresenius Z. Anal. Chem. (1985), 322, 47.
13. Marshall, M.A. and Mottola, H.A.; Anal. Chem. (1985), 57, 729.
14. Vertinskaya, T.E.; Kudryvtsev, G.V.; Tikhomirova, T.I. and Fadeeva, V.I.; J. Anal. Chem. U.S.S.R. (1985), 40, 1090.
15. Howard, A.G.; Volkan, M. and Ataman, O.Y.; Analyst, (1987), 112, 159.

16. Volkan, M., Ataman, O.Y. and Howard, A.G.; *Analyst*, (1987), 112, 1409.
17. Watanesk, S. and Schilt, A.A.; *Talanta* (1986), 33, (11), 895.
18. Samara, C. and Kouimtzis, Th.A.; *Anal. Chim. Acta* (1985), 174, 305.
19. Honjo, T. and Makino, T.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* (1986), 59, 3273.
20. Simonova, L.N.; Kudryavtsev, G.V.; Bruskina, I.M. and Ispravnikova, V.V.; *J. Anal. Chem. U.S.S.R.*, (1987), 42, (6), 827.
21. McLaren, J.W.; Mykytink, A.P.; Willie, S.N. and Berman, S.S.; *Anal. Chem.* (1985), 57, 2907.
22. Kubota, L.T.; "Propriedades da sílica gel modificada com grupos iminosalicilaldeído e sua utilização na extração de íons metálicos em meio etanólico". Tese de Mestrado, UNESP, Instituto de Química de Araraquara, SP (1988).
23. Leyden, D.E. and Luttrell, G.H.; *Anal. Chem.* (1975), 47, 1612.
24. Sturgeon, R.E.; Berman, S.S.; Willie, S.N. and Desaulniers, J.A.H.; *Anal. Chem.* (1981), 53, 2337.
25. Grote, M. and Kelttrup, A.; *Anal. Chim. Acta*, (1985), 172, 223.
26. Wasiak, W.; *Chromatogr.*, (1987), 23, 427.
27. Gimpel, M. and Unger, K.; *Chromatogr.*, (1982), 16, 117.
28. Gimpel, M. and Unger, K.; *Chromatogr.*, (1983), 17, 200.
29. Marshall, D.B.; Cole, C.L. and Connolly, D.E.; *J. Chromatogr.*, (1986), 361, 71.
30. Grizzle, P.L. and Thomson, J.S.; *Anal. Chem.* (1982), 54, 1071.
31. Hansen, S.H.; Helboe, P. and Thomsen, M.; *J. Chromatogr.*, (1986), 360, 53.

32. Köster, F. and Findenegg, G.H.; Chromatogr. (1982), 15, 743.
33. Timerbaev, A.R.; Petrukhin, O.M. and Zolotov, Yu.A.; J. Analytical Chemistry, (1981), 36 (6), 811.
34. Verzele, M. and Van de Velde, N.; Chromatogr.; (1985), 20, 239.
35. Faltynski, K.H. and Jezorek, J.R.; Chromatogr.; (1986), 22, 5.
36. Saitoh, K.; Kobayashi, M. and Suzuki, N.; Anal. Chem., (1981), 53, 2309.
37. Tundo, P.; Venturello, P. and Angeletti, E.; J. Am. Chem. Soc. (1982), 104, 6551.
38. White, J.M. and Campbell, C.T., J. Chem. Educ. (1980), 57, 471.
39. Whitehurst, D.D., Chemtech, (1980), 44.
40. Bailey, D.C. and Langer, S.H.; Chem. Rev., (1981), 81, 109.
41. Hartley, F.R. and Vezey, P.N.; Adv. Organomet. Chem., (1977), 15, 189.
42. Filippov, A.P.; Zzatkovskii, V.M. and Karpenko, I.A.; Teoret. Eksp. Khim. (1981), 17, 363.
43. Gimanova, I.M.; Postnov, V.N. and Aleskovskii, V.B.; Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R., (1984), 278, 362.
44. Nikolaev, A.L.; Pisareva, M.S. and Vovchenko, G.D.; Russ. J. Phys. Chem. (1982), 56 (10), 1622.
45. Nemat-Gorgani, M.; Karimian, K. and Mohanazadeh, F.; J. Am. Chem. Soc. (1985), 107, 4756.
46. Butovich, I.A. and Tertykh, V.A.; Teoret. Eksp. Khim. (1987), 23(2), 222.
47. Tundo, P.; Venturello, P. and Angeletti, E.; J. Am. Chem. Soc. (1982), 104, 6547.
48. Seshadri, T. and Kettrup, A.; Fresenius Z. Anal. Chem. (1982), 310, 1.

49. Gushikem, Y. and Moreira, W.C.; Colloids Surfaces, (1987), 25, 155.
50. Nadan, D. and Grupta, A.R.; J. Chem. Soc. Faraday Trans. (1982), 78, 971.
51. Dyer, A. and Malik, S.A.; J. Inorg. Nucl. Chem., (1981), 43, 2975.
52. Bhatnagar, R.P. and Mishra, D.D.; J. Indian Chem. Soc., (1981), 58, 804.
53. Halász, I. and Sebéstian, I., Angew. Chem. Int. Ed., (1969), 8, 453.
54. Grushka, E. and Kikta Jr., L.J.; Anal. Chem. (1977), 49, 1004A.
55. Pesek, J.J. and Graham, J.A.; Anal. Chem. (1977), 49, 133.
56. Unger, K.; Berg, K.; Nyamah, O. and Lothe, T.; Colloid Polym. Sci., (1974), 252, 317.
57. Deratani, A. and Sebille, B.; Anal. Chem., (1981), 53, 1742.
58. Saito, K. and Suzuki, N.; Anal. Chem. (1980), 52, 30.
59. Blount, C.W.; Leyden, D.E.; Thomas, T.L. and Guill, S.M.; Anal. Chem., (1973), 45, 1045.
60. Colella, M.B.; Siggia, S. and Barnes, R.M.; Anal. Chem., (1980), 52, 967.
61. Figura, P. and McDuffie, B.; Anal. Chem., (1977), 49, 1950.
62. Colella, M.B.; Siggia, S. and Barnes, R.M.; Anal. Chem., (1980), 52, 2347.
63. Watanabe, H.; Goto, K.; Taguchi, S.; McLaren, J.W.; Berman, S.S. and Russell, D.S.; Anal. Chem. (1981), 53, 738.
64. Terada, K. and Nakamura, K.; Talanta, (1981), 28, 123.
65. Terada, K.; Inove, A.; Inamura, J. and Kiba, T.; Bull. Chem. Soc. Jpn., (1977), 50, 1060.

66. Sugawara, K.F.; Weetall, H.H. and Schucker, D.G.; *Anal. Chem.*, (1974), 46, 489.
67. Leyden, D.E.; Steele, M.L. and Jablonski, B.B.; *Anal. Chim. Acta*, (1978), 100, 545.
68. Nakajima, M.; Kimura, K. and Shono, T.; *Anal. Chem.*, (1983), 55, 463.
69. Terada, K.; Matsumoto, K. and Inaba, I.; *Anal. Chim. Acta*, (1984), 158, 207.
70. Sutthivaiyakit, P. and Kettrup, A.; *Anal. Chim. Acta*, (1985), 169, 331.
71. Matsui, M.; Matsumoto, K. and Terada, K.; *Anal. Chim. Acta*, (1987), 193, 381.
72. Seshadri, T. and Haupt, H.J.; *Anal. Chem.*; (1988), 60, 47.
73. Hool, K. and Nieman, T.A.; *Anal. Chem.*, (1988), 60, 834.
74. Adamson, A.W.; "Physical Chemistry of Surfaces", John Wiley & Sons, New York, 3ª Edição (1976).
75. Tanaka, K.; Shinoda, S.; Takai, N.; Takahashi, H. and Saito, Y.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, (1980), 53, 1242.
76. Leal, O.; Anderson, D.L.; Bowman, R.G.; Basolo, F. and Burwell, Jr., R.L.; *J. Am. Chem. Soc.* (1975), 97, 5125.
77. Anderson, J.H.; *J. Catal.*, (1972), 26, 277.
78. Skopenko, V.V.; Lishiko, T.P.; Sukhan, T.A.; Trofimchuk, A.K. and Trachevskii, V.V.; *Russ. J. Inorg. Chem.*, (1981), 26, 1331.
79. Zelewsky, A.V. and Bemtgen, J.M.; *Inorg. Chem.* (1982), 21, 1771.
80. Martini, G. and Burlamacchi, L.; *J. Phys. Chem.*; (1979), 83, 2505.
81. Martini, G. and Bassetti, V.; *J. Phys. Chem.*, (1979), 83, 2511.

82. Golubev, V.B.; Kudryavtsev, G.V.; Lisichkin, G.V. and Mil'chenko, D.V.; Russ. J. Phys. Chem., (1985), 59(11), 1674.
83. Lochmüller, C.H.; Marshall, S.F. and Wilder, D.R.; Anal. Chem., (1980), 52, 19.
84. Lochmüller, C.H. and Wilder, D.R.; Anal. Chim. Acta, (1980), 118, 101.
85. Lochmüller, C.H. and Wilder, D.R.; Anal. Chim. Acta, (1980), 116, 19. -
86. Burggraf, L.W.; Kendall, D.S.; Leyden, D.E. and Pern, F.J.; Anal. Chim. Acta, (1981), 129, 19.
87. Sindorf, D.W. and Maciel, G.E.; J. Am. Chem. Soc., (1983), 105, 3767.
88. Shinoda, S. and Saito, Y.; Inorg. Chim. Acta, (1982), 63, 23.
89. Leyden, D.E.; Kendall, D.S. and Waddell, T.G.; Anal. Chim. Acta, (1981), 126, 207.
90. Woo, S.I. and Hill, C.G. Jr.; J. Mol. Catal., (1982), 15, 309.
91. Hercules, D.M.; Cox, L.E.; Onisik, S.; Nichols, O. and Carver, J.C.; Anal. Chem., (1973), 45, 1973.
92. Jenett, H.; Knecht, J. and Stork, G.; Fresenius Z. Anal. Chem. (1980), 304, 362.
93. Tanaka, K.; Shinoda, S.; Takai, N.; Takahashi, H. and Saito, Y.; Bull. Chem. Soc. Jpn., (1980), 53, 1242.
94. Arkles, B.; Chemtech, (1977), 766.
95. Unger, K.K.; Becker, N. and Roumeliotis, P.; J. Chromatogr. (1976), 125, 115.
96. Ryan, J.W.; Menzie, G.K. and Speier, J.L.; J. Am. Chem. Soc., (1960), 82, 3601.
97. Filippov, A.P. and Karpenko, G.A.; Teort. Eksp. Khim., (1978), 14, 333.

98. Schwarzenbach, G. e Flaschka, H.A.; "Complexometric Titrations" tradução de H.M.N.H. Irving, Methuen & Co., Ltd., 2ª edição, London (1969).
99. Flaschka, H.A., "EDTA Titration, an Introduction to Theory and Practice", Pergamon Press, Oxford, 2ª edição (1967).
100. Vogel, A.I.; "A Textbook of Quantitative Inorganic Analysis", Longman, New York, 4rd, Ed. (1978).
101. So, Le Van; J. Radioanal. Nucl. Chem., (1986), 99, 17.
102. Spinner, E.; Aust. J. Chem. (1967), 20, 1805.
103. Sillen, L.G.; "Stability Constants of Metal Ion Complexes", Section I, Inorganic Ligands, The Chemical Society, London (1964).
104. Schwing-Weill, M.-J.; Bull. Soc. Chim. France, (1973), (3), 823.
105. Belousov, E.A. and Alovvainikov, A.A.; Russ. J. Inorg. Chem., (1975), 20, 803.
106. Vasil'ev, V.P.; Kozlovskii, E.V. and Mokeev, A.A.; Russ. J. Inorg. Chem., (1982), 27, 825.
107. Griffiths, T.R. and Anderson, R.A.; J. Chem. Soc. Faraday Trans. I., (1984), 80, 2361.
108. Iamamoto, M.S. and Gushikem, Y.; J. Colloid Interface Sci., (1989), 129, 162.
109. Marcus, Y. and Maydan, D.; J. Phys. Chem., (1963), 67, 987.
110. Marinsky, J.A.; "Ion Exchange", Marcel Dekker, Inc., New York, vol. 1, (1966).
111. Gutmann, V.; Coord. Chem. Rev. (1976), 18, 225.
112. DeWitte, W.J. and Popov, A.I.; J. Solution Chem. (1976), 5, 231.
113. Mayer, U.; Coord. Chem. Rev., (1976), 21, 159.

114. Gutmann, V.; "The Donor-Acceptor Approach to Molecular Interactions", Plenum Press, N.Y. (1978).
115. Iamamoto, M.S. and Gushikem, Y.; Quim. Nova, (1988), 11, 402.
116. Zaitsev, V.N.; Skopenko, V.V. and Trofimchuk, A.K.; Russ. J. Inorg. Chem., (1984), 29, 700.
117. Prue, J.E.; J. Chem. Educ. (1969), 46, 12.
118. Filippov, A.P. and Karpenko, G.A.; Teoret. Eksp. Khim., (1978), 14, 333.
119. Lever, A.B.P.; "Inorganic Electronic Spectroscopy", Elsevier Publishing Company, (1968).
120. Figgis, B.N.; "Introduction to Ligand Fields", Wiley (Interscience), New York, (1966).
121. Gerloch, M.; Manning, M.R.; Inorg. Chem.; (1981), 20, 1051.
122. Shvets, V.A.; Russ. Chem. Rev., (1986), 55(3), 200.
123. Antipova-Karataeva, I.I. and Rzhetskaya, N.N.; Teoret. Eksp. Khim., (1972), 8(1), 101.
124. Cotton, F. and Wilkinson, G.; "Advanced Inorganic Chemistry", John Wiley and Sons, 4th Edit. (1980).
125. Smith, D.W.; Coord. Chem. Rev., (1976), 21, 93.
126. Deeth, R.J.; Hitchman, M.A.; Lehmann, G. and Sachs, H.; Inorg. Chem., (1984), 23, 1310.