

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

*Este exemplar corresponde  
a redação final de Tese  
defendida por Marco Aurélio*

*Alvares da Silva e Aprovado  
pelos Conselheiros Julgadores  
20/08/84*

*Gushikem*

SÍNTESE E IMOBILIZAÇÃO DE COMPLEXOS DE  $\text{Co(II)}$   
COM GRUPOS 3-PROPILIMIDAZOL ANCORADOS EM  $(\text{SiO}_2)_n$

TESE DE MESTRADO

MARCO AURÉLIO ÁLVARES DA SILVA

Orientador:- Prof.Dr. Yoshitaka Gushikem

CAMPINAS

1984

UNICAMP

BIBLIOTECA CENTRAL

*"São quatro os homens:*

*aquele que não sabe e não sabe que não sabe:  
é um tolo - evita-o; aquele que não sabe e  
sabe que não sabe: é um simples - ensina-o;  
aquele que sabe e não sabe que sabe: está  
dormindo - acorda-o; aquele que sabe e sabe  
que sabe: é um sábio - segue-o."*

*Provérbio árabe*

*Dedico aos meus pais e irmãos,  
pelo muito que me ensinaram e  
apoiaram.*

*Ao meu orientador,  
Prof.Dr. Yoshitaka Gushikem,  
agradeço pela amizade e compreensão  
durante estes últimos cinco anos.*

## AGRADECIMENTOS

- Ao Prof.Dr. Paulo Sawaya, pelos incentivos.
- À Profa.Dra. Inês Joeques, Prof.Dr. Pedro Luis Onófrio Volpe, Prof. Afonso Sena Gonçalves, Prof. José Celso Moreira e Prof. Renato Atílio Jorge, pelas colaborações.
- À Ana Lúcia Dias, pelo trabalho datilográfico.
- À FAPESP - Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo -, pela concessão das bolsas.
- Aos amigos, funcionários e professores do Instituto de Química da UNICAMP.

## ÍNDICE

|                                         |     |
|-----------------------------------------|-----|
| SUMÁRIO .....                           | i   |
| SUMMARY .....                           | ii  |
| Abreviações e símbolos utilizados ..... | iii |
| INTRODUÇÃO .....                        | iv  |

### REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### CAPÍTULO I

|                                                                    |    |
|--------------------------------------------------------------------|----|
| I.A. A SÍLICA GEL .....                                            | 1  |
| I.B. MODIFICAÇÕES DE SUPERFÍCIE DA SÍLICA GEL .....                | 5  |
| I.C. MÉTODOS DE FORMAÇÃO DE LIGAÇÕES $\sigma$ -Si-C $\equiv$ ..... | 8  |
| I.D. FORMAÇÃO DE COMPLEXOS SUPORTADOS .....                        | 10 |
| I.E. APLICAÇÕES DA SÍLICA GEL FUNCIONALIZADA .....                 | 11 |

#### CAPÍTULO II

|                                                          |    |
|----------------------------------------------------------|----|
| II.A. COMPLEXOS DE Co(II) CONTENDO LIGANTES IMIDAZOL ... | 16 |
| II.B. Co(salen) e Co(saloph) .....                       | 18 |

#### CAPÍTULO III

|                                      |    |
|--------------------------------------|----|
| III.A. ADSORÇÃO EM SOLUÇÃO .....     | 28 |
| III.B. A DUPLA CAMADA ELÉTRICA ..... | 30 |
| <u>OBJETIVOS DO TRABALHO</u> .....   | 33 |

### PARTE EXPERIMENTAL

#### CAPÍTULO IV

|                                           |    |
|-------------------------------------------|----|
| IV.A. SÍNTESE DO AGENTE MODIFICADOR ..... | 34 |
|-------------------------------------------|----|

|                                                                                                                                                                                  |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| IV.B. ATIVAÇÃO DO SUPORTE .....                                                                                                                                                  | 34 |
| IV.C. SÍNTESE DA SÍLICA GEL FUNCIONALIZADA .....                                                                                                                                 | 35 |
| IV.D. CÁLCULO DA COBERTURA DA SUPERFÍCIE .....                                                                                                                                   | 35 |
| IV.E. SÍNTESE DE COMPLEXOS FORA DO AMBIENTE DO SUPORTE                                                                                                                           |    |
| IV.E.1. Síntese dos ligantes .....                                                                                                                                               | 37 |
| IV.E.2. Síntese dos complexos .....                                                                                                                                              | 38 |
| IV.E.3. Formação dos complexos nitrosil cobalto (II) ...                                                                                                                         | 39 |
| IV.E.4. Reação dos complexos nitrosil cobalto(II) com<br>oxigênio molecular .....                                                                                                | 40 |
| IV.F. PREPARAÇÃO DOS COMPLEXOS SUPORTADOS                                                                                                                                        |    |
| IV.F.1. Síntese de Co(salen) (IPG) e Co(saloph) (IPG) ....                                                                                                                       | 41 |
| IV.F.2. Reações de complexos suportados com óxido<br>nitríco .....                                                                                                               | 41 |
| IV.F.3. Adsorção de $\text{CoX}_2$ ( $\text{X} = \text{CH}_3\text{COO}^-$ , $\text{Cl}^-$ , $\text{NO}_3^-$ , $\text{ClO}_4^-$ e<br>$\text{SCN}^-$ ) em soluções de etanol ..... | 42 |
| IV.F.4. Adsorção de $\text{CoX}_2$ ( $\text{X} = \text{Cl}^-$ e $\text{SCN}^-$ ) em soluções de<br>acetona .....                                                                 | 42 |
| IV.F.5. Cálculo dos parâmetros de capacidade e intensida<br>de envolvidos na adsorção de $\text{CoX}_2$ .....                                                                    | 43 |
| IV.G. ESPECTROS ELETRÔNICOS E DE INFRAVERMELHO .....                                                                                                                             | 43 |
| IV.H. CALORIMETRIA                                                                                                                                                               |    |
| IV.H.1. Descrição do sistema calorimétrico .....                                                                                                                                 | 44 |
| IV.H.2. Preparação das amostras .....                                                                                                                                            | 46 |
| IV.H.3. Cálculos dos efeitos térmicos .....                                                                                                                                      | 47 |
| IV.I. ANÁLISE ELEMENTAR - ÁREA ESPECÍFICA (B.E.T.) .....                                                                                                                         | 49 |

## CAPÍTULO V

|                                  |     |
|----------------------------------|-----|
| DISCUSSÃO .....                  | 51  |
| CONCLUSÃO .....                  | 116 |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS ..... | 118 |



## SUMÁRIO

A funcionalização da sílica gel com grupos 3-propilimidazol foi efetuada em duas etapas: a) reação entre trimetoxi-3-cloro-propilsilano e imidazol e b) reação da superfície com trimetoxi-3-propilimidazol. Partindo de uma sílica gel com área específica de  $540 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ , a cobertura da superfície com grupos organofuncionais encontrada foi de 63,3%, resultando numa concentração média de 0,4 moléculas pendentes por  $\text{nm}^2$ .

A equação de Langmuir foi aplicada para descrever a adsorção de  $\text{CoX}_2$  (X= acetato, cloreto, nitrato, perclorato e tiocianato) em soluções de etanol. Os valores das capacidades estão compreendidos entre  $0,62 \times 10^{-4}$  e  $1,54 \times 10^{-4} \text{ mol}.\text{g}^{-1}$ , e as intensidades de adsorção entre  $1,67 \times 10^{-4}$  e  $6,96 \times 10^{-4} \text{ l.mol}^{-1}$ .

Espectros eletrônicos e de infravermelho dos complexos suportados,  $\text{CoX}_2(\text{IPG})$ , foram obtidos com a finalidade de obter informações sobre o ambiente do cobalto na superfície.

Os complexos  $\text{Co}(\text{salen})$  e  $\text{Co}(\text{saloph})$  também foram imobilizados na superfície modificada.

A entalpia da reação entre  $\text{CoCl}_2$  gasoso e IPG, determinada por calorimetria, é  $-223 \text{ KJ.mol}^{-1}$ .

## SUMMARY

Functionalization of silica gel with 3-propylimidazole was carried out in two steps: a) reaction of 3-chloropropyltrimetoxysilane with imidazole and b) reaction of the obtained 3-(imidazole-1-yl)trimethoxysilane with the surface. Starting with a silica gel having  $540 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  of specific area, 63% of the surface was covered by the organofunctional groups resulting in a average surface concentration of 0,4 pendent molecules por  $\text{nm}^2$ .

Langmuir equation was applied to describe the adsorption of  $\text{CoX}_2$  (X= acetate, chloride, nitrate, perchlorate and thiocyanate) from ethanol solutions. The values of the adsorptions capacities are between  $0,62 \times 10^{-4}$  and  $1,54 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{g}^{-1}$ , and the intensities of adsorption between  $1,67 \times 10^{-4}$  and  $6,96 \times 10^{-4} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

Eletronic and infrared spectra of the supported complexes,  $\text{CoX}_2(\text{IPG})$ , were obtained in order to have informations about of the cobalt environment on the surface.

Complexes of  $\text{Co}(\text{salen})$  and  $\text{Co}(\text{saloph})$  were also bounded on the modified surface.

The enthalpy of reaction of gaseous  $\text{CoCl}_2$  with IPG, determined calorimetrically, is  $-223 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

## Abreviações e símbolos utilizados

IPG - imidazolpropilgel

$\sigma$  - representa a superfície da sílica

$L_4$  - diânion tetradentado (salen e saloph)

B - base nitrogenada ou fosforada

$\bar{k}$  - constante de Boltzmann

T - temperatura absoluta

$^{\circ}\text{C}$  - temperatura centígrada

e - carga eletrônica

$\text{\AA}$  - unidade Angstrom,  $10^{-10}\text{m}$

N - nitrogênio

$\text{cm}^{-1}$  - número de onda

$\nu$  - frequência de estiramento

HIm - imidazol

TPP - tetrafenilporfirina

g - unidade grama

$\text{Im}^{\text{O}}$  - imidazol ancorado na superfície da sílica gel

$N_p$  - número de moles de unidades pendentes na superfície  
com base no átomo de nitrogênio piridínico do imidazol

N - parâmetro de capacidade de adsorção do IPG com  $\text{CoX}_2$

C - carbono

## INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, fases quimicamente ligadas foram preparadas com o intuito de aumentar a versatilidade em separações cromatográficas, assim como de combinar as vantagens apresentadas por catalisadores homogêneos e heterogêneos (1, 2). Portanto a utilização dessas fases está relacionada ao advento da cromatografia de alta eficiência e formação de complexos suportados com fins catalíticos.

As fases quimicamente ligadas foram popularizadas por Halász e Sebéstian, que, em 1969, modificando a sílica gel com álcoois, obtiveram uma estrutura monomérica de grupos Si-O-R na superfície do adsorvente (3). Porém, em virtude dessas fases serem suscetíveis à hidrólise, não podiam ser empregadas na presença de fases móveis contendo água. Até o presente momento, em se tratando de sílica gel, os agentes modificadores mais convenientes são os organosilanos, clorosilanos e alcoxisilanos, utilizados desde 1960 (4).

Uma vez que é possível ancorar uma ampla variedade de grupos organofuncionais na superfície da sílica, muitos pesquisadores procuraram obter esses sistemas heterogêneos contendo complexos de metais de transição, visto que, a espécie estando presa ao suporte, a remoção do material é mais fácil nos processos catalíticos.

A sílica gel funcionalizada com grupos 3-propilimidazol, ou simplesmente IPG - imidazoilpropil gel - objeto de estudo deste trabalho, foi investigada pela primeira vez por Mitchell (5). O seu trabalho foi, posteriormente, continuado

por Desai e Boyd, porém os resultados publicados por Burwell em 1974(6). Conforme Whitehurst, o trabalho é mais remoto, pois Mitchell já vinha estudando o assunto desde os tempos em que era aluno de graduação(7). Isto quer dizer que o trabalho teve sua origem por volta de 1969, ou menos. Por intermédio do IPG, foi realizada a hidrólise do acetato de p- nitrofenil (6) e, mais tarde, para prevenir a conversão dos adutos de ferroporfirina no dímero  $\mu$ -oxo, a imobilização dos complexos permitiu acompanhar o processo de adsorção de oxigênio, gás carbônico, em várias temperaturas, cujo sistema pode ser aproximado ao que existe nos nossos organismos(8,9).

A ciência dos materiais, em seu aspecto químico, beneficia particularmente as indústrias petroquímica, alcoquímica, de alimentos e farmacêutica. Neste aspecto, essa ciência ainda é incipiente no país, porém sua importância é inegável. Recentemente a preparação de superfícies de sílica gel tem sido objeto de estudo de alguns pesquisadores, visto que alguns trabalhos sobre o assunto foram apresentados em congressos e reuniões, envolvendo sínteses de agentes modificadores, modificações de superfícies e formação de complexos de metais de transição suportados (10-17).

Na revisão bibliográfica que se segue são apresentados todos os aspectos básicos ligados aos tratamentos de superfície das sílicas gel. Além disso, como parte deste trabalho, são mencionados alguns complexos de Co(II) e suas propriedades, processos de adsorção em solução e o fenômeno da dupla camada elétrica.

R E V I S Ã O

B I B L I O G R Á F I C A

## CAPÍTULO I

### I. A. - A SÍLICA GEL

A figura 1a ilustra a formação de uma partícula de sílica gel, que pode ser obtida por precipitações em soluções de silicatos (geralmente ácidos)(18-21), hidrólise dos derivados do silício(22), técnicas pirogênicas(23) e considerada um polímero de condensação amorfo do ácido silícico(6).

As influências nas condições de preparação, principalmente das etapas ácido polisilícico  $\rightarrow$  ácido polisilícico gel  $\rightarrow$  xerogel, determinam diversos tipos de sílicas gel(24). Essa diversificação pode ser caracterizada por parâmetros como área específica, volume específico dos poros, diâmetro médio dos poros e tamanho de partículas. Reveste-se de fundamental importância o conhecimento destes parâmetros, pois a estrutura do poro e a da área específica governam as propriedades físico-químicas dos catalisadores(25). A largura dos poros determina a velocidade com que a matéria é transportada aos centros ativos da superfície, enquanto se realizam, nas paredes(poros), os processos de adsorção e desorção(24). Os tipos comerciais possuem área específica de 300 a 800 m<sup>2</sup> . g<sup>-1</sup> com diâmetros de poros de 20 a 150Å(26), contendo impurezas como Na<sup>+</sup>, Ca<sup>++</sup>, Fe<sup>+++</sup>, Ti<sup>++++</sup> e Al<sup>+++</sup>, em níveis de 0,01 a 0,05 % cada uma(6).

As propriedades superficiais das sílicas gel são de grande importância prática e teórica. Têm sido objeto de muita pesquisa(27,28). Não há, infelizmente, conhecimento de

sejável a respeito das reais estruturas dessas superfícies, mas são responsáveis pelo aparente caráter heterogêneo, a presença de diversos planos cristalinos, contração da superfície, dupla camada negativa, assim como a ocorrência de defeitos no retículo das regiões microcristalinas (29).

A interrupção dos arranjos periódicos tridimensionais nas regiões microcristalinas permite o aparecimento de uma superfície(23). A superfície apresenta-se coberta de uma camada de grupos hidroxila(grupos silanol) e água adsorvida removível. O caráter, número e distribuição dos grupos silanol determinam a natureza química de qualquer tipo de sílica gel(30). A extensão em que as reações químicas podem ocorrer na superfície da sílica gel depende, portanto, dos tipos e reatividade dos grupos químicos e da avaliação estérica dos grupos silanol(31).

Dentre os diversos pontos de vista existentes, o de Snyder retrata melhor o que se passa numa superfície de sílica gel(31,32). A figura 1b ilustra cinco tipos de grupos -OH. As proporções entre eles são variáveis e dependem de considerações estruturais(33). Em (A), temos um grupo silanol livre; (B) silanol com água adsorvida; (C) siloxano; (D) geminais e (E) vicinais (reativos).

Há muitas opiniões em torno das estruturas (A) e (B). As idéias de Scott e Traiman(74) diferem, nesse campo, dos demais autores. Afirmam que (A) é uma situação de água quimicamente adsorvida, ao passo que (B) é de adsorção física. No entanto, Iler mostrou a real diferença existente entre grupos silanol provenientes da reação de siloxanos com água e água adsorvida por pontes de hidrogênio(35).



A máxima concentração de grupos hidroxila ( $\alpha\text{OH}$ ) na sílica porosa, após ser ativada à temperatura de  $200^{\circ}\text{C}$ , é  $8,0 - 9,0 \mu\text{moles.m}^{-2}$  (24,28). Outro valor encontrado é de  $8,0 - 13,0 \mu\text{moles.m}^{-2}$ , à temperatura de  $150^{\circ}\text{C}$ , correspondendo  $4,5$  e  $8,0$  grupos  $-\text{OH}$  por  $\text{nm}^2$  (1). Atualmente, é aceito que o número de grupos  $-\text{OH}$  acessíveis na superfície da sílica está entre  $4$  e  $5$  (1,24). Se a concentração máxima for  $\alpha\text{OH} = 8,0 \mu\text{moles.m}^{-2}$ ,  $4,3 \mu\text{moles.m}^{-2}$  (53,7 %) é a concentração de grupos hidroxilas livres (A) e  $3,7 \mu\text{moles.m}^{-2}$  (46,3 %) a concentração de grupos hidroxilas pareados (D e E) (24)..

Em experimentos envolvendo modificações de superfície, as concentrações das espécies (B) e (C) requerem minimizações (1). A água, associada à sílica, pode ser incorporada na superfície, preenchendo os poros. A maioria dos pesquisadores (1,30,36) sugere o tratamento de  $150^{\circ}\text{C}$  para a remoção da água adsorvida, uma vez já verificada a ausência de danificações na estrutura dos poros até  $300^{\circ}\text{C}$  (aerogel) (30). Entre  $300$  e  $500^{\circ}\text{C}$ , a situação torna-se mais difícil, pois, além da diminuição de  $\alpha\text{OH}$  devida à condensação de grupos pareados formando siloxanos (31), tem-se um colapso na estrutura dos poros (xerogel) (30). Todavia, a regeneração dos grupos silanol é possível. Se a sílica gel for aquecida próximo a  $1000^{\circ}\text{C}$ , a rehidroxilação é muito lenta e somente depois de alguns meses de suspensão aquosa verifica-se a regeneração (31). Além disso, os grupos siloxanos são conhecidos como inertes aos ataques de certos reagentes químicos (27). A figura 1c compara os comportamentos da superfície da sílica gel frente a um organoclorosilano, material de ampla utilização nas modificações de superfície.

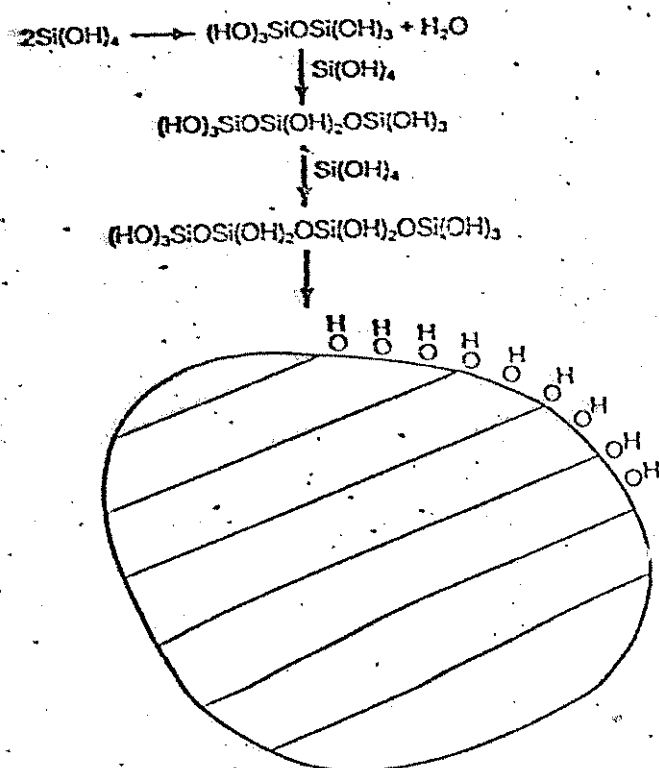


Figura 1a - Formação da sílica gel. (6)

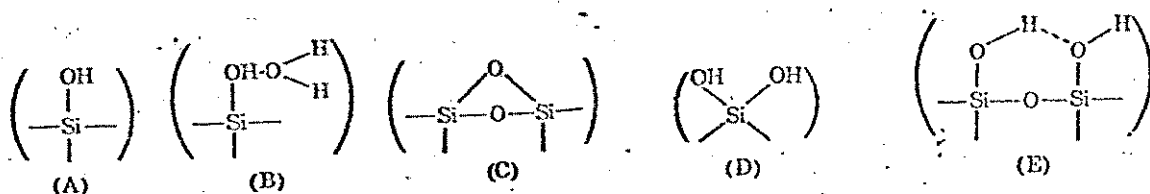


Figura 1b - Grupos silanol na superfície da sílica gel.

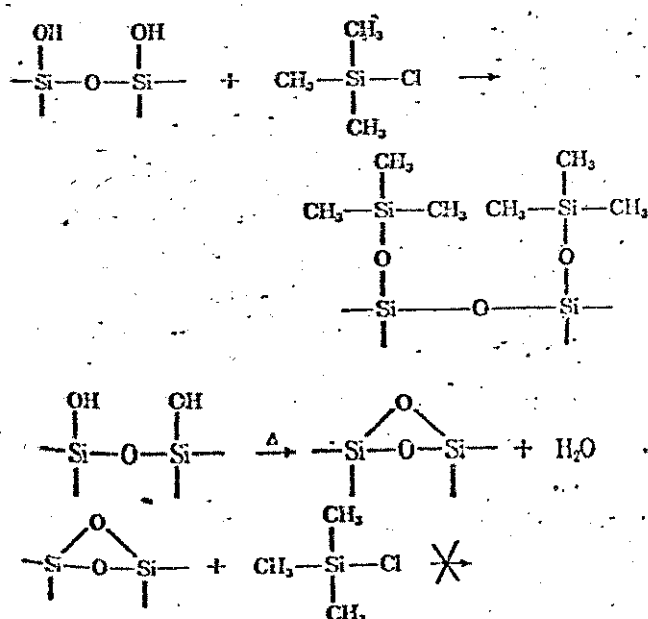


Figura 1c - Propriedades químicas dos grupos A e C.(1b).

## I. B. - MODIFICAÇÕES DE SUPERFÍCIE DA SÍLICA GEL

Entende-se por modificação de superfície o processo que abrange a reação entre um suporte e um agente modificador adequado. Os suportes podem ser inorgânicos (sílica, zeólitos, vidro e óxidos metálicos como  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  e  $\text{TiO}_2$ ) ou orgânicos (poliestireno, poliaminas, siliconas, polivinil, polialil, polibutadieno, uretanas, polímeros acrílicos, celulose e agarose) (2,36). No caso da sílica, os agentes modificadores mais usados são: organoclorosilanos e organoalcóxissilanos (37).

A introdução de um certo grupo funcional orgânico pode ser possível pela utilização de um dos três homólogos  $\text{R}_n\text{SiX}_{4-n}$  ( $1 \leq n \leq 3$ ) onde  $\text{X} = -\text{Cl}$ ,  $-\text{OCH}_3$  ou  $-\text{OC}_2\text{H}_5$  e R, um radical orgânico não hidrolizável (38). De acordo com o número de grupos Si-X reativos, podemos ter modificadores monofuncionais ( $\text{R}_3\text{SiX}$ ), bifuncionais ( $\text{R}_2\text{SiX}_2$ ) e trifuncionais ( $\text{RSiX}_3$ ).

A estequiometria da reação de superfície pode ser expressa por um fator F, determinado principalmente pela funcionalidade do modificador; F é a razão entre o número de moles de hidroxilas e o número de moles que reagiram do agente modificador. Na figura 2, temos a reação entre a sílica e os três tipos de modificadores. Em 2a, temos a reação entre a sílica e um modificador monofuncional. Exceto neste caso, em que apenas temos um grupo Si-X reativo por molécula, o fator F é igual a 1. Nos casos de modificadores bi e trifuncionais, o valor de F é :  $1 \leq F \leq 2$  (2b e 2c). O valor de  $F = 3$  não pode ser encontrado provavelmente por razões estéricas. Conclui-se, assim, que utilizando modificadores bi e tri-

trifuncionais como  $R_2SiX$  e  $RSiX_3$ , na modificação de superfície, um ou dois grupos Si-X por grupo ancorado não reagem(37). Esses grupos que não reagem podem ser facilmente hidrolizados, gerando-se grupos -OH que, por sua vez, podem reagir com um excesso do agente modificador, formando uma camada polimérica (1). Tal situação também é ilustrada na figura 2(d).

A fim de prevenir a formação desses grupos -OH livres nos organosilanos, assim como, também, seus polímeros, a reação deve ser executada em solventes secos (1). Além disso, no tocante à superfície do suporte, duas condições precisam ser satisfeitas:

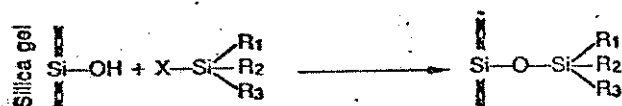
- 1) o suporte deve ter o maior número possível de grupos hidroxila por unidade de área, ou seja, uma superfície completamente hidroxilada;
- 2) a água adsorvida fisicamente deve ser totalmente removida da superfície.

Observadas estas condições, dizemos que a sílica está ativada.

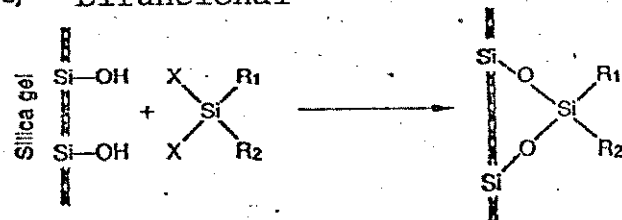
Outro tipo de modificação da superfície da sílica, consiste na introdução de um grupo funcional orgânico, R, por intermédio de uma co-hidrólise, na condensação entre tetraetoxilano e polietoxisilano, como material de partida, e um organotrietoxisilano correspondente como modificador (37). Este procedimento (bulk modification) é útil no sentido de se conseguir uma quantidade maior de fase ligada por unidade de superfície do suporte.

A estrutura do componente orgânico, da fase quimicamente ligada, pode ser monomérico ou polimérico. À vista das citações anteriores, a estrutura polimérica é facilmente

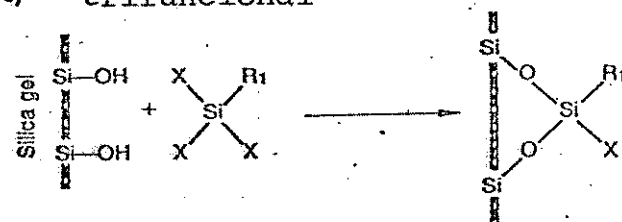
a) monofuncional



b) bifuncional



c) trifuncional



d) polimerização

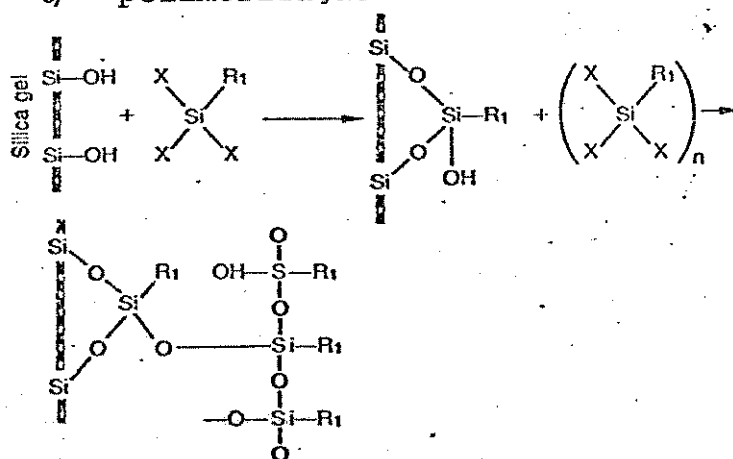
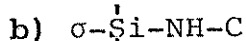
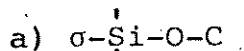


Figura 2 - Esquema das reações de cloro - ou  
alcoxisilanos com sílica gel. (1)

obtida. Basta deixarmos de adotar determinados procedimentos.

Com relação a estrutura monomérica, as moléculas orgânicas formam uma camada aproximadamente unimolecular na superfície. Pode-se classificar, então, o tipo de ligação entre a sílica e as moléculas orgânicas ligadas monomericamente, num destes três grupos:



A estabilidade térmica, assim como a estabilidade em relação à hidrólise, aumenta de a para c. Entretanto, a dificuldade de preparação dessas fases aumenta na mesma ordem (39-40).

Desvia-se do presente trabalho, o interesse em lidar com estruturas poliméricas. Limitaremos, portanto, toda a atenção à preparação de estruturas monoméricas, contendo as ligações  $\equiv\text{Si-C}\equiv$ , cujos métodos de formação serão apresentados.

#### I. C. - MÉTODOS DE FORMAÇÃO DE LIGAÇÕES $\sigma\text{-}\overset{|}{\text{Si}}\text{-C}\equiv$

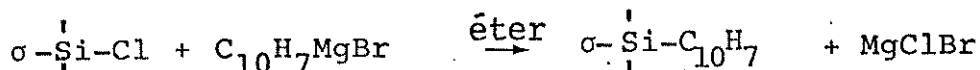
Como já foi mencionado, este tipo de ligação é estável tanto na hidrólise quanto termicamente, sendo, no entanto, de obtenção mais difícil. Vários procedimentos são citados na literatura:

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

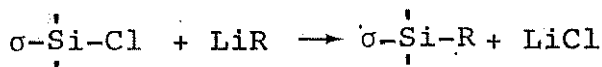


Locke et al. (40), usaram esse método para ligar a molécula

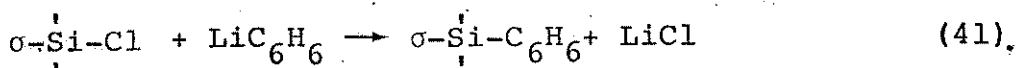
de naftaleno à superfície



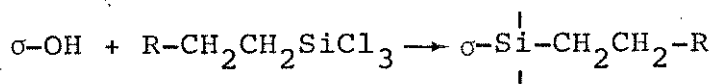
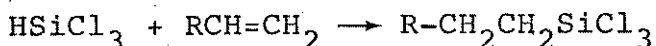
2) Reação semelhante acontece substituindo-se o reagente de Grignard



como, por exemplo, na reação abaixo



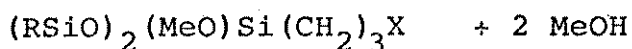
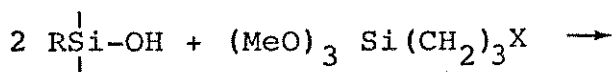
3) O importante fato de que o triclorosilano se adiciona à ligação dupla das olefinas, primeiramente reportado por Whitmore e colaboradores, em 1947 (42, 43), leva a outra maneira de se obter o átomo de carbono ligado diretamente à superfície da sílica, como mostra a sequência abaixo:



Exemplos deste procedimento podem ser encontrados no trabalho de Capka e Hetflejs (44).

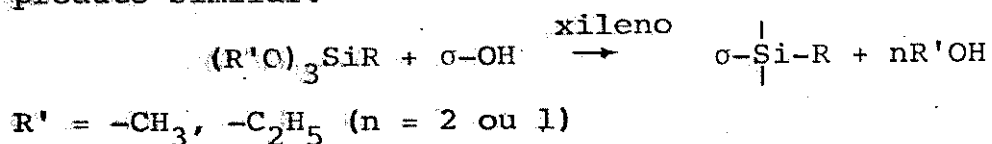
Esse método tem a vantagem de se efetuar em apenas uma etapa, já que existe à venda triclorosilano ligado a vários radicais orgânicos (alquilas, aminas, e outros grupos), com temperatura moderada, sendo fácil obter os reagentes  $\text{RSiX}_3$  (45).

4) Um quarto método, que será aqui citado, é semelhante ao anterior e baseia-se na propriedade dos alcóxissilanos de reagirem com grupos  $-\text{OH}$ , como na reação abaixo



onde X pode ser um grupo funcional como  $-\text{Cl}$ ,  $-\text{NH}_2$  e  $-\text{PPh}_2$ .

Esta reação pode ser aplicada à sílica, considerando os grupos silanol da superfície desse material, sendo o produto similar.



$R =$  radical orgânico

É interessante consignar o possível aumento de rendimento da reação do alcóxissilano com a sílica, pela simples adição de pequenas quantidades de água ao meio (46).

#### I. D. - FORMAÇÃO DE COMPLEXOS SUPORTADOS

A introdução de grupos funcionais coordenantes possibilita a formação de complexos suportados, procedimento adotado por muitos pesquisadores (47-52).

Na figura 3a, representamos dois procedimentos para a formação de complexos com os grupos funcionais coordenantes (2, 41, 45). O primeiro processo consiste em modificar a sílica com um alcoxi contendo um grupo fosfina (sílica fosfinada) para, posteriormente, formar os complexos na superfície. O segundo envolve, inicialmente, a reação entre o alcoxi contendo um grupo fosfina e um complexo  $ML_n$  e consiste, depois, como etapa final, prendê-lo à superfície da sílica.

O primeiro processo proporciona as seguintes vantagens:

- 1) facilidade de variação dos grupos ligantes coord



denantes;

2) alguns complexos metálicos inexistentes em solução (devido, por exemplo, à insaturação e à dimerização), podem ser preparados, pois a rigidez da superfície protege os de interações moleculares (8, 53);

3) a superfície da sílica, depois de suportada com os ligantes, pode manter a polaridade devido aos grupos silanol que não reagiram.

A desvantagem desse meio de síntese, no entanto, é que, no caso de se usar o material em catálise, fica difícil a determinação precisa da natureza do centro catalítico (2). Já o segundo processo, para esse fim, indica maior conveniência pois, em princípio, o complexo pode ser isolado e caracterizado.

A figura 3b ilustra as múltiplas reações que têm sido praticadas, com finalidades cromatográficas, nas ligações de grupos organofuncionais às superfícies inorgânicas (2).

## I. E. - APLICAÇÕES DA SÍLICA GEL FUNCIONALIZADA

As principais aplicações da sílica gel funcionalizada são em cromatografia, muito relatadas em literatura (1, 37, 39, 40, 54, 55, 56) e em catálise.

As vantagens da cromatografia processada com sílica ou outro suporte com superfície modificada, em relação ao suporte sem modificação, são (39):

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

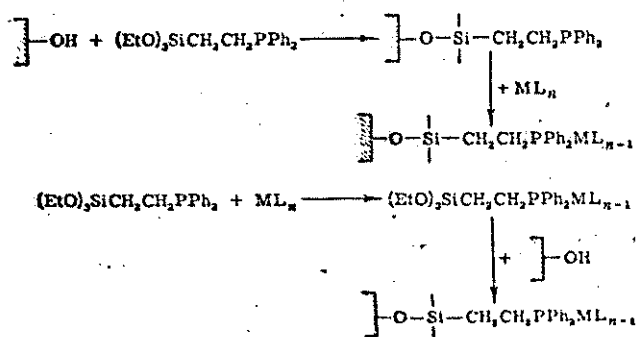


Figura 3a - Formação de complexos suportados.

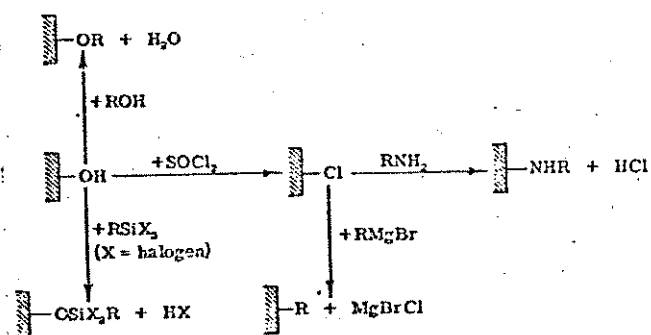


Figura 3b - Diagrama das diversas reações químicas que podem ser efetuadas na superfície da sílica gel.

Figura 3

b) o registro gráfico do cromatograma é realizado geralmente com linha base estável, conseguindo-se excelentes resultados com cromatografia gasosa de fluxo programado. Assim, conseqüentemente, minúsculas quantidades de amostras podem ser separadas ou detectadas, aumentando-se a precisão da análise; conseqüência da planificação da superfície.

c) a seletividade da fase estacionária pode ser enormemente variada com grupos funcionais passíveis de ligação à superfície.

Quanto à catálise, o tratamento de superfície reveste-se de função tecnológica significativa, embora a literatura química dê pouca informação a respeito dos processos, uma vez que são inovações cuidadosamente patenteadas e amplamente empregadas na indústria petroquímica. Atualmente podem ser realizadas muitas reações com o emprego de catalisadores suportados em sílica (44, 52, 53, 57).

A função mecânica do suporte é servir de base para o componente catalítico, além de produzir outros efeitos desejáveis associados às propriedades do material, como área específica, porosidade, calor específico, condutividade térmica, tamanho da partícula e estabilidade durante as condições de reação (58, 59). Alguns exemplos são dados, a seguir:

#### HIDROFORMILAÇÃO

Na hidroformilação do propeno, as carbonilas e fosfinas de cobalto são aplicadas industrialmente como catalisadores homogêneos (60). Catalisadores suportados em sílica também são utilizados, com a vantagem de realizarem sínteses

em baixas pressões (45).

## HIDROGENAÇÃO

Na hidrogenação do propeno, pode-se usar  $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}$  suportado (61). A sílica é empregada como suporte, quando se pretende uma hidrogenação rápida do substrato puro. O catalisador, quando suportado em poliestireno, é utilizado na hidrogenação seletiva em uma mistura de olefinas. No caso da sílica, o metal não se encontra dentro de uma cavidade polimérica mas, dentro do poro, favorecendo maior velocidade do processo. Além do catalisador acima citado, outros podem ser encontrados (62-64).

## HIDROSILILAÇÃO

Muitos catalisadores homogêneos suportados sobre a sílica como  $\text{PdCl}_2$ ,  $\text{RhCl}_3$  e  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ , já foram preparados para a adição de unidades em substratos como butadieno, hexeno e éter vinílico (44, 65, 66 e 67).

## POLIMERIZAÇÃO

Podem ser encontradas na literatura citações sobre a polimerização do etileno usando-se complexos  $\text{Zn}(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)_4$ ,  $\text{Nb}(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)_4$  e  $\text{Cr}(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)_4$  suportados em sílica (68).

As outras aplicações encontradas em literatura são: imobilização de enzimas (55, 69, 70), eletrodos com superfí-

cies modificadas (71), tratamento de fibras de vidro(72), trocador de íons(73, 74), imobilizador de metais(47, 48), imobilizador de ânions(75), reforço de materiais plásticos (38), adsorvente seletivo (76) e catalisadores de transferência de fase (77).

Antes de utilizar a sílica funcionalizada para qualquer finalidade, é necessário caracterizá-la por meio de técnicas que permitam comparação com o material de partida (sílica gel). Os métodos que permitem a avaliação das propriedades geométricas, área específica, volume dos poros e diâmetro médio dos poros, são muito utilizados. O mais conhecido é o B.E.T.. Ele foi elaborado em 1938 por Brunauer, Emmett e Teller(78), sendo considerado um método estático para determinação da área específica. Atualmente, encontram-se métodos dinâmicos que permitem a determinação da área específica de modo rápido e preciso(79, 80). A determinação do volume específico do poro(81), assim como da determinação do diâmetro médio dos poros(82-84), também podem ser utilizados.

Os outros métodos que se encontram em trabalhos referentes a modificações da superfície da sílica gel são:

- análise C, H, N (8, 46)
- espectro Raman (51)
- R M N (46, 85)
- micrografias eletrônicas (38, 46)
- infravermelho (8)
- determinações cromatográficas (1, 37, 56)
- espectro eletrônico (86)
- gravimetria (40)
- ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) (87).

## CAPÍTULO II

### II. A. - COMPLEXOS DE Co(II) CONTENDO LIGANTES IMIDAZOL

O imidazol pertence ao grupo dos aromáticos heterocíclicos, possuindo dois átomos de nitrogênio, um "pirrólico" e outro "piridínico", que lhe conferem caráter anfótero. Como complexante, pode atuar como ligante unidentado formando uma variedade de complexos, com metais de transição (88), sendo muitos de importância biológica (89). Com o cobalto(II) forma complexos, que seguem as fórmulas gerais:  $[\text{Co}(\text{HIm})_6]\text{X}_2$ ,  $[\text{Co}(\text{HIm})_4]\text{X}_2$  e  $[\text{Co}(\text{HIm})_2]\text{X}_2$ , conhecidos, respectivamente, como complexos hexakis, tetrakis e biskis, onde X representa ânions e HIm= 1-H-Imidazol(90). Através de espectros eletrônicos, infravermelho, momentos magnéticos e condutividade, podem ser obtidas informações estruturais dos complexos(89,91).

Os complexos hexakis possuem o cátion  $[\text{Co}(\text{HIm})_6]^{++}$  e já foram sintetizados compostos com os ânions  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{ClO}_4^-$ . A estrutura do cátion nestes complexos foi assinalada como sendo octaédrica (90). Os complexos tetrakis podem ser sintetizados com os ânions  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{NCO}^-$ ,  $\text{NCS}^-$  e  $\text{NCSe}^-$ . Toda tentativa de preparação com  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  e  $\text{NO}_3^-$  resulta sempre numa mistura de complexos hexakis e biskis. Dos complexos preparados, apenas o perclorato possui o cátion  $[\text{Co}(\text{HIm})_4]^{++}$ , tetraédrico; os complexos de cianato, tiocianato e selenocianato são octaédricos, com os quatro grupos imidazólicos contidos num plano e os demais ligantes em posição trans, ligados pelos átomos de nitrogênio (90). De acordo com

Cornilsen e Nakamoto, esses complexos são octaédricos, com distorção tetragonal (92). Os complexos biskis podem ser classificados em dois grupos: a) complexos poliméricos ( $X = Cl^-$  e  $SCN^-$ ), e b) complexos pseudotetraédricos ( $X = Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $NO_3^-$  e  $SCN^-$ ).

Como pode ser notado,  $SCN^-$  está presente nos dois grupos. Os complexos de tiocianato podem se apresentar em três formas: rosa, azul e púrpura. Das três formas, a rosa é a mais estável na temperatura ambiente; as outras duas, ao serem expostas ao ar, convertem-se na forma rosa. Acima de  $100^\circ C$ , a forma azul é a mais estável, sendo que as duas restantes também passam para azul (90). A forma rosa é descrita como um polímero, em que o cobalto(II) está envolvido numa estrutura octaédrica, onde os grupos tiocianato se encarregam de ligar as unidades monômeras entre si; nas formas azul e púrpura, evidenciam-se estruturas tetraédricas monômeras. Na forma azul, os grupos tiocianato ligam-se por intermédio dos átomos de nitrogênio, enquanto que na púrpura existem incertezas se ocorrem, ou não, ligações através dos átomos de enxofre (90, 92). O isomerismo dos complexos biskis são semelhantes aos observados com  $Co(py)_2X_2$  (py= piridina) (93,94).

Com relação ao ânion nitrato, um estudo sugere a presença do grupo como ligante unidentado (90), pois este ânion pode apresentar o mesmo comportamento em complexos semelhantes, envolvido numa estrutura tetraédrica (95, 96).

## II. B. - Co(salen) e Co(saloph)

Certas combinações metal-ligante permitem a formação de complexos na relação 1:1 com oxigênio molecular, sem que o metal e/ou o ligante sejam oxidados. Esses sistemas, conhecidos como "transportadores de oxigênio", foram observados pela primeira vez em 1933, quando Pfeiffer, Breith, Lubbe e Tsumaki verificaram o escurecimento do complexo Co(salen) ao ser exposto ao ar (97). No entanto, somente cinco anos depois, Tsumaki afirmou que o fenômeno tinha como causa a adsorção reversível do oxigênio molecular (98).

Inicialmente, os estudos de outros complexos semelhantes foram feitos para se compreender os mecanismos de oxigenação reversíveis existentes nos transpostes naturais de oxigênio, e.g., hemoglobina e hemocianina. Posteriormente, seus usos foram variados, desde processos catalíticos com oxigênio molecular, até a obtenção de oxigênio puro a bordo de um navio destroyer, durante a 2ª Guerra Mundial (99).

A figura 4 ilustra um transportador de oxigênio de importância vital nos processos biológicos do planeta. Trata-se da hemoglobina, responsável pelo transporte de oxigênio dos tecidos até os pulmões dos organismos (100, 101). Uma vez conhecidas essas propriedades, foi possível entender como obter o sangue artificial (9).

Co(salen) (N,N'-etilenobis(salicilideniminato) cobalto (II) e Co(saloph) (N,N'-o-fenilenobis(salicilideniminato) cobalto (II)), além de serem transportadores de oxigênio no estado sólido, também exibem esse comportamento em soluções de certos solventes, como mostram as figuras 5a e 5b (98, 102).



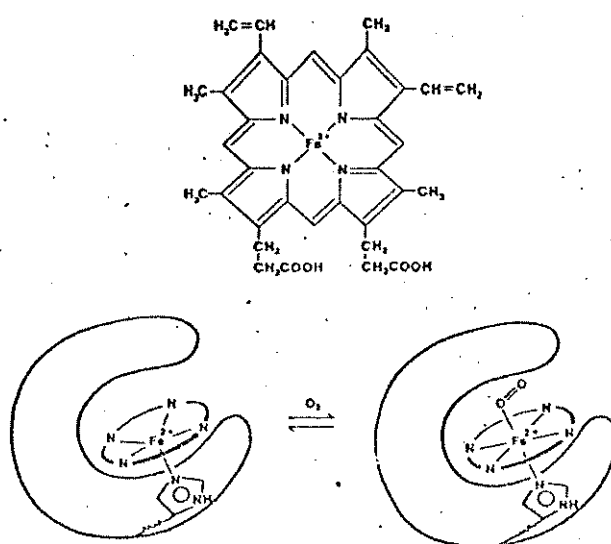


Figura 4 - Complexo de ferroporfirina, na molécula de hemoglobina, fixando oxigênio molecular.

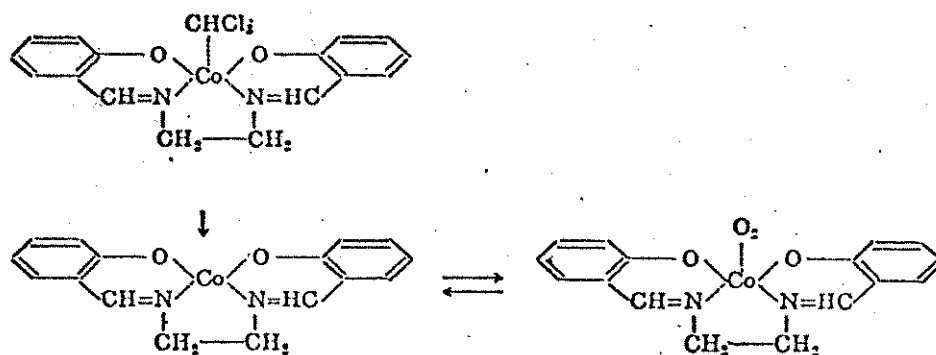


Figura 5a. -  $\text{Co(salen)}$  - Estrutura monomérica (coordenação de  $\text{CHCl}_3$  e de oxigênio molecular).

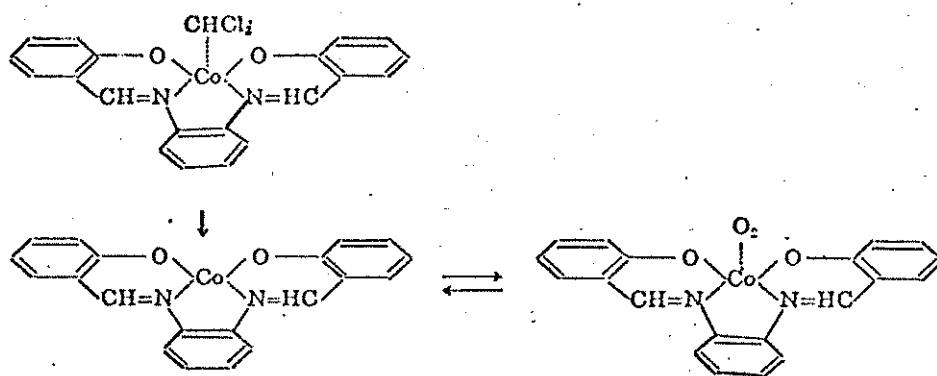


Figura 5b. -  $\text{Co(saloph)}$  - Estrutura monomérica (coordenação de  $\text{CHCl}_3$  e de oxigênio molecular).

Figura 5

A molécula do solvente, no caso  $\text{CHCl}_3$ , pode ser facilmente removida mediante o processo de ativação para se conseguir a oxigenação do complexo.

Existem sugestões de que esses compostos possuem uma aquoponte, como as ilustradas nas figuras 6 e 7. Os pesquisadores (99, 103) afirmam que a presença da água é essencial para o transporte de oxigênio e que existem fatores associados às propriedades cíclicas de oxigenação (104).

Apesar dessas sugestões, existem trabalhos que negam a presença de uma aquoponte entre os átomos de cobalto, evidenciando a estrutura monomérica dos complexos (105). Em torno desse assunto existem controvérsias, porém estudos precisos das propriedades cinéticas e magnéticas encontram-se descritos na literatura (106-108).

$\text{Co}(\text{salen})$  adsorve óxido de nitrogênio(II) e óxido de nitrogênio (IV) irreversivelmente, mas não adsorve dióxido de carbono, óxido nitroso e dióxido de enxofre. Na reação com óxido de nitrogênio (II), verificou-se que  $\text{Co}(\text{salen})$  adsorve uma molécula de  $\text{NO}$ , produzindo um complexo nitrosilcobalto pentacoordenado (109).

Vários complexos nitrosilcobalto, do tipo  $\text{CoL}_4\text{NO}$ , reagem com oxigênio na presença de bases nitrogenadas ou fosforadas, produzindo os correspondentes nitrocompostos  $\text{CoL}_4(\text{NO}_2)\text{B}$ , onde  $\text{L}_4$  é o diânion tetradentado e B a base (110).

Nas figuras 8 e 9, ilustram-se as etapas e os complexos obtidos, após a reação com  $\text{NO}$  e, posteriormente, convertidos aos nitrocompostos. Tanto os nitrosil quanto os nitrocomplexos podem ser utilizados em alguns processos catalíticos homogêneos (111-113). Dois desses processos estão na figura 10: te

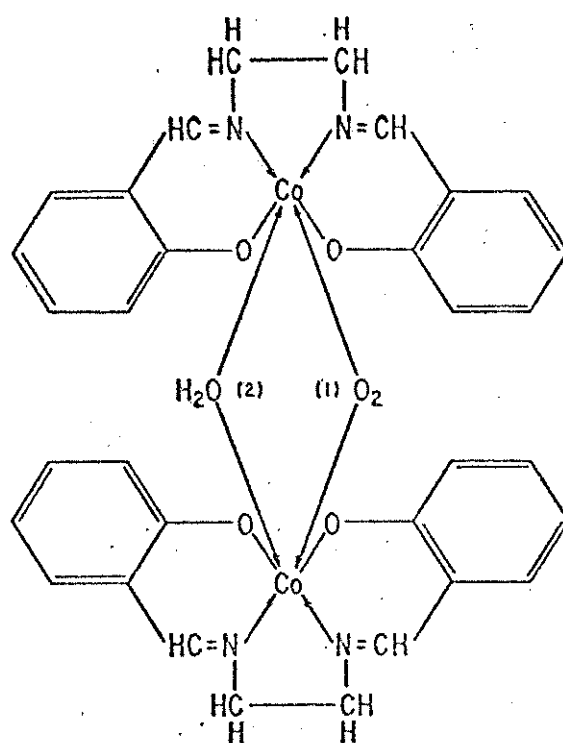


Figura 6 - Co(salen) com aquoponte.

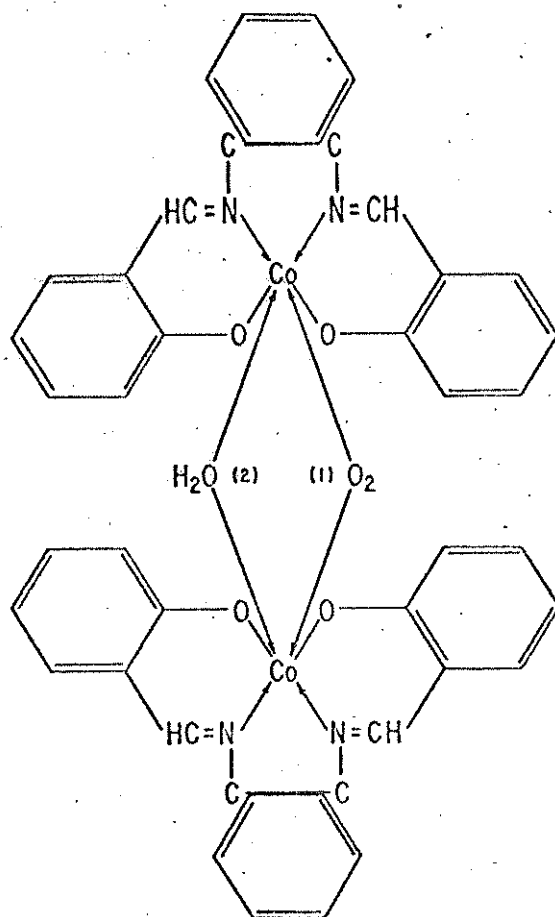
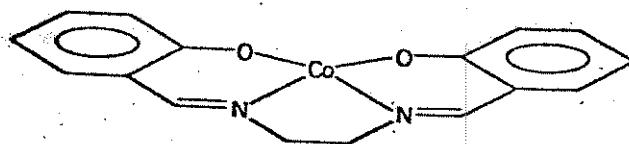


Figura 7 - Co(saloph) com aquoponte.



↓ NO

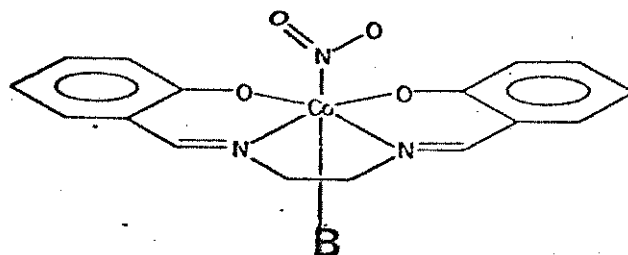
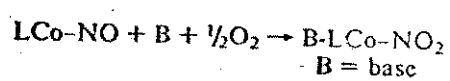
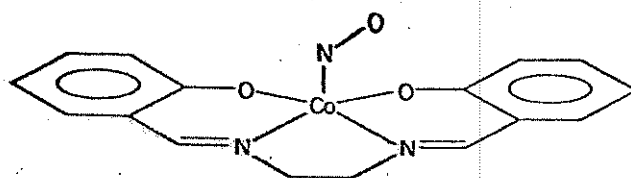
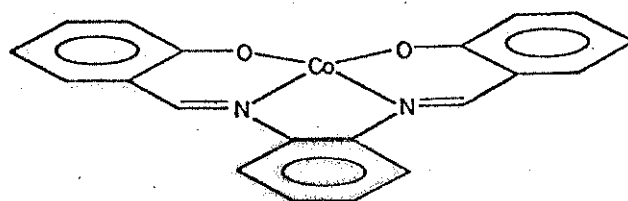


Figura. 8 - Formação de Co(salen)NO e BCo(salen)NO<sub>2</sub>,  
onde B= n-butilimidazol.



↓NO

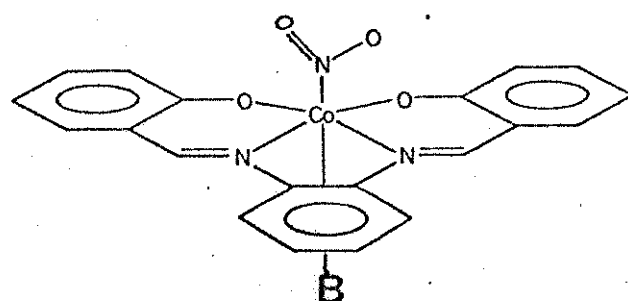
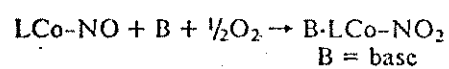
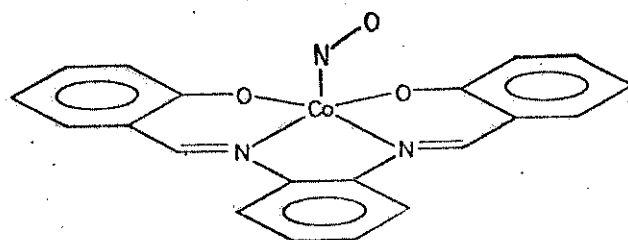


Figura 9 - Formação de Co(saloph)NO e BCo(saloph)NO<sub>2</sub>,  
onde B= n-butilimidazol.

mos a oxidação catalítica de álcoois (a, b, c), com oxigênio molecular (111), e, em 10d, a oxidação de trifenilfosfina (112).



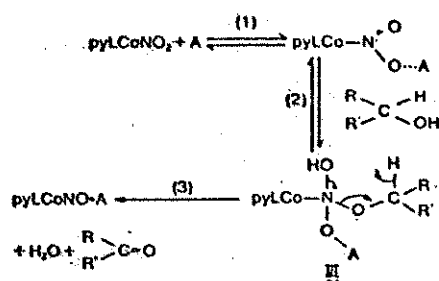


Figura 10a - Mecanismo da conversão de álcoois para cetonas.

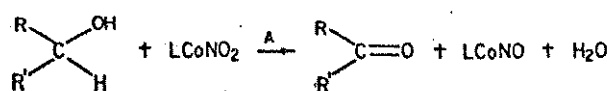


Figura 10b - Conversão de álcoois para cetonas.

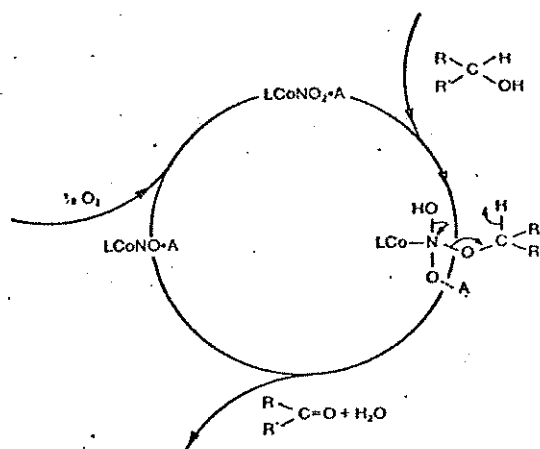


Figura 10c - Ciclo catalítico da oxidação de álcoois.

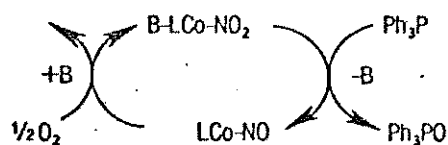


Figura 10d - Oxidação de trifenílfosfina.

Figura 10

### CAPÍTULO III

#### III. A. - ADSORÇÃO EM SOLUÇÃO

A adsorção na interface sólido-solução, especialmente de não eletrólitos, lembra muito o que ocorre na adsorção de gases, visto que a mesma apresenta dois comportamentos distintos. O primeiro comportamento está relacionado com a adsorção química, e associado à formação de uma monocamada na superfície do adsorvente. O segundo comportamento é a adsorção física, que após a formação de uma monocamada, envolve a formação de multicamadas. A diferença entre a adsorção química e física é que a primeira trata-se de uma interação mais intensa, quando uma substância se incorpora à superfície da outra.

A primeira teoria quantitativa da adsorção de gases foi apresentada por Irving Langmuir, em 1918, que baseou seu modelo em hipóteses relacionadas com um sistema de formação de monocamadas (114, 115). A adsorção em monocamada é observada sempre que uma quantidade adsorvida alcança um valor máximo em determinada concentração e permanece constante.

A isoterma de Langmuir pode ser derivada por argumentos cinéticos (115, 116) e termodinâmicos (termodinâmica estatística) (117), e é dada pela seguinte equação (118):

$$\theta = \frac{kP}{1 + kP} \quad (1)$$

de adsorção por grama e  $nf$  o número de moles de soluto adsorvido por grama de adsorvente, temos que

$$nf = \frac{NK'a_2}{1 + K'a_2} \quad (6)$$

ou

$$\theta = \frac{K'a_2}{1 + K'a_2} \quad (7)$$

onde  $\theta = nf/N$ , fração da superfície ocupada. Lembrando que a solução é diluída, a atividade do soluto  $a_2$  proporcional à sua concentração,  $C$ , a equação 6 se transforma em

$$\frac{C}{nf} = \frac{1}{NK'} + \frac{C}{N} \quad (8)$$

ou seja, um gráfico  $C/nf$  vs.  $C$  fornece uma reta de inclinação  $1/N$  e intercepção  $1/NK'$ , cujos parâmetros,  $N$  e  $K'$ , também estão relacionados com a capacidade do adsorvente e com a intensidade da adsorção. Porém, comparando as equações 2 e 8, podemos concluir que, na intensidade da adsorção em solução, deve-se levar em consideração a atividade do solvente.

### III. B. - A DUPLA CAMADA ELÉTRICA

A dupla camada elétrica pode ser encarada geralmente como constituída por duas regiões, isto é, uma região interna, que pode incluir íons adsorvidos, e uma região difusa, na qual os íons se encontram distribuídos de acordo com a influência de forças elétricas e do movimento térmico. A dupla

camada é a consequência de certas substâncias adquirirem carga elétrica superficial, quando postas em contato com um meio polar, e os possíveis mecanismos de criação dessas cargas são: ionização, adsorção de íons ou dissolução de íons.

O estudo quantitativo da dupla camada elétrica é complicado, porém, tratamentos matemáticos já foram desenvolvidos, ou seja: descrevem as influências que as cargas superficiais exercem nos íons próximos a ela e da intensidade dos potenciais elétricos, que ocorrem na superfície carregada.

O tratamento de Gouy e Chapman (região difusa), que se baseia num modelo contendo superfície plana e cargas pontiformes, permite encontrar a relação do potencial elétrico da superfície,  $\psi_0$ , com a densidade de carga da superfície,  $\rho_0$ . A expressão, para potenciais baixos, é dada por

$$\rho_0 = \epsilon \kappa \psi_0 \quad (9)$$

onde  $\epsilon$  é a permitividade, e  $\kappa$  um parâmetro que é função da composição iônica do meio. Além disso, se a superfície estiver carregada positivamente, outra expressão pode ser derivada:

$$\psi = \psi_0 \exp[-\kappa X] \quad (10)$$

mostrando que, com potenciais baixos, o potencial decresce exponencialmente à medida que aumenta a distância à superfície. A grandeza  $1/\kappa$ , às vezes, é citada como sendo a espessura da dupla camada difusa, na ordem de  $1 - 10$  nm para soluções aquosas de eletrólitos simétricos, diluídos.

A suposição de que as cargas no meio eletrolítico são pontuais, limitará a fronteira interna da parte difusa,

já que o centro de um íon só pode se aproximar de uma superfície carregada até uma distância correspondente a seu raio hidratado. Stern propôs um modelo no qual a dupla camada se divide em duas partes, separadas por um plano (o plano de Stern), localizado a uma distância da superfície, idêntica ao raio do íon hidratado (região interna), e considerou a possibilidade de adsorção iônica específica.

Após uma série de considerações, a densidade de carga superficial  $\rho_1$  da camada de Stern será dada pela seguinte expressão

$$\rho_1 = \frac{\rho_m}{1 + \frac{Na}{noVm} \exp [(z e \Psi_\zeta + \emptyset)/\bar{k}T]} \quad (11)$$

onde  $\rho_m$  é a densidade de carga superficial correspondente a uma camada monomolecular de contra-íons (íons de cargas opostas),  $Na$  o número de Avogadro, e  $V_m$  o volume molar do solvente. A energia de adsorção se distribui segundo um termo elétrico ( $z e \Psi_\zeta$ ) e um termo de Van der Waals ( $\emptyset$ ). Se a camada de Stern for considerada um condensador de espessura  $\zeta$  com permitividade  $\epsilon'$ , a densidade de carga na superfície da partícula é

$$\rho_2 = \frac{\epsilon'}{\epsilon} (\Psi_0 - \Psi_\zeta) \quad (12)$$

onde  $\Psi_0$  e  $\Psi_\zeta$  são, respectivamente, os potenciais na superfície e no plano de Stern.

Uma vez que existe neutralidade elétrica através de toda a dupla camada, a relação

$$\rho_0 + \rho_1 + \rho_2 = 0 \quad (13)$$

origina uma expressão completa, isto é, associa o modelo de

### OBJETIVOS DO TRABALHO

Pretende-se caracterizar a sílica gel funcionalizada com grupos 3-propilimidazol, por meio de técnicas como espectro eletrônico, espectro infravermelho, análise elementar e área específica (B.E.T.). Faz-se incluído nesse grupo a calorimetria, pois informações dessa natureza não são encontradas na literatura. Como complementação, experimentos de adsorção em solução de etanol e acetona revelarão o novo caráter da superfície, visto que os grupos imidazólicos possuem propriedades complexantes, permitindo a formação de complexos de Co(II) suportados.

Além disso, existem necessidades de reforçar as pesquisas básicas com novas informações de como as moléculas reagem na superfície, tanto na reação com alcóxissilanos (formação de pontes entre o suporte e os grupos funcionais), quanto na formação dos complexos suportados. Nesse ponto, a comparação dos aspectos estruturais dos compostos modelo (fora do suporte), com base nos resultados obtidos, revelarão dados sobre a superfície modificada e as influências do suporte. Através de reações químicas, interpretações espectrais e parâmetros de adsorção serão conhecidas informações concernentes à acomodação da superfície, atividade do solvente e razão ligante:metal. Portanto, poderão ser elaboradas hipóteses e modelos de superfícies contendo os complexos suportados.

P A R T E

E X P E R I M E N T A L

## CAPÍTULO IV

### IV. A. - SÍNTESE DO AGENTE MODIFICADOR

O trimetoxi-3-cloropropilsilano  $-(CH_3O)_3Si(CH_2)_3Cl$  foi preparado de acordo com o método de Ryan, Menzie e Speier (122).

Adicionam-se lentamente 60 ml de metanol em 56 g de tricloro-3-cloropropilsilano resfriado (Alpha Products Thiokol). Após 3 horas de agitação, borbulha-se nitrogênio na solução e efetua-se a destilação do metanol em excesso. O produto destila a  $100^{\circ}C$ , em linha de vácuo ( $10^{-4}$  mm Hg). O líquido obtido é incolor, viscoso e fica amarelo se não for devidamente protegido da umidade.

### IV. B. - ATIVAÇÃO DO SUPORTE

A sílica gel (sílica gel -60, Merck - para cromatografia - 0,05 - 0,2 mm -  $540\text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  (B.E.T.)) foi refluxada com ácido clorídrico por 24 horas, seguida de lavagem com água destilada até a neutralização. Após filtração, o material foi seco em vácuo ( $10^{-4}$  mm Hg),  $120^{\circ}C$ , durante 6 horas (6, 123, 124).



#### IV. C. - SÍNTESE DA SÍLICA GEL FUNCIONALIZADA

A funcionalização da sílica gel envolve duas etapas:

- a) reação entre imidazol e trimetoxi-3-cloropropilsilano;
- b) tratamento da superfície do suporte com o composto obtido em a. A primeira etapa foi realizada de acordo com Burwell, porém com algumas modificações (6).

Reagem-se, sob refluxo em xileno seco, 35 g de trimetoxi-3-cloropropilsilano com 12 g de imidazol (Merck-P.A.) durante 24 horas, à 80°C. Na etapa seguinte, 50 g de sílica gel ativada são adicionadas, seguido de novo refluxo por 24 horas, 100°C. O material, após ser filtrado, foi lavado com benzeno, etanol e agitado, por duas horas, em solução alcoólica de trimetilamina (pode ser utilizado óxido de etileno). A secagem foi efetuada sob vácuo ( $10^{-4}$  mm Hg). A análise elementar forneceu os seguintes resultados: %H= 1,1, %C= 6,7 e %N= 1,0. A síntese do IPG está ilustrada na figura 11.

#### IV. D. - CÁLCULO DA COBERTURA DA SUPERFÍCIE

A cobertura da superfície, pela fase quimicamente ligada, pode ser conhecida por intermédio de um cálculo bem simples(1). Os seguintes argumentos são considerados:

- 1) O agente modificador reage com uma certa massa de sílica gel,  $m$ , de área específica  $S$ . A análise elementar indicou uma porcentagem em carbono.

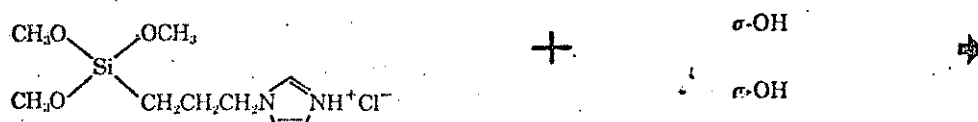


Figura 11 - Síntese do IPG.

2) Assume-se que existem 4 grupos -OH por  $\text{nm}^2$  na superfície da sílica gel; somente 70 - 80% desses grupos são reativos ; somente dois grupos trimetoxi reagem com a superfície; polimerização do silano ausente.

3) O objetivo é encontrar a porcentagem da superfície do suporte coberta pelo organosilano. Devem ser encontrados, portanto,

- Número de grupos -OH acessíveis

$$N_{\text{OH}} = \frac{S \cdot (4 \text{ OH/nm}^2) \cdot m}{1,0 \times 10^{-18} \text{ nm}^2/\text{m}^2}$$

- Número de moles de grupos -OH em  $\underline{m}$  g de sílica gel ( $\eta_{\text{OH}}$ )

- Número de moles de organosilano ( $\eta$ ). Nesse caso, é interessante expressar em termos de números de moles de  $\underline{C}$ , baseado no resultado da análise elementar, em  $\underline{m}$  g de sílica gel. É importante lembrar, também, que deve ser considerado o átomo de  $\underline{C}$  do metoxi livre.

- Porcentual de -OH envolvido na reação

$$P\% = \frac{\eta \cdot 2}{\eta_{\text{OH}}} \times 100$$

#### IV. E. - SÍNTESE DE COMPLEXOS FORA DO AMBIENTE DO SUPORTE

##### IV. E. 1. - Síntese dos ligantes

a) salen (N,N'-disaliciletilenodiamina) (103)

À uma solução de 24,4 g (0,2 moles) de aldeído salí

cílico (Merck-Schuchardt) em 100 ml de etanol, são adicionados 6,0 g (0,1 mol) de etilenodiamina (AEEL). Em 20 - 30 segundos, formam-se cristais de cor amarela. A mistura é resfriada, e, após um repouso, filtrada num funil de Büchner. O produto foi seco em vácuo e caracterizado por infravermelho.

b) saloph (N,N'-disalicil-o-fenilenodiamina)

À uma solução de 24,4 g (0,2 moles) de aldeído salicílico em 100 ml de etanol, são adicionados 10,8 g (0,1 mol) de orto-fenilenodiamina (Merck-Schuchardt). As etapas restantes são as mesmas para o composto salen. Caracterizado por infravermelho.

c) n-butilimidazol

Inicialmente, reagem-se 5,0 g (0,04 moles) de brometo de n-butila (RPE - Carlo Erba) e 2,4 g de imidazol, sublimado, em xileno seco, com agitação. O bromidrato formado foi eliminado mediante agitação com óxido de prata. Após filtração, o filtrado foi destilado em vácuo ( $10^{-4}$  mm de Hg) (125, 126).

#### IV. E. 2. - Síntese dos complexos

a) Co(salen) (N,N'-etilenobis(salicilideniminato) cobalto(II))

Primeiramente 13,4 g de salen (0,05 moles), 4,0 g de NaOH (QEEL-P.A.-ACS), e 0,25 g de acetato de sódio (Dyne-P.A.-ACS) são dissolvidos em 150 ml de água fervente, com agita-

ção. Após homogeneização, adiciona-se uma solução de 11,9 g (0,05 moles) de cloreto de cobalto (II) hexahidratado (Baker) em 50 ml de água quente. Após a formação de um precipitado marrom escuro, deixa-se a amostra agitando por mais quinze minutos. O precipitado foi filtrado em funil de placa porosa, recristalizado em clorofórmio e seco em vácuo. O composto escurece, quando exposto ao ar (103). Caracterizado por infravermelho.

b) Co(saloph) (N,N'-o-fenilenobis(salicilideniminato)cobalto (II))

É preparado através de uma mistura quente de soluções equimolares da base de Schiff e acetato de cobalto (Baker), em N,N'-dimetilformamida. Para evitar uma possível oxidação (108), a preparação e a filtração em placa porosa foram efetuadas em atmosfera de nitrogênio. A recristalização foi feita em clorofórmio, e, em seguida, seco em vácuo. Caracterizado por infravermelho.

#### IV. E. 3. - Formação dos complexos nitrosil cobalto(II) (103, 109, 110)

a) Co(salen)NO (N,N'-etilenobis(salicilideniminato) nitrosil cobalto(II))

b) Co(saloph)NO (N,N'-o-fenilenobis(salicilideniminato)nitrosil cobalto (II))

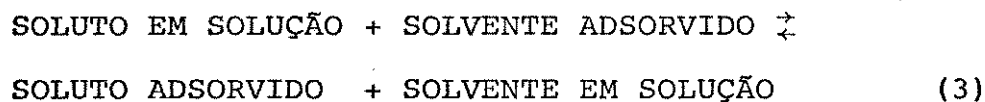
Os complexos foram preparados mediante a saturação

O símbolo  $\theta$  representa a fração de superfície coberta com moléculas adsorvidas e,  $k$ , uma constante dependente da temperatura. Se  $\theta = N/N_m$ , onde  $N$  é o número de moles adsorvidos por grama de sólido numa concentração de gás em equilíbrio (pressão  $P$ ) e  $N_m$  é o número de moles por grama para se formar uma monocamada, a equação 1 pode ser colocada na forma:

$$\frac{C}{N} = \frac{C}{N_m} + \frac{1}{KN_m} \quad (2)$$

Um gráfico de  $C/N$  vs.  $C$  fornece uma reta com coeficiente angular  $1/N_m$  e interceptação  $1/kN_m$ .  $N_m$  e  $k$  são parâmetros importantes, pois representam, respectivamente, a medida da capacidade do adsorvente e a intensidade da adsorção.

Em solução, o processo de adsorção pode ser representado pelo equilíbrio (119, 120):



A constante de equilíbrio para esse processo é

$$K = \frac{nf' a_1}{ns a_2} \quad (4)$$

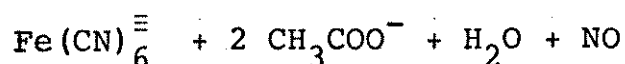
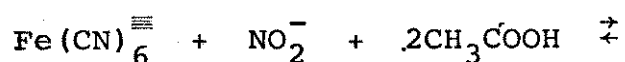
onde  $a_1$  e  $a_2$  são atividades para o solvente e para o soluto;  $ns$  e  $nf'$  são frações molares de soluto e solvente.

Para soluções diluídas,  $a_1$  é constante e, a partir dessa consideração, podemos dizer que  $K' = K/a_1$ ; também,  $ns + nf' = 1$ , de tal modo que a equação 4 passa a ser

$$nf' = \frac{K' a_2}{1 + K' a_2} \quad (5)$$

Como  $nf = nf'N$  onde  $N$  é o número de moles de sítios

de uma solução contendo 500 mg de Co(salen) (Co(saloph)) com NO seco. O método de preparação do óxido nítrico foi o de Brauer (127,128), em que nitrito de sódio (AEEL-P.A.-ACS) e ferrocianeto de potássio (Reagen-P.A.-ACS) reagem, na presença de ácido acético (Carlo Erba - R.P.E.), conforme a reação



O gás foi seco e purificado pela passagem em ácido sulfúrico concentrado, tubo em "U" contendo hidróxido de sódio e outro tubo semelhante contendo lã de vidro, impregnada com pentóxido de fósforo (Baker). Caracterizados por infravermelho.

#### IV. E. 4 - Reação dos complexos nitrosil cobalto(II) com oxigênio molecular.

Essa reação permite a obtenção de dois complexos:

- a) BCo(salen)NO<sub>2</sub> (4-butilimidazol-N,N'-etilenobis(salicilideniminato) nitrocobalto(II))
- b) BCo(saloph)NO<sub>2</sub> (4-butilimidazol-N,N'-o-fenilenobis(salicilideniminato) nitrocobalto(II))

O procedimento utilizado foi o seguinte: 500 mg de complexo e 250 mg de n-butilimidazol (representado sempre por B) são dissolvidos em clorofórmio (~70 ml). Satura-se a solução com óxido nítrico, permitindo, de vez em quando, a entrada de

ar dentro do frasco de reação. Evapora-se o solvente e a secagem é feita em vácuo. Caracterizados por infravermelho.

#### IV. F. - PREPARAÇÃO DOS COMPLEXOS SUPORTADOS.

##### IV. F. 1. - Síntese de Co(salen) (IPG) e Co(saloph) (IPG) (IPG = imidazoilpropil gel)

Cerca de 50 mg de complexo (Co(salen) ou Co(saloph)) são dissolvidos em clorofórmio, com agitação. Em seguida são adicionadas 500 mg de sílica funcionalizada. A sílica, com os complexos imobilizados, é filtrada e seca em vácuo.

Com relação às capacidades de imobilização destes complexos, efetuaram-se medidas espectrofotométricas, pois, concentrações na faixa de  $10^{-5}$  -  $10^{-4}$  M em clorofórmio de Co(salen) e Co(saloph), obedecem à lei de Beer, permitindo encontrar os seguintes valores:

$$\text{Co(salen)} = 8.01 \times 10^{-5} \text{ moles. grama}^{-1} (\lambda = 510 \text{ nm})$$

$$\text{Co(saloph)} = 3,58 \times 10^{-5} \text{ moles. grama}^{-1} (\lambda = 500 \text{ nm})$$

##### IV. F. 2. - Reações dos complexos suportados com óxido nítrico.

Essas reações podem ser consideradas como a continuação do experimento acima. Consiste, simplesmente, na saturação do sistema com NO antes de filtrar e secar a sílica contendo os complexos suportados.



IV. F. 3. - Adsorção de  $\text{CoX}_2$  ( $\text{X} = \text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$  e  $\text{SCN}^-$ ) em soluções de etanol.

Inicialmente, preparam-se soluções estoque dos vários sais de cobalto(II) (acetato, cloreto, nitrato, perclorato e tiocianato) em torno de  $10^{-3}$  M, em etanol seco com peneira molecular ( $4\text{\AA}$ ). Cerca de 60 mg do material funcionalizado (IPG) são agitados por 2 horas dentro de um frasco contendo solução de concentração conhecida, termostatizada a  $25,0^\circ\text{C}$  (Termostato 2095, Bath & Circulator - Masterline). Para um mesmo sal, essas concentrações são obtidas com alíquotas diferentes da solução estoque, sendo que o volume final, após a diluição, é sempre 50 ml. Após meia hora de repouso, tomam-se alíquotas de 10 ml para determinação da concentração no equilíbrio. É necessário a evaporação prévia em "banho maria", tomando cuidado para que o sal de cobalto não fique aderido à parede do erlenmeyer. Para todas as titulações envolvidas (padronizações das soluções estoque e determinações das concentrações das soluções no equilíbrio), utilizou-se EDTA  $10^{-2}$  M, tampão acetato, xilenol orange como indicador, e uma microbureta (Metrohm-E 457) (118,129,130).

Os sólidos obtidos, após 2 horas de agitação, podem ser filtrados e constatou-se que são estáveis com relação à umidade.

IV. F. 4. - Adsorção de  $\text{CoX}_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}^-$  e  $\text{SCN}^-$ ) em soluções de acetona.

Os procedimentos são análogos ao item IV.F.3., po

rém com algumas observações:

- os sólidos obtidos são estáveis com relação à umidade, visto que suas características visuais não se alteram, mas a granulometria é afetada para o cloreto.
- soluções de sais de cobalto(II) em acetona devem ser imediatamente utilizadas.

#### IV. F. 5. - Cálculo dos parâmetros de capacidade e intensidade envolvidos na adsorção de $\text{CoX}_2$ .

Conforme os argumentos apresentados no capítulo III, parte III. A., a equação 8 fornece uma reta de inclinação  $1/N$  e intercepção  $1/NK'$ , cujos parâmetros  $N$  e  $K'$  relacionam-se, respectivamente, com a capacidade do adsorvente e intensidade da adsorção. Na referida equação,  $C$  representa os valores das concentrações no equilíbrio após as 2 horas de agitação, determinadas via titulações complexométricas, e  $n_f$  o número de moles fixados no IPG. Uma vez determinados vários pontos, as retas são traçadas através de regressão linear.

#### IV. G. - ESPECTROS ELETRÔNICOS E DE INFRAVERMELHO

Os espectros eletrônicos, na região do visível, foram obtidos em janelas de 0,5 mm, em emulsão de Nujol. Utilizou-se o espectrofotômetro UV-visível, DMR-21, da Carl Zeiss.

Os espectros de infravermelho foram obtidos com a

técnica de pastilha (10-15 mg.cm<sup>-2</sup>) num Perkin Elmer 180, quando IPG presente. Os demais espectros foram obtidos em emulsão de Nujol.

#### IV. H. - CALORIMETRIA

##### IV. H. 1. - Descrição do sistema calorimétrico.

As medidas dos efeitos térmicos (quebras de ampola) foram feitas no sistema calorimétrico LKB-8700, cujo diagrama de blocos é mostrado na figura 12.

O vaso calorimétrico (1) (vidro de borosilicato), o qual contém um termistor (2) e um resistor de aquecimento de 50  $\Omega$  (3), é ligado ao topo do recipiente do calorímetro (4), feito de bronze cromado. Dentro do vaso calorimétrico há um agitador de ouro (5), em cujas hélices (6) pode ser encaixada a ampola de vidro contendo a substância. O vaso contém um volume de 100 ml, e a reação é iniciada pela quebra da ampola contra a extremidade de safira (7), ligada ao fundo do vaso; esta quebra pode ser efetuada manualmente ou automaticamente, usando o dispositivo especial (8) para abaixar o agitador.

O recipiente de bronze cromado (4) é mergulhado no termostato contendo água (9), cuja temperatura pode ser mantida constante a 0,001°C, por vários dias. A estabilidade é obtida pelo controlador proporcional (10), um termostato externo à 24°C (Heto, mod. Hetotherm), não mostrado no esquema, onde a temperatura é controlada independentemente, e pré-termostatizada por um outro termostato com unidade de refrigeração, à 18°C (Braun, mod. Frigomix).

O termistor (2) ( $\approx 2000 \Omega$ , coeficiente de temperatu-



ra  $\approx 80 \Omega K^{-1}$ , à 298 K) é ligado à um dos braços da ponte de Wheatstone(11) (seis décadas, 0,01 a 6111,11  $\Omega$ ), ligado a um galvanômetro eletrônico(12) (Hewlett-Packard 419A), sendo que a saída está acoplada em um registrador (13) (Goerz Electro, mod. Servogor S).

O calorímetro é calibrado eletricamente, por meio do resistor(3), cronômetro eletrônico(14) e uma fonte de corrente(15) (mais estável do que 1:50000, potência de saída regulável entre 20 a 500 mW. A medida da resistência de (3) é feita pelo potenciômetro(10) (intervalo 0,99000 a 1,01199 V, precisão 1:50000).

#### IV. H. 2. - Preparação das amostras.

No item anterior, IV. H. 1., foi mencionado que uma ampola de vidro pode conter substâncias em seu interior, cujos efeitos térmicos são estudados, quando em contato com um solvente. Os cálculos envolvidos na calorimetria, que serão discutidos a seguir, têm por finalidade encontrar os seguintes efeitos térmicos:

##### a) calor de imersão do material funcionalizado

Foram utilizados como solventes etanol e acetona secos, e ampolas contendo, aproximadamente, 120 mg do IPG.

##### b) calor de imersão de $CoCl_2$ (IPG)

De forma idêntica, porém, somente em acetona, com massa do IPG em torno de 120 mg.

##### c) calor de dissolução de $CoCl_2$

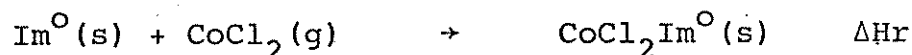
Nesse caso, as ampolas devem conter a substância em torno de 5 - 10 mg, e o solvente utilizado foi acetona. O  $\text{CoCl}_2$ , perfeitamente anidro, foi introduzido nas ampolas, no interior de um "glover bag", em atmosfera de nitrogênio (131).

d) calor de interação do IPG com soluções de  $\text{CoCl}_2$  e  $\text{Co}(\text{SCN})_2$ .

As soluções dos sais de cobalto em acetona foram preparadas em torno de  $5 \times 10^{-3}$  M, e, novamente, quebradas ampolas com 120 mg da IPG.

#### IV. H. 3. - Cálculos dos efeitos térmicos.

A entalpia da reação



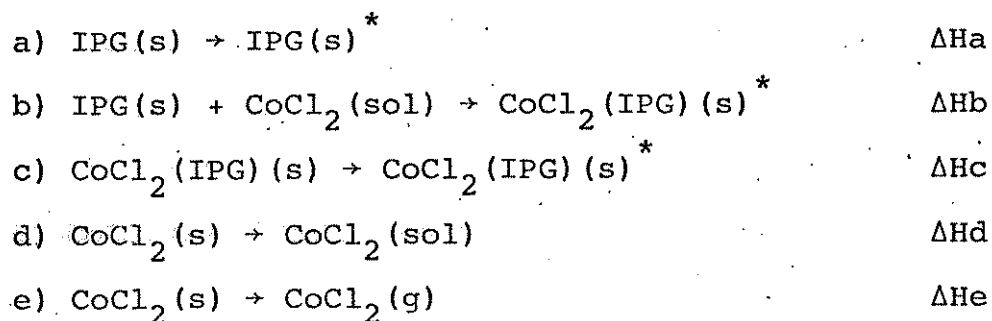
pode ser conhecida por intermédio dos valores dos efeitos tér micos citados acima ( IV.H.2.), calculados de acordo com os procedimentos existentes na literatura (132, 133). Faz-se ne cessário, então, a aplicação da lei de Hess, onde a reação química global é obtida através da adição de outras reações, cujos valores de entalpia são conhecidos e/ou calculados (134). É importante lembrar que, tendo em vista a presença do supor te, os cálculos devem ser feitos no sentido de se obter os resultados com base no cloreto de cobalto; logo, antes de a- presentar a sequência de reações, algumas considerações pre- cisam ser levadas em conta:

1) Para aplicar a lei de Hess, é necessário o cálculo da en talpia de sublimação do  $\text{CoCl}_2$ .

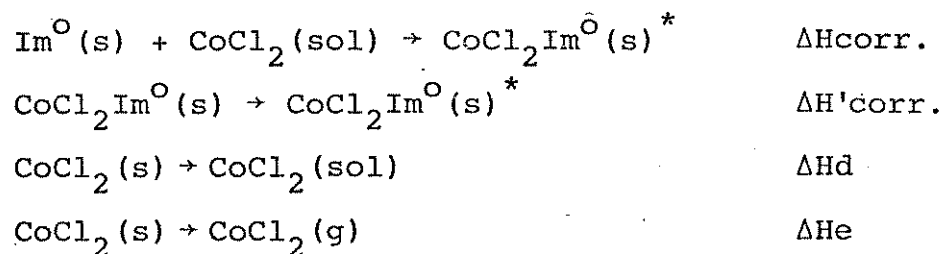
2) A entalpia da interação do IPG com a solução de  $\text{CoCl}_2$  precisa ser corrigida, através do valor do calor de imersão do IPG em acetona.

3) No material  $\text{CoCl}_2(\text{IPG})$ , existem  $1,54 \times 10^{-4}$  moles de cobalto por grama de IPG. O calor de imersão do  $\text{CoCl}_2(\text{IPG})$  também precisa ser corrigido, de modo idêntico à observação anterior.

Temos, portanto, a seguinte sequência de reações:

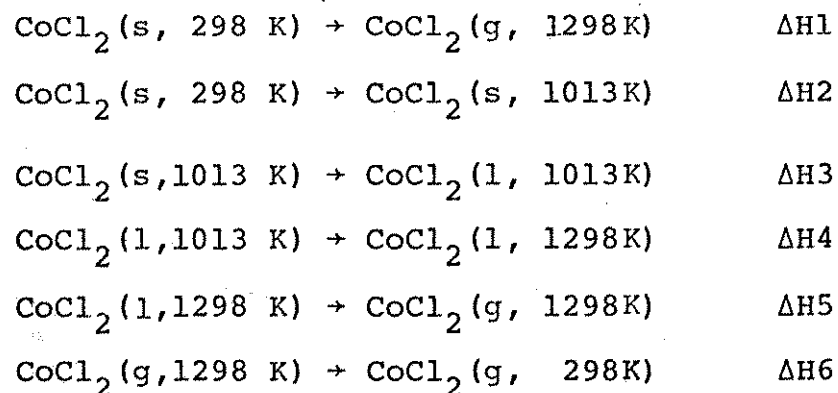


Uma vez aplicadas as três observações, o conjunto passa a ser:



e a adição  $\Delta H_{\text{corr.}} + \Delta H'_{\text{corr.}} + \Delta H_d + \Delta H_e$ , corresponde à entalpia da reação  $\Delta H_r$ .

O cálculo da entalpia de sublimação do  $\text{CoCl}_2$  é mostrado a seguir (135):



$$\Delta H_2 = \int_{298}^{1013} (14,41 + 14,60 \times 10^{-3} T) dT = 17,146 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

$$\Delta H_3 = 14,1 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

$$\Delta H_4 = \int_{1013}^{1298} 24,0 dT = 6,840 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

$$\Delta H_5 = 37,6 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

$$\Delta H_6 = \int_{1298}^{298} 16,0 dT = -16,000 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5 + \Delta H_6 = 59,686 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

O demais resultados e explicações serão apresentados no capítulo V, Discussão.

#### IV. I. - ANÁLISE ELEMENTAR-ÁREA ESPECÍFICA (B.E.T.)

A análise elementar utilizada foi a de carbono, hi drogênio e nitrogênio. As áreas específicas foram determinadas num medidor CG-2000.

Na determinação da área específica dos materiais de partida é funcionalizado, a técnica utilizada fundamenta-se na adsorção física. Foram feitas, então, determinações dos volumes de nitrogênio adsorvido à diversas pressões, na temperatura do nitrogênio líquido. Recorrendo aos princípios do B.E.T., pode-se determinar o volume de nitrogênio necessário à formação de uma camada monomolecular sobre o material adsorvido, permitindo, assim, a determinação da área específica.

A adsorção é levada a efeito empregando-se o par



nitrogênio - hélio (105 de  $N_2$ ). A medida da variação e a dessorção, é feita por condutividade térmica, aplicando os detectores e circuitos convencionais recomendados para esse fim.

A adsorção do nitrogênio pela amostra é traduzida por um sinal no registrador. Uma vez atingido o equilíbrio, a pena volta à posição inicial. Em seguida, provoca-se a dessorção do nitrogênio anteriormente adsorvido, o que se traduz pela formação de um pico contrário ao primeiro. As quantidades adsorvidas ou dessorvidas são proporcionais à área dos picos.

## Capítulo V

### DISCUSSÃO

O IPG - imidazoilpropilgel - apresentou, como consequência da modificação de superfície, uma cobertura de fase quimicamente ligada de 63 %, área específica (B.E.T.)  $414 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ , havendo 0,4 unidades pendentes por  $\text{nm}^2$ , ou seja,  $3,57 \times 10^{-4}$  moles de N por grama. A sílica gel utilizada como material de partida possui uma área específica de  $540 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  (B.E.T.) ( $550 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ , segundo o fabricante) e, devido à funcionalização, sua área foi diminuída em  $126 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ . Ainda, conforme o fabricante, outros parâmetros podem ser citados, como diâmetro médio dos poros e volume total dos poros, respectivamente, 6 nm e  $0,82 \text{ ml.g}^{-1}$  (136).

No capítulo I, item I.A., mencionou-se que podem existir diversos tipos de sílica gel, cujas áreas específicas estão compreendidas no intervalo de  $300 - 800 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ , com diâmetros de poros de 20 a  $150 \text{ \AA}$  (26). É possível, no entanto, relacionar a área específica com o volume total dos poros e o diâmetro médio dos poros; além disso, para adsorventes porosos, é válida a relação área específica-porosidade, proposta por Dubinin (137, 138).

A primeira relação é dada pela seguinte equação (82):

$$2 \bar{r} = \frac{2V}{S} \quad (14)$$

onde  $\bar{r}$  é o raio médio dos poros, V é o volume total dos poros e S a área específica. Em outras palavras, isto quer di-

zer que, após a funcionalização da sílica gel, não somente será alterada a área específica, mas também  $\bar{r}$  e V.

A segunda, de acordo com Dubinin, é a relação área específica - porosidade e consiste em:

adsorventes microporosos  $S > 500 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$

adsorventes intermediários  $10 < S < 500 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$

adsorventes macroporosos  $S < 10 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$

permitindo classificar, tanto o material de partida, que doravante será apenas representado por  $(\text{SiO}_2)_n$ , e o IPG, como adsorventes de porosidade intermediária. Todas essas informações são úteis, pois permitem explicar porque ocorrem variações nos parâmetros  $\bar{r}$ , S e V.

Além do aumento da massa em relação ao material de partida, a modificação de superfície resulta na deposição de uma camada de espessura t na superfície original. Consequentemente, o diâmetro de um poro, decresce em  $\Delta d = 2t$  (24). Esta diminuição é responsável pelo maior ou menor decréscimo de S e crescimento de  $\bar{r}$  e V. É óbvio que, em amostras macroporosas, esse efeitos são desprezíveis e não são afetados os parâmetros S, V e  $\bar{r}$ . Em amostras microporosas, o efeito contrário ocorre, pois os poros são obstruídos, resultando um material final de caráter não poroso. O fenômeno da redução no valor da área específica foi observado por muitos pesquisadores, principalmente nas reações de alcóxissilação (139-143), embora existam relatos de outras funcionalizações que não apresentaram variações na área específica (46).

Com relação à fase quimicamente ligada, uma vez que grupos 3-propilimidazol se encontram ancorados na superfí-

cie e todas as precauções foram tomadas para impedir a polimerização do agente modificador (alcoxisilano), os resultados experimentais mostram que o IPG possui a capacidade de promover outros tipos de reações, não verificadas na superfície antes do tratamento.

Isto quer dizer que houve uma interferência na condição natural da  $(\text{SiO}_2)_n$ , tornando-a mais específica e seletiva, no tocante às propriedades adsorventes do material.

Verificou-se que metais dissolvidos em etanol podem ser removidos com essas superfícies modificadas. Este comportamento foi investigado, particularmente, em soluções de  $\text{CoX}_2$  em etanol ( $\text{X}$ = acetato, cloreto, nitrato, perclorato e tiocianato) e mostrou que o modelo matemático de adsorção em solução pode ser aplicado, obtendo-se parâmetros relacionados com capacidade e intensidade da adsorção. A aplicação do modelo de Langmuir é evidenciada através dos gráficos ilustrados na figuras 13, 14, 15, 16 e 17, respectivamente, para acetato, cloreto, nitrato, perclorato e tiocianato. Esses gráficos,  $C/n_f$  vs.  $C$ , mencionados no capítulo III, III A., revelam que, na maioria dos casos, o comportamento linear é verificado até uma concentração de  $10,0 \times 10^{-4}$  moles.  $\text{litro}^{-1}$ . A figura 18 ilustra tal fato, comparando-se todos os gráficos, com exceção para o acetato. Portanto, a linearidade dá uma forte indicação de que a adsorção de cátions cobalto alcança um valor máximo, em determinada concentração, e permanece constante. A tabela 1 contém todos os dados referentes à adsorção de  $\text{CoX}_2$  pelo IPG em etanol, úteis para a construção dos gráficos já citados. Como consequência da va-

Tabela 1

DADOS REFERENTES À ADSORÇÃO DE  $\text{CoX}_2$  PELO IPG EM ETANOL.

| ACETATO         |                      | CLORETO         |                      | NITRATO         |                      |
|-----------------|----------------------|-----------------|----------------------|-----------------|----------------------|
| $C \times 10^4$ | C/nf                 | $C \times 10^4$ | C/nf                 | $C \times 10^4$ | C/nf                 |
| (M)             | (g.l <sup>-1</sup> ) | (M)             | (g.l <sup>-1</sup> ) | (M)             | (g.l <sup>-1</sup> ) |
| 0,42            | 0,48                 | 0,89            | 0,70                 | 2,74            | 2,40                 |
| 0,90            | 1,02                 | 1,59            | 1,18                 | 4,97            | 4,55                 |
| 1,15            | 1,12                 | 2,53            | 2,01                 | 6,73            | 5,41                 |
| 2,09            | 1,75                 | 4,58            | 3,77                 | 11,16           | 11,98                |
| 2,99            | 2,17                 | 6,42            | 4,71                 | 14,95           | 11,66                |
| 3,33            | 2,83                 | 10,29           | 6,73                 | 14,96           | 12,79                |
| 5,21            | 3,49                 | 14,25           | 9,05                 | 18,97           | 15,42                |
| 5,51            | 4,09                 | 18,16           | 10,68                |                 |                      |

| PERCLORATO      |                      | TIOCIANATO      |                      |
|-----------------|----------------------|-----------------|----------------------|
| $C \times 10^4$ | C/nf                 | $C \times 10^4$ | C/nf                 |
| (M)             | (g.l <sup>-1</sup> ) | (M)             | (g.l <sup>-1</sup> ) |
| 0,42            | 1,02                 | 1,05            | 0,94                 |
| 2,24            | 4,53                 | 1,76            | 1,48                 |
| 3,10            | 5,39                 | 2,56            | 2,21                 |
| 4,07            | 7,33                 | 4,51            | 3,67                 |
| 4,79            | 6,73                 | 6,57            | 6,17                 |
| 6,31            | 9,37                 | 10,61           | 9,15                 |
| 6,83            | 11,43                | 14,78           | 14,94                |
| 8,81            | 15,44                | 18,83           | 21,03                |
| 11,56           | 19,01                |                 |                      |

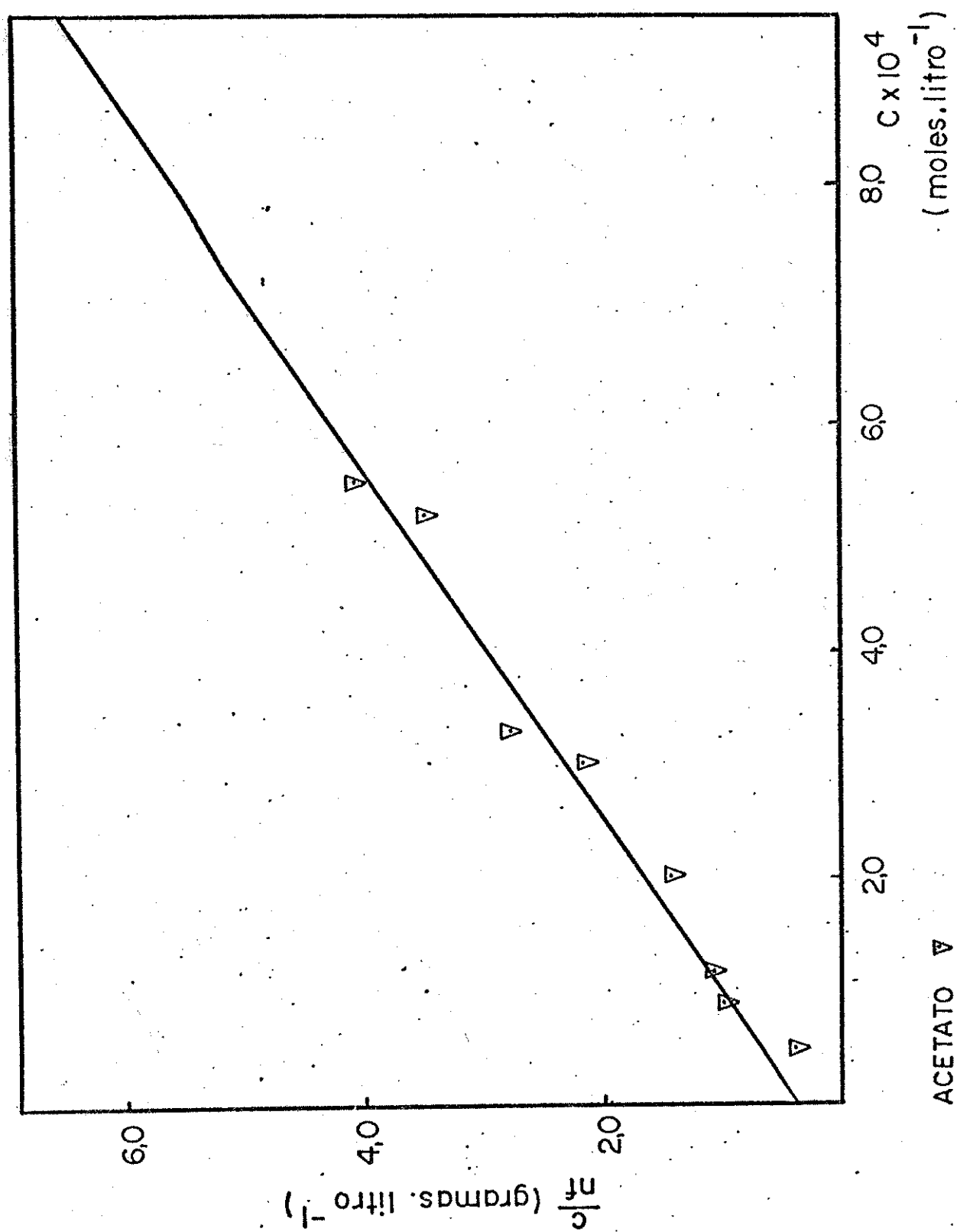


Figura 13 - Isoterma de adsorção para acetato em etanol.

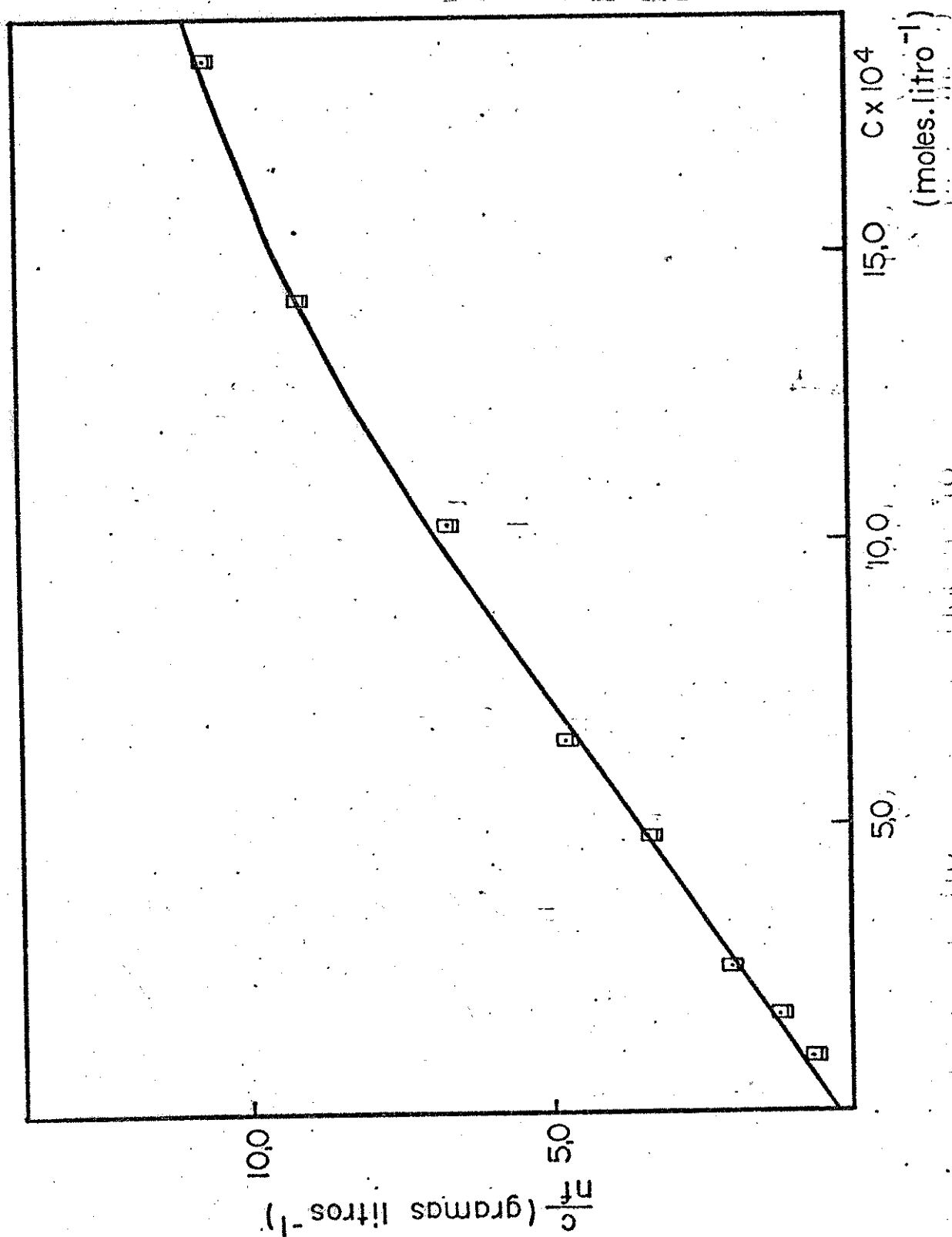


Figura 14 - Isoterma de adsorção para cloreto em etanol.

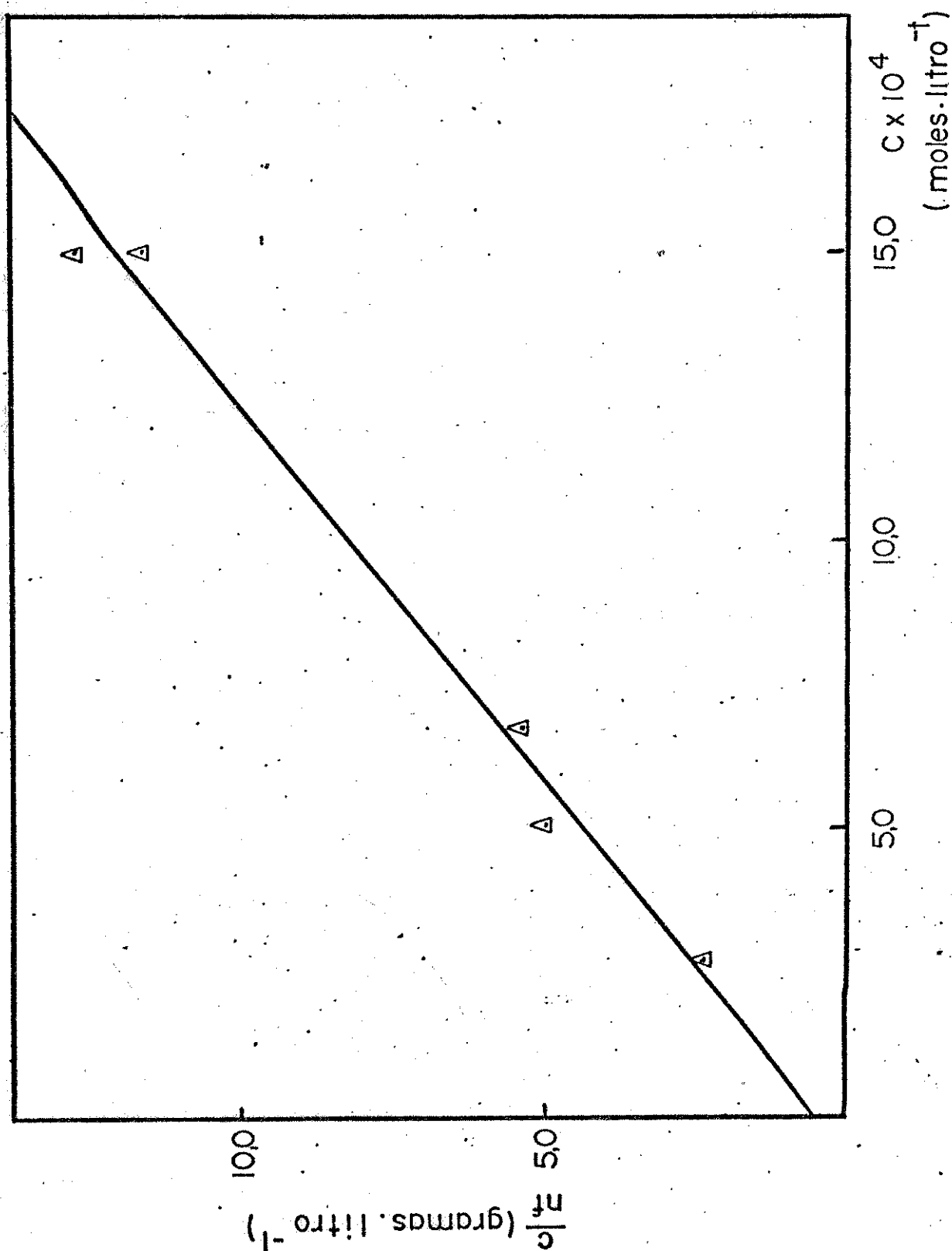


Figura 15 - Isoterma de adsorção para nitrato em etanol.



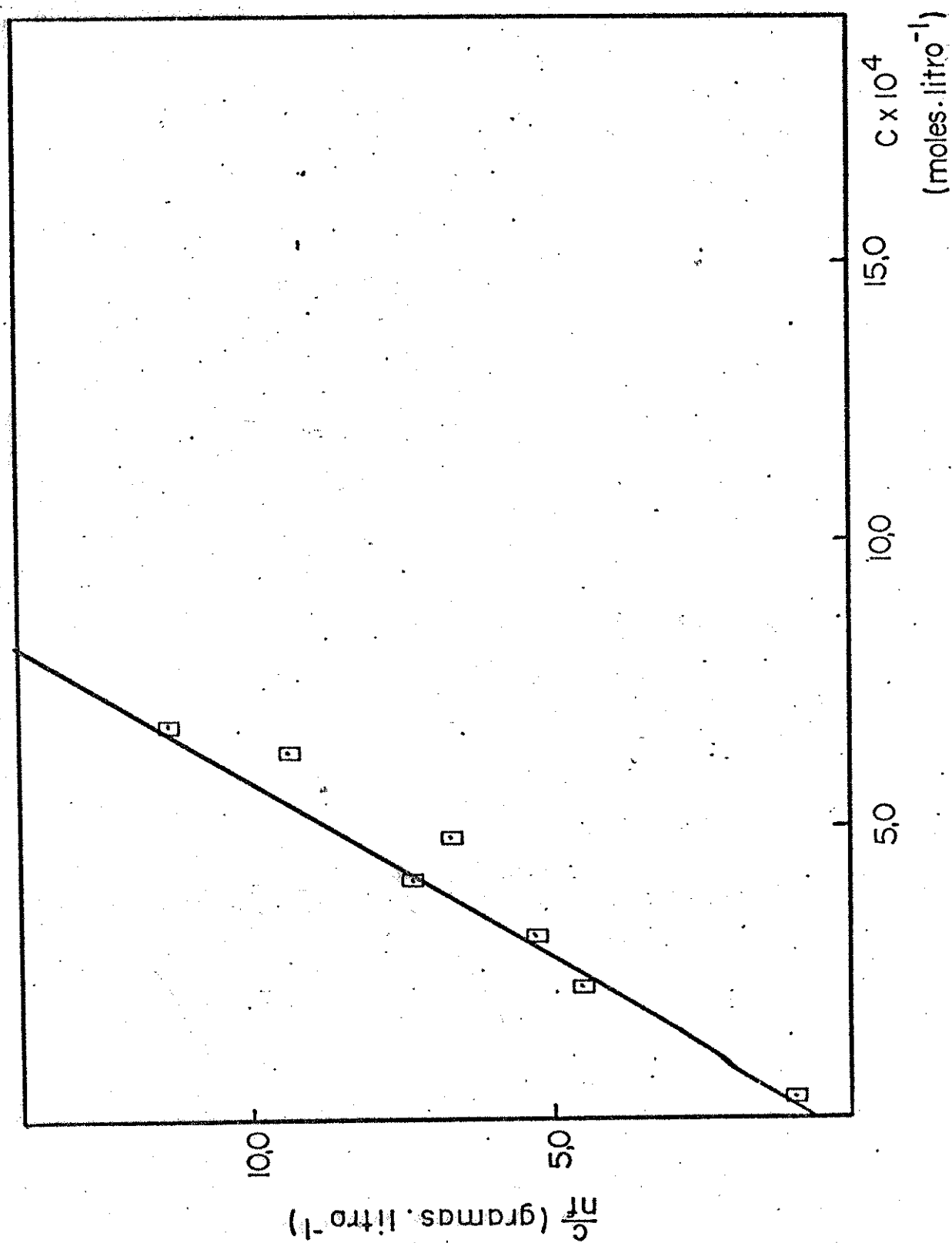


Figura 16 - Isoterma de adsorção para perclorato em etanol.

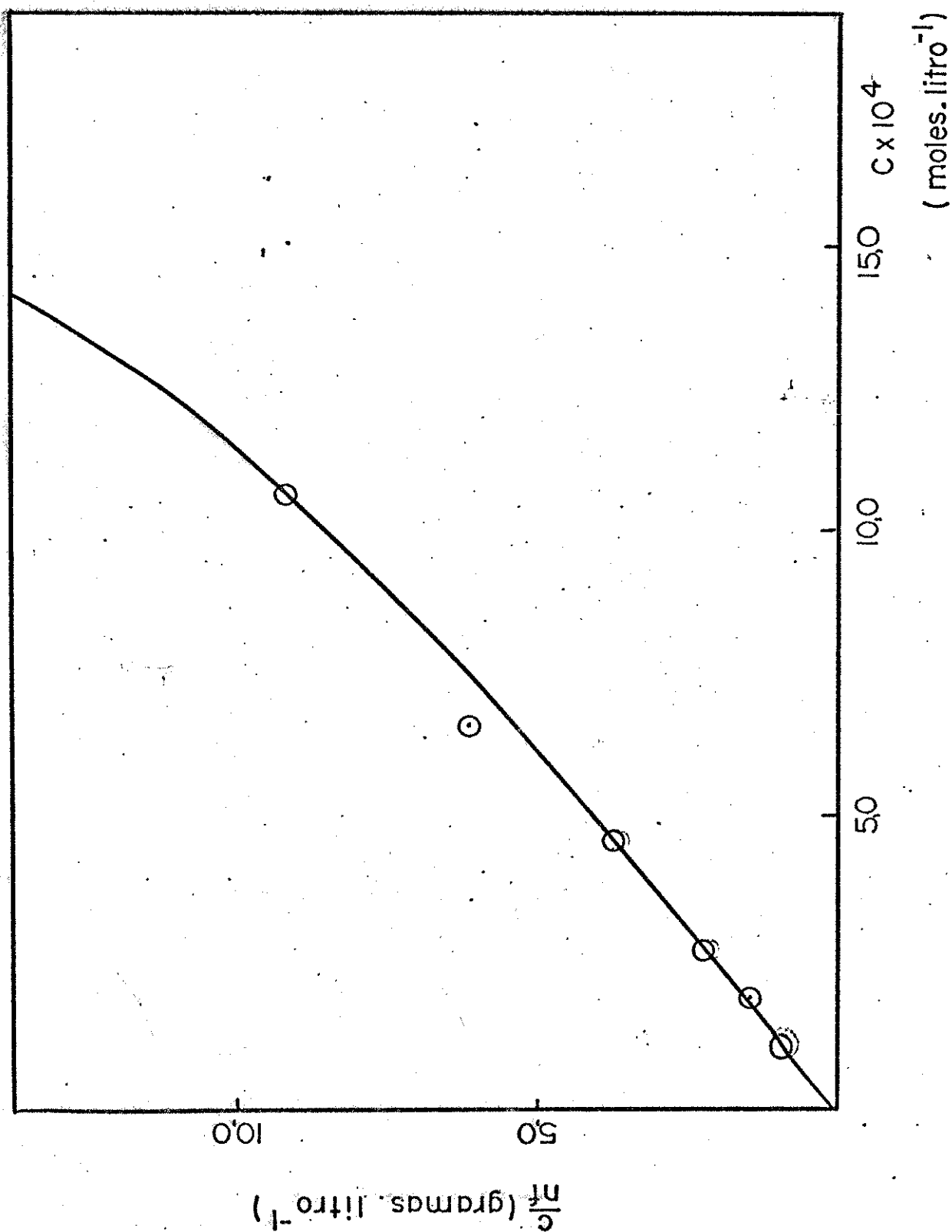


Figura 17 - Isoterma de adsorção para tiocianato em etanol.

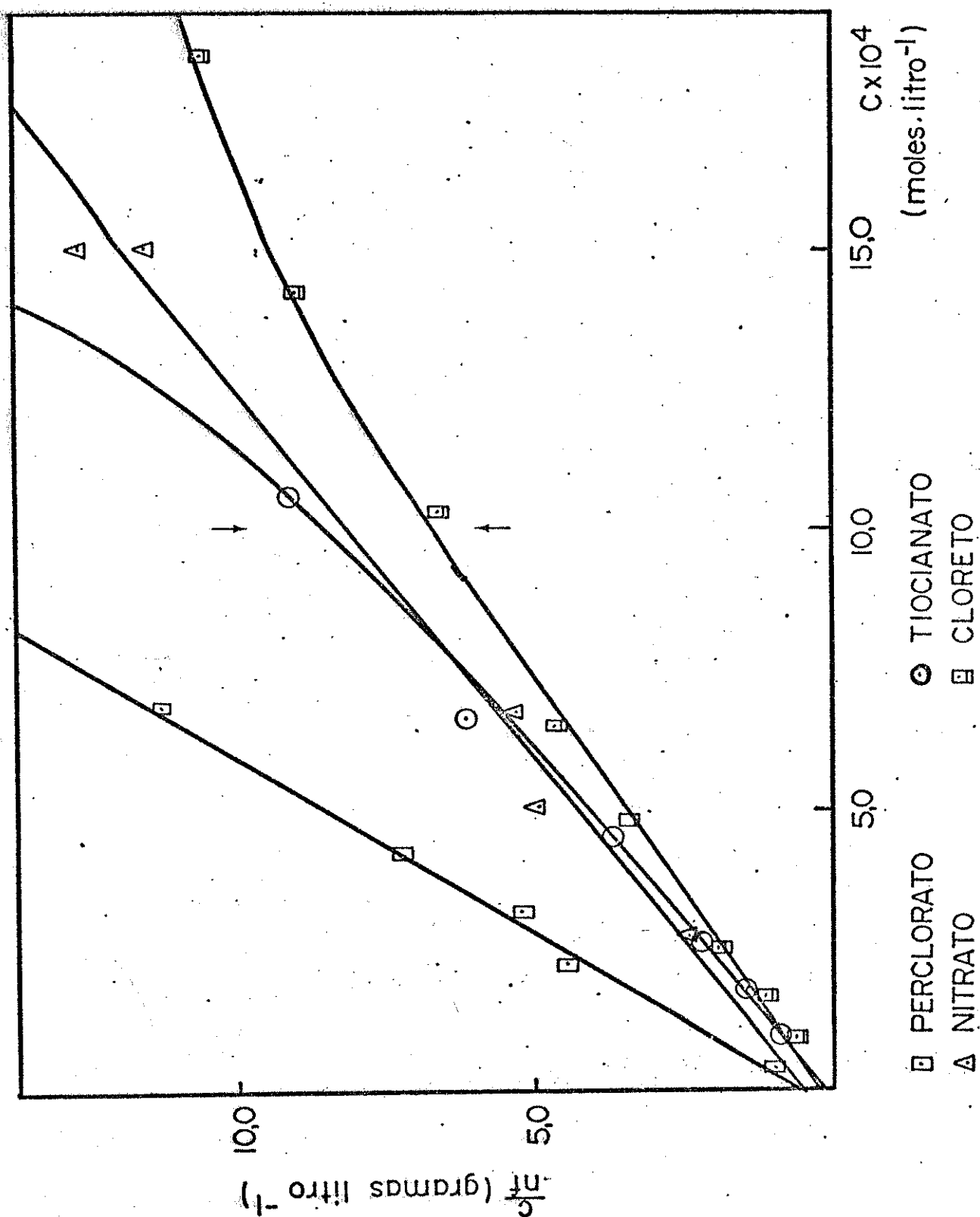
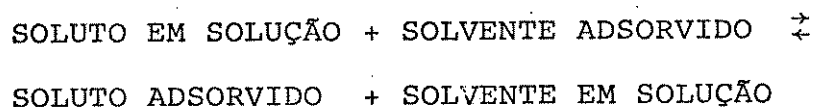


Figura 18 - Figuras 14, 15, 16 e 17 para comparação.

lidade do modelo de Langmuir, os parâmetros  $N$  e  $K'$  (Capítulo III, III.A.) continuam possuindo os significados de capacidade e intensidade da adsorção. A tabela 2 compara os diversos valores entre capacidade e intensidade, para todos os ânions envolvidos nos experimentos.

O valor de  $N_p$ ,  $3,57 \times 10^{-4}$  moles de  $N$  por grama, e os diversos valores de  $N$ , permitem obter a relação,  $N/N_p$ , que, em princípio, representa a razão ligante:metal. Os ligantes, nesse caso, são os grupos imidazólicos presentes na superfície. Os valores da razão  $N_p/N$  se encontram na tabela 2. Como pode ser notado, apenas o perclorato possui valor excepcional. Talvez essa diferença seja causada pela presença do ânion mais volumoso, porém não pode ser esquecido o equilíbrio dado pela equação(3):



Fato bem conhecido é que o solvente exerce uma influência considerável na adsorção por intermédio de sua atividade. Diversas teorias já foram desenvolvidas para explicar o porquê desta influência, mas nenhuma revelou-se plenamente satisfatória. Nesses sistemas, ao que tudo indica, somente a influência do solvente no adsorbato não contribui para o efeito total da adsorção; por isso, deve-se levar em conta o equilíbrio acima, já que existe a influência do solvente no próprio adsorvente. A interação solvente-adsorbato é determinada pela solubilidade do soluto (Regra de Troube) (144), enquanto a interação solvente-adsorvente é caracterizada por forças de solvatação, ou seja, uma competição pelo sítio imidazólico.

Tabela 2

PARÂMETROS RELEVANTES DA ADSORÇÃO DE  $\text{CoX}_2$  PELO IPG.

| COMPLEXO<br>SUPORTADO | COR DO<br>SÓLIDO | CAPACIDADE (N)<br>(moles.g <sup>-1</sup> ) | INTENSIDADE (K')<br>(l.mol <sup>-1</sup> ) | $\frac{N_p}{N}$ |
|-----------------------|------------------|--------------------------------------------|--------------------------------------------|-----------------|
| ACETATO               | VIOLETA          | $1,53 \times 10^{-4}$                      | $1,85 \times 10^4$                         | 2,3             |
| CLORETO               | VIOLETA          | $1,54 \times 10^{-4}$                      | $1,91 \times 10^4$                         | 2,3             |
| NITRATO               | VIOLETA          | $1,27 \times 10^{-4}$                      | $1,67 \times 10^4$                         | 2,8             |
| PERCLORATO            | VIOLETA          | $6,16 \times 10^{-5}$                      | $2,82 \times 10^4$                         | 5,8             |
| TIOCIANATO            | AZUL             | $1,26 \times 10^{-4}$                      | $6,96 \times 10^4$                         | 2,8             |

$$N_p = 3,57 \times 10^{-4} \text{ moles.g}^{-1}$$

Adsorção de metais pode ocorrer também em polímeros, por exemplo, poliestireno (145); com relação ao que seja o coeficiente de atividade, algumas referências tratam desse assunto (146 - 148).

Em trabalhos semelhantes envolvendo o IPG, outras observações já foram constatadas (149). Além da solubilidade e da competição, que foram verificadas trocando-se o etanol por acetona, a constante  $K'$  depende da temperatura, enquanto  $N$  é constante quando se utiliza o mesmo solvente. Outra observação relacionada ao sistema, é a do efeito de acomodação: por exemplo, caso o valor  $N_p$  seja superior a  $3,57 \times 10^{-4}$  moles de  $N$  por grama, os parâmetros  $N$  e  $K'$  continuam com os mesmos valores. Esse efeito sugere que entre as unidades pendentes existem espaçamentos e orientações adequadas dos grupos funcionais imidazólicos, havendo novos fatores estruturais envolvidos, onde, aparentemente, os grupos  $-OH$  da superfície não participam.

No item I.D., Capítulo I, mencionou-se a possibilidade em formar complexos suportados quando o suporte é tratado de tal modo, que a superfície contenha grupos com propriedades coordenantes. No presente caso, tratando-se do IPG, fato já mencionado, as propriedades coordenantes são determinadas pelos anéis imidazólicos (150 - 154). A entidade coordenante não se encontra ligada diretamente à superfície, visto que, entre o átomo de silício incorporado à superfície e o nitrogênio "pirrólico", existem três grupos  $-CH_2$  executando a função de ponte. Negligenciando a presença e propriedades da  $(SiO_2)_n$  como suporte, uma primeira investigação pode ser

feita: se as unidades pendentes, responsáveis pela coordenação, com propriedades intermediárias entre os ligantes *n*-propilimidazol e *n*-butilimidazol, exibirem as mesmas propriedades dos ligantes fora do ambiente do suporte (compostos modelo), a coordenação dos íons Co(II) deve ocorrer através do par eletrônico disponível pertencente ao nitrogênio imidazólico, enquanto são mantidas todas as outras particularidades pertinentes ao imidazol com substituintes. A diferença entre o imidazol e o *n*-butilimidazol, por exemplo, é que o último comporta-se como um ligante, cujas propriedades coordenantes são mais pronunciadas do que o primeiro (151, 152), excelente para realizar extrações de metais bivalentes em solução (155).

A figura 19 ilustra o espectro de infravermelho do IPG, e, a tabela 3, as frequências correspondentes, com base no *n*-butilimidazol (151). De acordo com Leal et al., o aparecimento dessas frequências já é um critério para evidenciar a presença dos ligantes ancorados na superfície. Como pode ser notado, também na figura 19, por volta de  $1450-1300\text{ cm}^{-1}$ , limita-se a utilização da espectroscopia infravermelha. Portanto, o estudo do espectro vibracional será útil no sentido de observar deslocamento de frequências, aparecimento de novas bandas e demais modificações, somente na região livre do espectro, compreendida, mais ou menos, entre  $2300 - 1300\text{ cm}^{-1}$ .

Durante os vinte anos passados, foram realizados muitos estudos espectroscópicos de íons metais de transição suportados. Por intermédio dos resultados, pode-se obter informações sobre o ambiente local em que se encontram os íons.

Tabela 3

\*FREQÜÊNCIAS NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO DO IPG ( $\text{cm}^{-1}$ )

|      |                                   |
|------|-----------------------------------|
| 1622 | —                                 |
| 1564 | overtone                          |
| 1512 | estiramento do anel imidazólico   |
| 1448 | estiramento do anel + C-H bending |
| 1332 | estiramento do anel imidazólico   |

\* Atribuições com base na sílica gel e no ligante n-butylimidazol (151).



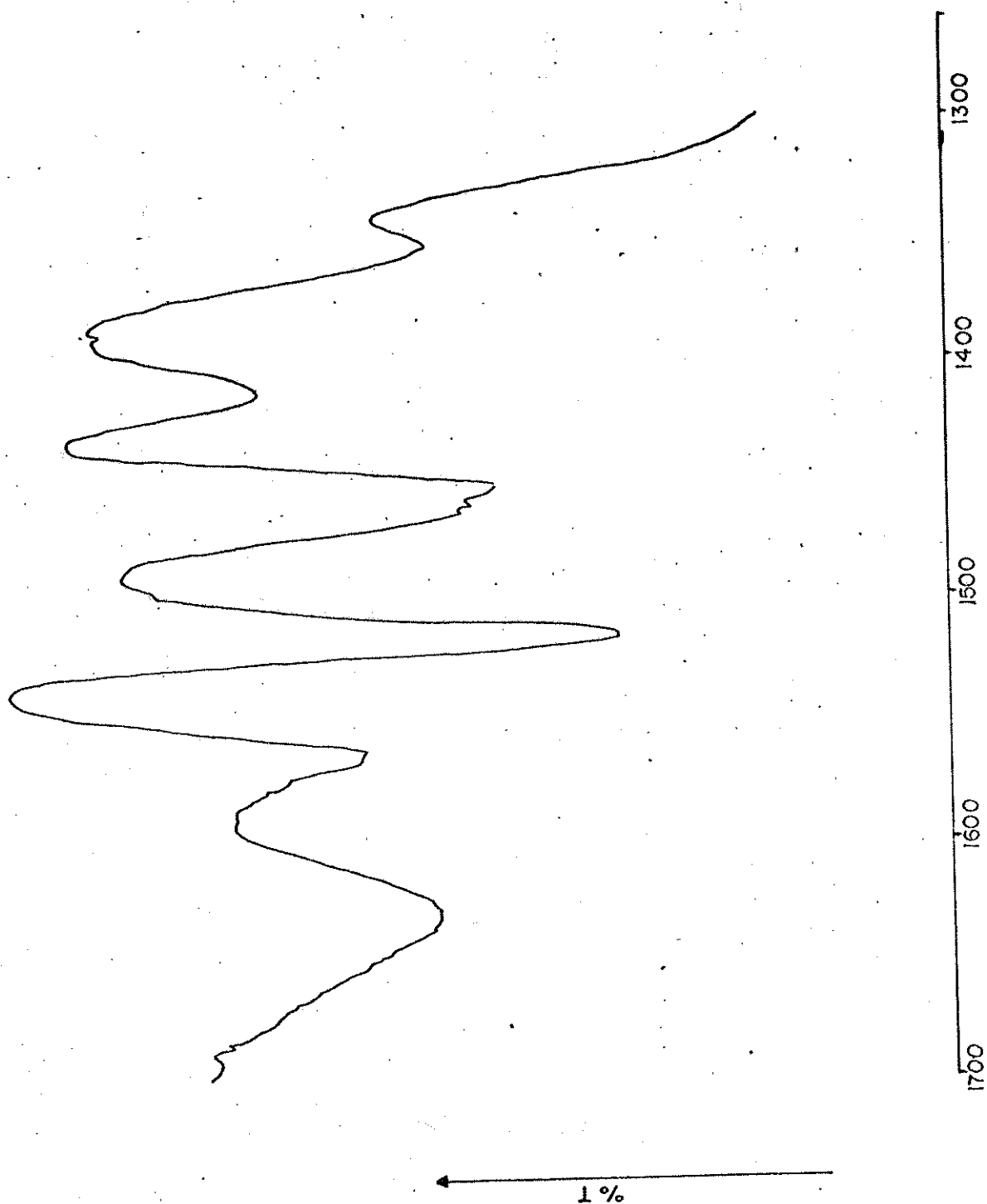


Figura 19 - Espectro na região do infravermelho do imidazoilpropilgel ( $\text{cm}^{-1}$ ) (IPG).

Como consequência, duas divisões podem ser feitas:

- a) Situações em que poros do suporte sólido estão apenas preenchidos com soluções contendo os íons;
- b) Situações em que os íons interagem diretamente com a superfície.

A classe b chama a atenção porque, por sua vez, apresenta três métodos de obtenção de complexos distintos. O primeiro é a formação de complexos por impregnação; o segundo, a formação de complexos em solução, com dependência do pH, em que as constantes de formação incluem termos correspondentes ao fenômeno da dupla camada elétrica e, para finalizar, o terceiro que, de maneira semelhante a este trabalho, utiliza grupos funcionais específicos para coordenação. Os dois primeiros dependem, exclusivamente, das propriedades dos grupos silanol presentes na superfície, pois o material não precisa receber tratamento especial com agentes modificadores. Entretanto, são diferentes as condições de obtenção dos complexos (156, 157).

Em termos do sistema IPG, conclui-se, portanto, que a formação de complexos na superfície não ocorre em adição a uma simples ionização dos grupos presentes na superfície original. As condições experimentais são bem diferentes e, ao que tudo indica, as isotermas das figuras 13,14,15,16 e 17, relacionam-se à formação de complexos de Co(II) com ligantes 3-propilimidazol.

A porção do espectro eletrônico visível para esses complexos é ilustrada na figura 20. Antes de qualquer comentário, convém lembrar a validade da lei de Beer-Lambert para as pastilhas de sílica (28). Assim sendo, as principais características de uma banda de adsorção, posição, intensidade e largura são observadas e interpretadas normalmente, permitindo um estudo comparativo entre as propriedades observadas dos complexos suportados obtidos, com propriedades de complexos de cobalto (II) não suportados com imidazol e demais ligantes (90, 93, 94).

Para todos os ânions utilizados, os espectros eletrônicos são semelhantes e permitem concluir a ocorrência da mesma estrutura para todos os complexos. Além disso, as frequências verificadas, no intervalo de 16.000 à 19.000  $\text{cm}^{-1}$ , são características de uma estrutura tetracoordenada (90, 93, 158, 159).

Combinando informações já conhecidas, ou seja, a razão  $N_p/N$  (aproximadamente 2, com exceção para o perclorato) com as evidências espectrais, algo sugere que a estequiometria dos complexos presentes na superfície pode ser representada por  $\text{CoX}_2(\text{IPG})$ . Subentende-se, assim, por intermédio da abreviação IPG, que dois grupos imidazólicos estão coordenados ao metal. A razão pelo qual aparece uma atomicidade igual a 2, para X representando os ânions utilizados, é devido ao fato de que os complexos formados devem ser neutros (93). A tabela 4 permite comparar as frequências na região do visível entre  $\text{CoX}_2(\text{IPG})$  e seus respectivos compostos modelo, os complexos biskis, citados no capítulo II, item II.A..

Tabela 4  
FREQÜÊNCIAS NA REGIÃO DO VISÍVEL PARA  $\text{CoX}_2$  (IPG) COMPARADAS COM  $\text{Co(HIm)}_2\text{X}_2$  ( $\text{cm}^{-1}$ )

| X          | $\text{CoX}_2$ (IPG)<br>$4A_2 \rightarrow 4T_1$ (P) | $\text{Co(HIm)}_2\text{X}_2$<br>$4A_2 \rightarrow 4T_1$ (P) |
|------------|-----------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|
| ACETATO    | 16.130<br>17.700<br>19.050                          | —                                                           |
| CLORETO    | 16.000<br>17.860                                    | —                                                           |
| NITRATO    | 16.000<br>17.700                                    | 17.800                                                      |
| PERCLORATO | 16.000<br>17.700<br>19.230                          | 17.400*<br>18.600*                                          |
| TIOCIANATO | 16.390<br>17.540                                    | 16.450, 17.600, 20.000 (a)<br>16.150, 16.820, 17.700 (b)    |

a - forma púrpura, b - forma azul.

\* - comparação com  $[\text{Co(HIm)}_4](\text{ClO}_4)_2$

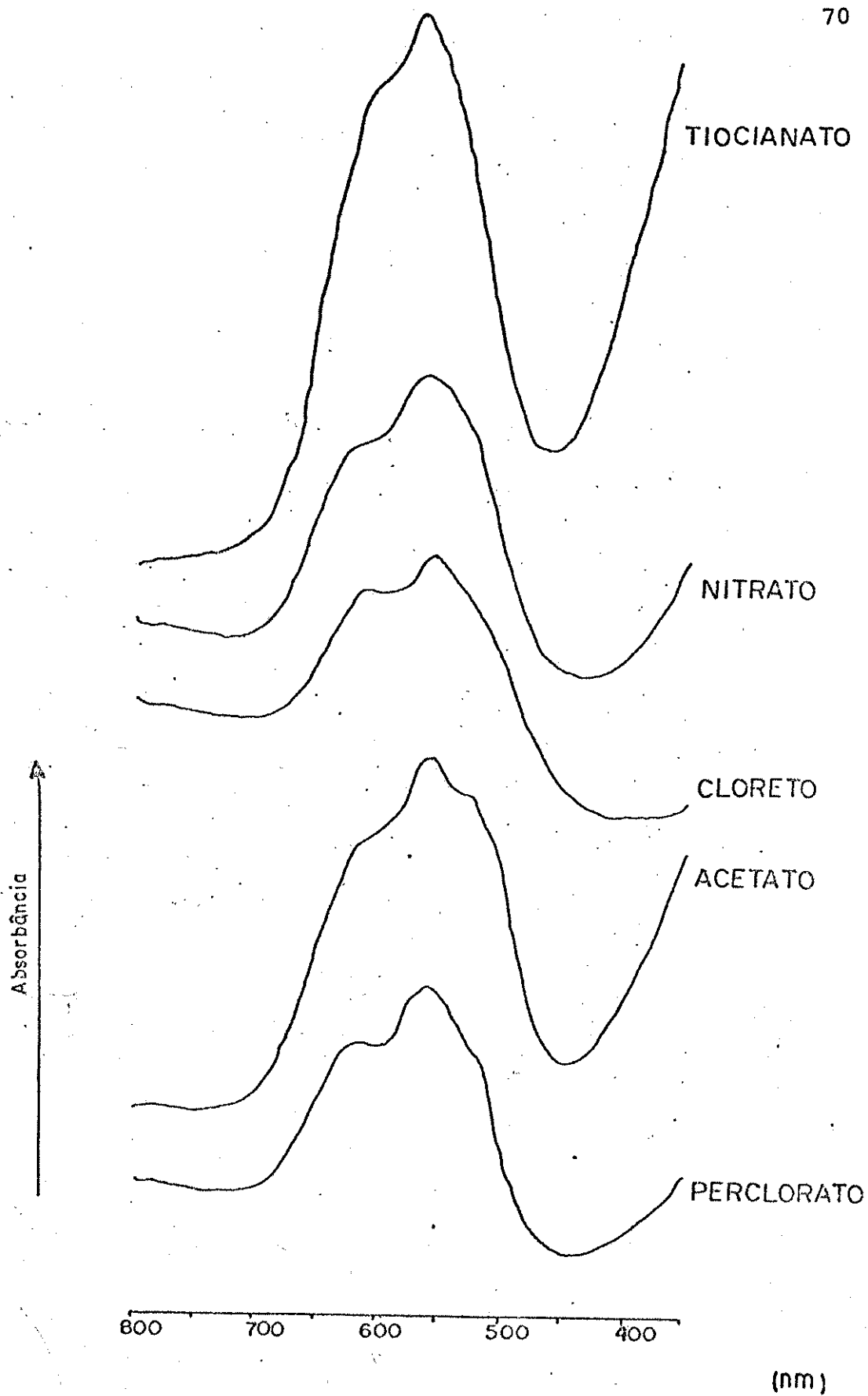


Figura 20 - Espectro eletrônico de  $\text{CoX}_2$  adsorvido em IPG.

Particular atenção devem merecer os complexos que podem se polimerizar. A proteção mecânica proveniente da rigidez da superfície do suporte impede que os compostos contendo cloreto e o tiocianato se polimerizem. Obviamente, aqui considera-se somente o grupo imidazol sozinho, visto que as propriedades de seus complexos são semelhantes ao n-butilimidazol (152).

O sistema IPG favoreceu a formação de um complexo de tiocianato, na temperatura ambiente, estável somente em temperaturas acima de  $100^{\circ}\text{C}$ , quando fora do ambiente suporte. Simplesmente por essas observações, são combinadas a aparente não participação dos grupos  $-\text{OH}$  da superfície original, o efeito de acomodação e a validade da razão  $N_p/N$ .

O mais importante dessas observações é, sem dúvida, o efeito de acomodação, ou seja, o fato das unidades pendentes estarem suficientemente espaçadas e orientadas, dando informações de que a natureza da superfície, apesar de irregular, apresenta regiões especialmente reativas para alcóxissilanos. De acordo com Sebéstian e Halász (39), a superfície contém uma fase monomérica quimicamente ligada, cujas consequências foram observadas nas isotermas de adsorção. Por conseguinte, a superfície modificada apresenta um índice de saturação, com os complexos superficiais de estrutura tetraédrica formando uma camada unimolecular. Por outro lado, devido a diminuição no valor da área específica, resultado do desaparecimento de alguns poros, provavelmente a superfície, após a modificação, encontra-se menos irregular do que no material de partida. Pode-se dizer que a superfície está mais pró-

xima da bidimensionalidade, ou seja, de um plano.

Os espectros eletrônicos apresentados na figura 20 mostram as bandas correspondentes as transições  ${}^4A_2(F) \rightarrow {}^4T_1(P)$  para todos os complexos. No caso de complexos tetraédricos de Co(II), três transições quarteto-quarteto são possíveis, uma vez que o estado fundamental  ${}^4F$  se desdobra em três estados a saber:  ${}^4A_2(F)$ ,  ${}^4T_2(F)$  e  ${}^4T_1(F)$ . O estado excitado,  ${}^4P$  não é desdobrado num campo octaédrico e sua representação é  ${}^4T_1(P)$ . A transição  ${}^4A_2(F) \rightarrow {}^4T_2(F)$  não costuma ser observável, porque, além de fraca, é uma transição proibida para simetria tetraédrica perfeita. As demais,  ${}^4A_2(F) \rightarrow {}^4T_1(F)$  e  ${}^4A_2(F) \rightarrow {}^4T_1(P)$ , situam-se, respectivamente, no infravermelho próximo e na região visível (158, 160 e 161).

Comparando novamente as frequências da tabela 4, constata-se que a tetracoordenação nos complexos suportados é ligeiramente diferente com relação aos complexos modelo. Aliás, de acordo com Cornilsen e Nakamoto (92), os complexos biskis são citados como pseudotetraédricos. Essa diferença na distorção também é causada pela superfície irregular do suporte. Apenas como informação, complexos de cobalto(II) obtidos pelo método de impregnação, apresentam estruturas tetraédricas na superfície do suporte (156, 162).

Os espectros de infravermelho dos complexos  $CoX_2$  (IPG) encontram-se nas figuras 21, 22, 23, 24 e 25, na região de  $1700 - 1300\text{ cm}^{-1}$ , enquanto o espectro da figura 26 compreende apenas a região de  $2500 - 1600\text{ cm}^{-1}$ . Em princípio, os espectros de cloreto e tiocianato são os mais simples, porém somente o tiocianato apresenta informações significativas.

A frequência da banda observada na figura 26 é de  $2044\text{ cm}^{-1}$ . O espectro eletrônico de  $\text{Co}(\text{SCN})_2$  (IPG) evidenciou que o complexo suportado corresponde ao modelo fora do ambiente do suporte  $\text{Co}(\text{SCN})_2(\text{HIm})_2$ . O ânion tiocianato apresenta comportamento ambidentado, ou seja, pode coordenar em metais, ou pelo nitrogênio, ou pelo enxofre (163). A frequência de  $2044\text{ cm}^{-1}$  é típica para coordenação pelo átomo de nitrogênio (152, 164), resultado plenamente de acordo para a forma azul  $\text{Co}(\text{SCN})_2(\text{HIm})_2$ . Nos demais espectros, acetato, nitrato e perclorato, apenas acetato e nitrato revelam algumas modificações, sendo que estas ocorrem em regiões onde assinalam-se frequências correspondentes às vibrações dos íons (165). Uma vez caracterizada a estrutura tetraédrica, fica claro que o ânion nitrato comporta-se como ligante monodentado (95, 96). Essas mesmas considerações devem ser válidas para acetato e perclorato. Ainda com relação aos espectros, é difícil observar quais as bandas sensíveis à coordenação, se bem que, conforme as tabelas 3 e 5, os dois estiramentos do anel imidazólico parecem ser mais sensíveis à presença do metal coordenado ao nitrogênio. Em complexos semelhantes fora do ambiente do suporte, de acordo com os resultados de Perchard e Novak, verificam-se deslocamentos pouco pronunciados das frequências (166).

A imobilização dos complexos  $\text{Co}(\text{salen})$  e  $\text{Co}(\text{saloph})$  permitiu ampliar os conhecimentos, com relação ao comportamento do sistema IPG, quando complexos de estrutura volumosa estão suportados na superfície. Esses sistemas foram escolhidos por dois motivos:



Tabela 5

FREQÜÊNCIAS NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO PARA  $\text{CoX}_2$  (IPG) ( $\text{cm}^{-1}$ ).

| ACETATO | CLORETO | NITRATO |
|---------|---------|---------|
| —       | 1622    | 1622    |
| 1559    | 1559    | 1557    |
| 1516    | 1519    | 1517    |
| 1448    | 1447    | 1447    |
| 1409    | 1406    | 1406    |
| 1345    | 1349    |         |

| PERCLORATO | TIOCIANATO |
|------------|------------|
| 1622       | 1621       |
| 1561       | 1559       |
| 1528       | 1528       |
| 1520       | 1521       |
| 1447       | 1447       |
| 1405       | 1408       |
| 1349       | 1349       |

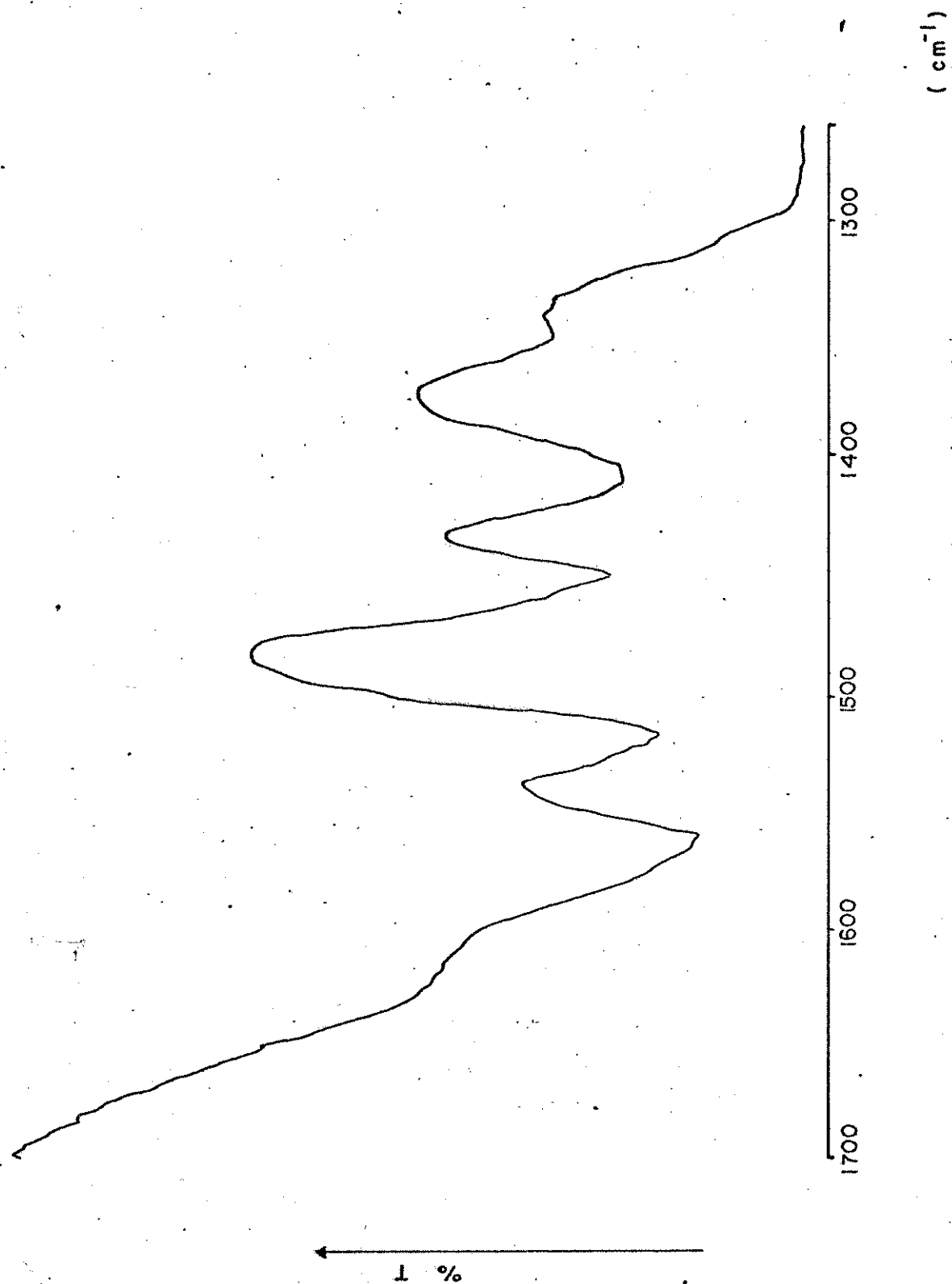


Figura 21 - Espectro de infravermelho para  $\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2$  (IPG).

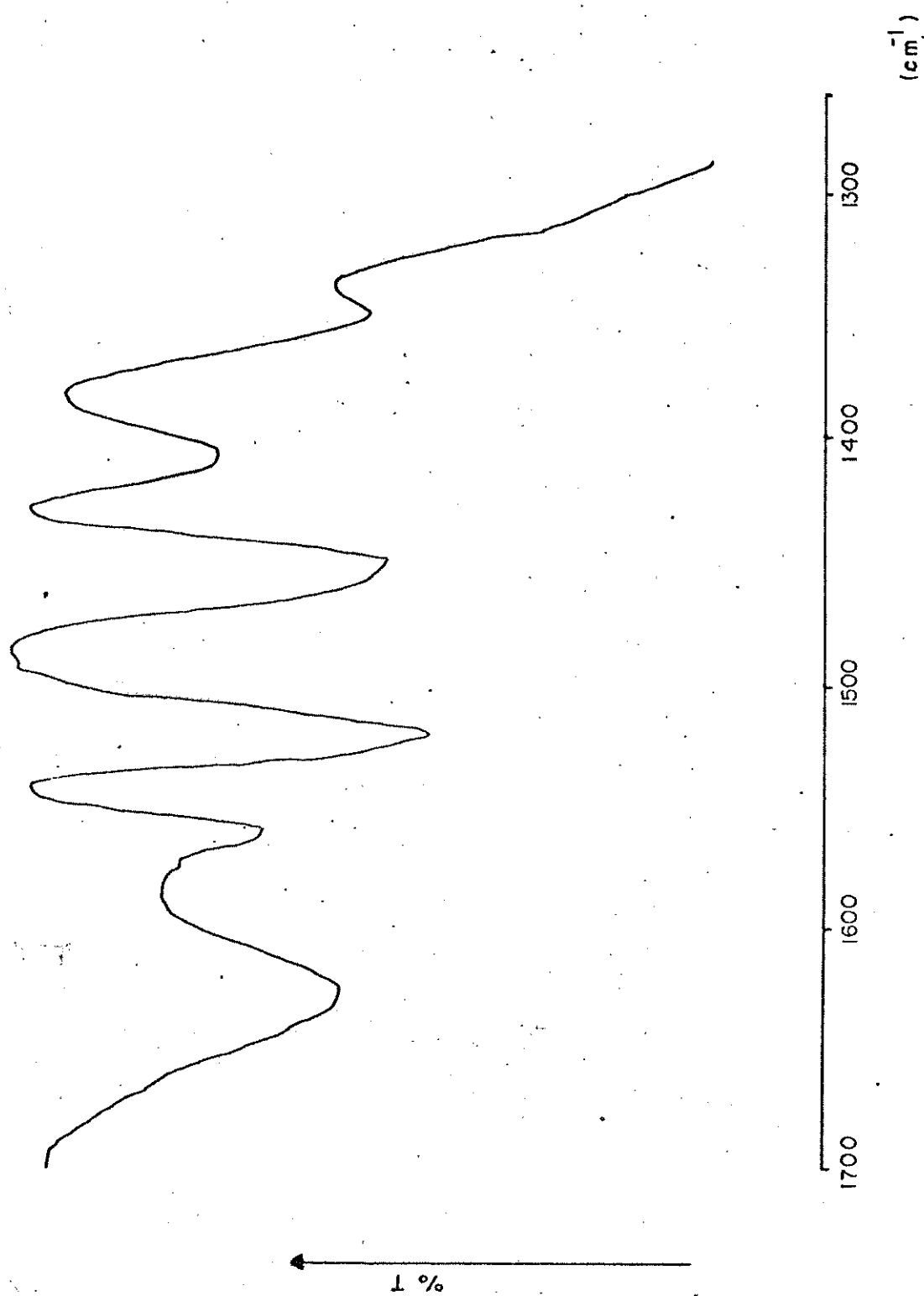


Figura 22 - Espectro de infravermelho para  $\text{CoCl}_2$  (IPG).

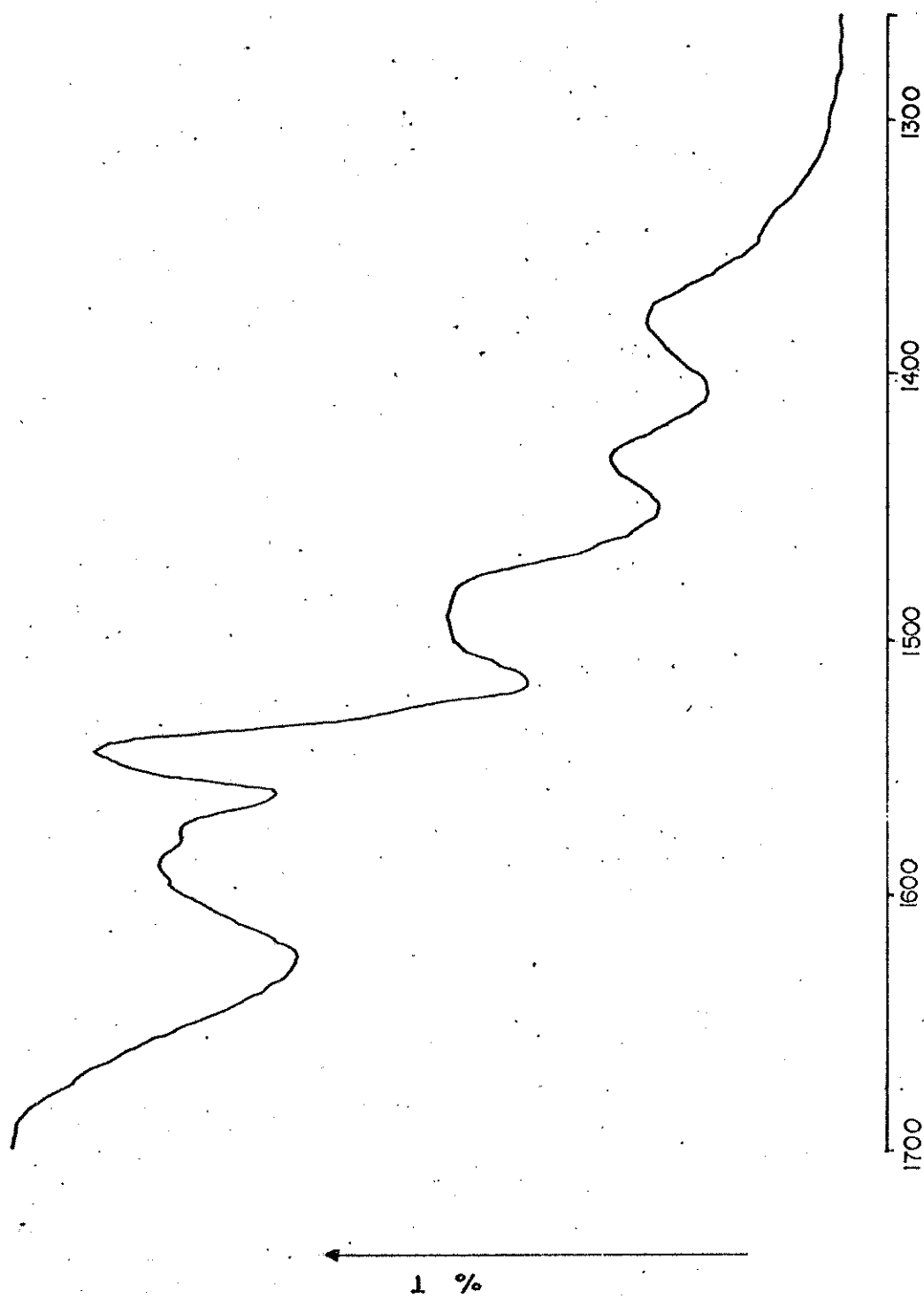


Figura 23 - Espectro de infravermelho para  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  (IPG). ( $\text{cm}^{-1}$ )

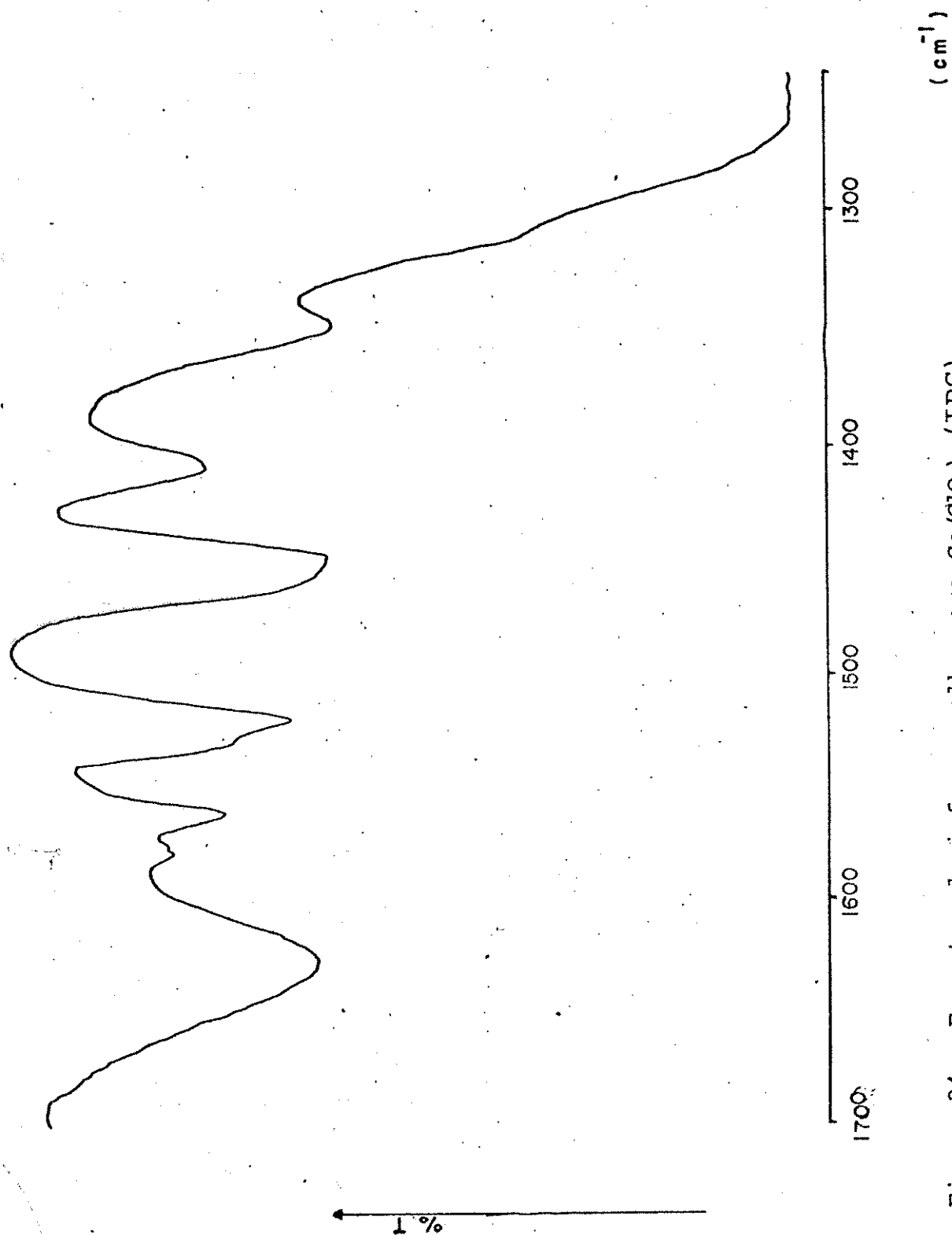


Figura 24 - Espectro de infravermelho para  $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$  (IPG).

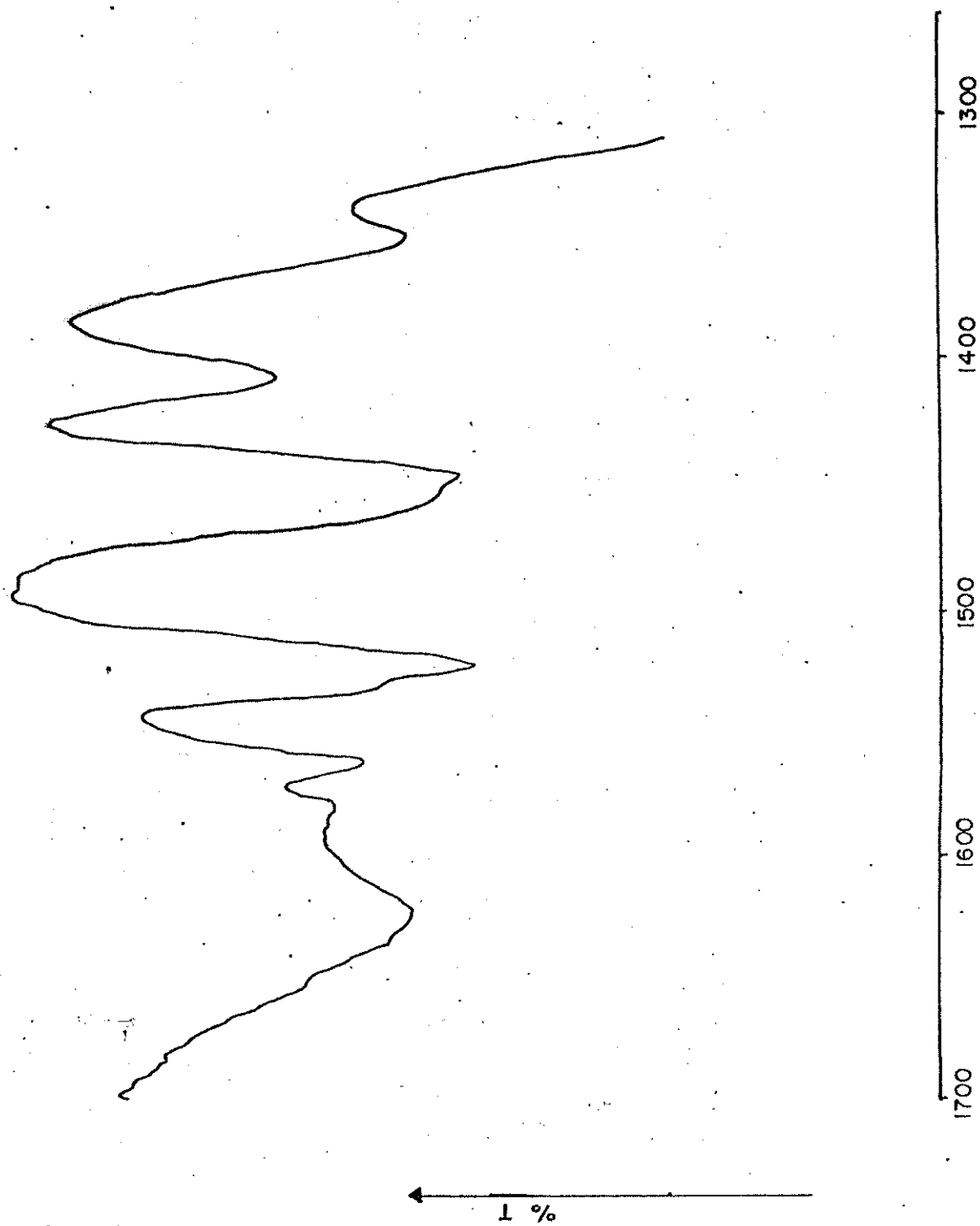


Figura 25 - Espectro de infravermelho para  $\text{Co}(\text{SCN})_2(\text{IPG})$ . ( $\text{cm}^{-1}$ )

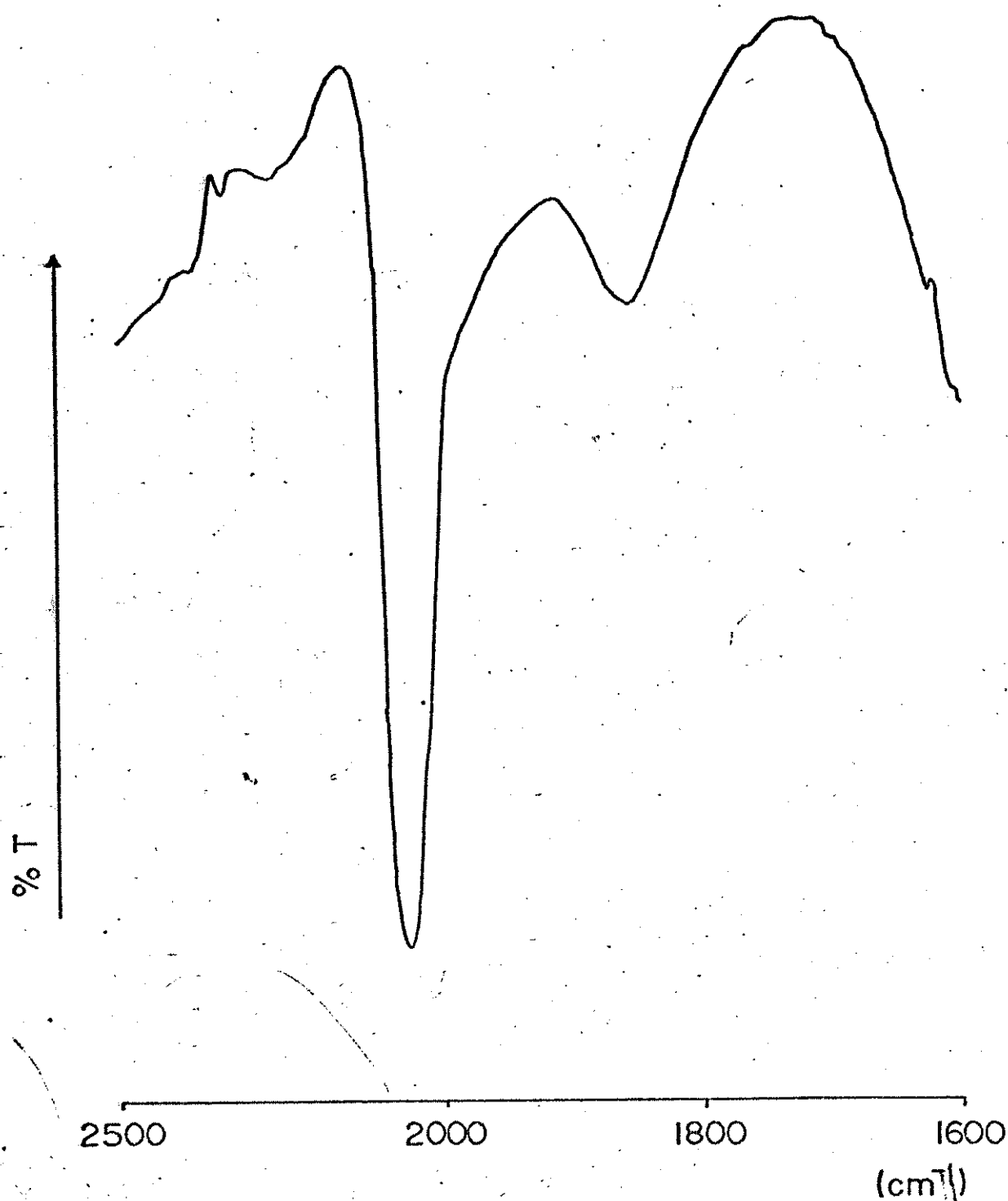
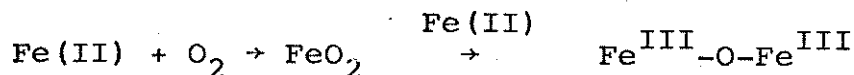


Figura 26 - Espectro de infravermelho para  $\text{Co}(\text{SCN})_2$  (IPG).

19) por já existir um trabalho semelhante com tetrafenilporfirina de ferro(II) (8);

29) pelo fato dos complexos serem utilizados em processos catalíticos homogêneos (111-113). A figura 27 ilustra três aspectos do Fe(TPP)(IPG). Este trabalho, realizado por Burwell et al. (8), revelou um valor de  $N_p$  entre 1,29 e  $1,45 \times 10^{-3}$  moles de  $N$  por grama, sendo que a sílica gel de partida possuía uma área específica de  $340 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ .

Na figura 27a, tem-se a representação do IPG. Em 27b, a figura ilustra o aspecto da superfície com Fe(TPP) suportado. Em 27c, ilustra-se o comportamento de adsorção de  $O_2$ . O oxigênio é adsorvido fracamente à  $0^\circ\text{C}$ , mas reversivelmente. Na temperatura de  $-127^\circ\text{C}$ , a adsorção é muito forte e irreversível. Esse sistema também adsorve monóxido de carbono, formando um aduto Fe-CO. A finalidade desse trabalho foi prevenir a conversão do aduto Fe- $O_2$  no dímero  $\mu$ -oxo:



De maneira análoga aos complexos  $\text{CoX}_2$  (IPG), as primeiras evidências de que os complexos se encontram na superfície estão na cor dos sólidos. Entretanto, quando suportados, Co(salen) e Co(saloph) não escurecem na presença do ar atmosférico. Conforme o que foi mencionado no Capítulo II, item II.B., alguns pesquisadores acreditam que o escurecimento tem como causa a adsorção reversível do oxigênio com a formação concomitante de uma aquoponte. Em nossas observações existe uma evidência clara de que isso não ocorre, quando os complexos estão suportados, dando a entender que uma po



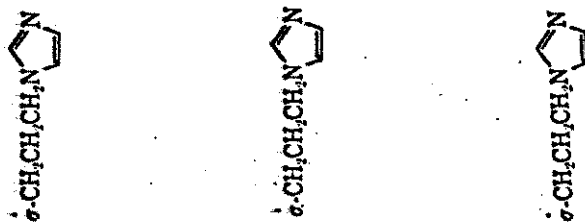


Figura 27a - Representação do IPG (8).

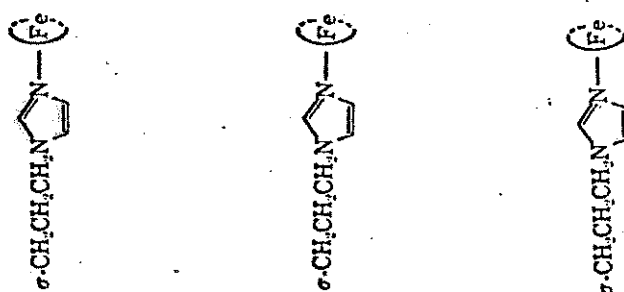


Figura 27b - Aspecto de superfície com Fe(TPP) suportado - Fe(TPP) (IPG).

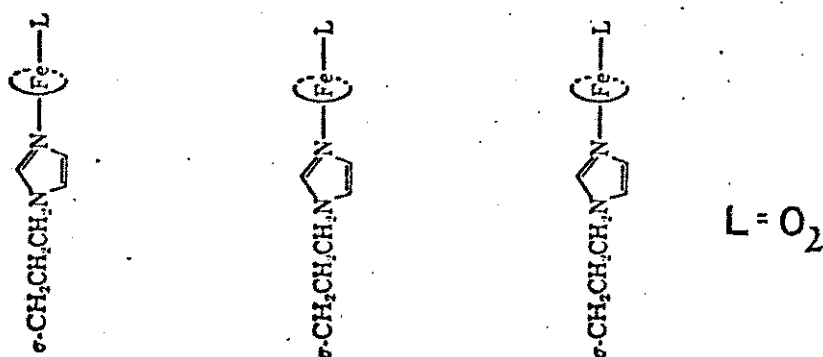


Figura 27c - Comportamento de adsorção de  $O_2$  do sistema Fe(TPP)(IPG).

sição de coordenação provavelmente se encontra ocupada.

Para um sistema contendo complexos dessa natureza, na superfície do IPG, é difícil visualizar o que se passa em termos estruturais. Porém, nesta etapa do trabalho, ficou comprovado que o tamanho dos complexos presentes na superfície influenciam o comportamento dos demais grupos ancorados. Através dos resultados relativos às capacidades de imobilização do IPG frente aos complexos Co(salen) e Co(saloph) em clorofórmio, respectivamente,  $8.01 \times 10^{-5}$  moles.g<sup>-1</sup> e  $3,58 \times 10^{-5}$  moles.g<sup>-1</sup>, confirma-se tal fato. Esse fenômeno é causado por um efeito conhecido como "umbrella" (23), devido à proteção que as moléculas dos imobilizados oferecem às unidades pendentes vizinhas, anulando possibilidades de coordenação e diminuindo a capacidade de imobilização dos complexos. Portanto, de nada adiantaria aumentar a concentração das unidades pendentes para compensar o efeito, pois a superfície apresenta-se totalmente coberta pelos "umbrellas". O valor de Co(saloph) é menor, porque possui um anel benzênico a mais que Co(salen), provocando uma cobertura maior. A figura 28 ilustra o efeito causado por uma molécula presa à sua unidade pendente vizinha, para Co(salen).

A síntese de complexos fora do ambiente do suporte (compostos modelo) permitiu, novamente, comparações com as propriedades estruturais das espécies suportadas, através da espectroscopia infravermelha. Também, nesse caso, a análise dos espectros pode ser feita somente na região de 2500-1300 cm<sup>-1</sup>, mas, apesar da limitação, é uma ferramenta bem estabelecida para o estudo da superfície contendo os complexos imobiliza-

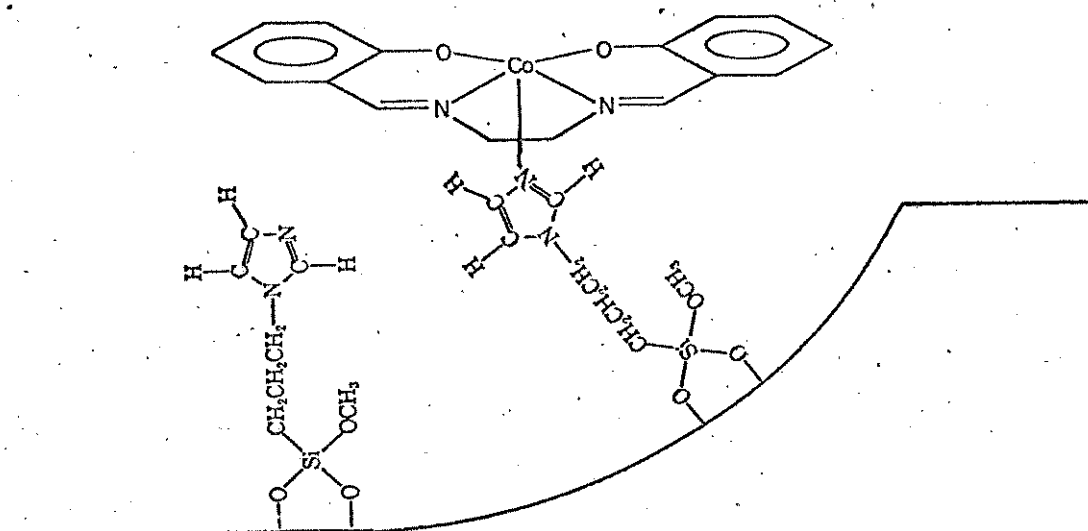


Figura 28 - Efeito "umbrella".

dos, pois o número de bandas que aparece é maior. Os espectros de infravermelho para Co(salen), Co(saloph), Co(salen)(IPG) e Co(saloph)(IPG), encontram-se nas figuras 29, 34, 32 e 37. Pode-se notar que os espectros dos complexos suportados não estão distorcidos. Essa observação é mais evidente nesses espectros, porque os anteriores ( $\text{CoX}_2(\text{IPG})$ ) não possuíam bandas intensas e finas. Isto quer dizer que a técnica de pastilha é útil para estudar complexos suportados.

Para se obter uma pastilha é necessário, primeiramente, triturar o material, de tal modo, para minimizar o grau de dispersão da luz que o atravessa. Além disso, a quantidade de material ( $\approx 15$  mg) deve ser submetida a uma pressão durante certo tempo. Todos esses processos parecem não influir nas qualidades dos espectros. Comparando, então, os espectros 29 e 34, e 32 e 37, são observadas as mesmas características espectrais. Esta seria a segunda maneira de constatar a existência dos complexos na superfície, mas excluindo informações sobre a ligação entre o átomo N - doador do grupo pendente e o metal.

Conforme foi mencionado anteriormente, Co(salen) e Co(saloph) podem reagir irreversivelmente com óxido nítrico, formando complexos nitrosil. Um ponto de partida lógico no trabalho foi investigar se os sistemas nitrosil/nitro poderiam ocorrer na presença do IPG. Nesse caso, o papel da base seria executado pelo grupo imidazol preso ao suporte.

Através das informações de que o grupo nitrosil forma ligações fortes com complexos de metais de transição (167), e que Clarkson e Basolo efetuaram reações utilizando-se imidazol

como base (110), tentou-se preparar  $\text{CoL}_4(\text{IPG})\text{NO}_2$  por dois caminhos. O primeiro consistiu na imobilização de  $\text{Co}(\text{salen})\text{NO}$  e  $\text{Co}(\text{saloph})\text{NO}$ , enquanto que, o segundo, no tratamento de  $\text{Co}(\text{salen})(\text{IPG})$  e  $\text{Co}(\text{saloph})(\text{IPG})$  com  $\text{NO}$  proveniente de um reator. No primeiro caso não foi possível a síntese, porque não verificou-se  $\nu\text{NO}$  nos espectros dos complexos suportados (comparar as figuras 30 e 35 com 32 e 37). Esse resultado não surpreendeu muito, visto que complexos nitrosilcobalto não possuem afinidade para a coordenação de uma base (110, 113). Para as figuras 30 e 32, as frequências  $\nu\text{NO}$  são, respectivamente, para  $\text{Co}(\text{salen})\text{NO}$  e  $\text{Co}(\text{saloph})\text{NO}$ ,  $1618\text{cm}^{-1}$  e  $1607\text{cm}^{-1}$ . O não aparecimento dessas frequências, nas figuras 35 e 37, indica a ausência do  $\text{NO}$  no sistema IPG.

No segundo caso, os resultados foram mais interessantes, pois esclareceram uma série de dúvidas existentes até o momento. Em primeiro lugar, confirmou-se, em caráter definitivo, a ligação entre o nitrogênio imidazólico e o metal na imobilização. O mecanismo da reação, proposto por Clarkson e Basolo (110), revela, através de suas etapas na figura 39, a necessidade da base estar ligada ao átomo de cobalto para ocorrer a conversão nitrosil/nitro. Nesse mecanismo (caso homogêneo), o material de partida é o  $\text{CoL}_4\text{NO}$ , enquanto que no caso suportado heterogêneo é o  $\text{CoL}_4(\text{IPG})$ . Assim sendo, as modificações espectrais, compreendidas entre  $1500$  e  $1200\text{cm}^{-1}$ , nas figuras 33 e 38, sugerem que a conversão nitrosil/nitro pode ser efetuada sobre o suporte. Comparando os espectros das figuras 32 e 33, 37 e 38, percebe-se a dificuldade em assinalar as novas bandas que aparecem mas,

de qualquer modo, estão relacionadas com o aparecimento do grupo nitro.

Para elucidar a questão, foi necessária a realização da mesma conversão fora do ambiente do suporte. Os espectros das figuras 30 e 31, 35 e 36, revelam efeitos semelhantes aos que aparecem nos espectros dos complexos suportados. De acordo com alguns trabalhos (110, 111, 167) e informações da literatura (168, 169), as regiões compreendem as frequências correspondentes aos estiramentos assimétrico e simétrico do grupo nitro. Com relação aos complexos nitrosil, as frequências que exibem são características de grupo NO tipo "bent" (170). Todas as frequências dos espectros de infravermelho encontram-se listadas nas tabelas 6 e 7.

A partir de todos os resultados obtidos é possível tentar entender o que ocorre quando se formam complexos na superfície do IPG. Com base na figura 27, que ilustra alguns aspectos do IPG, e num outro trabalho de Burwell(6), tanto os complexos  $\text{CoX}_2(\text{IPG})$ , quanto os de salen e saloph, podem ser ilustrados de modo análogo.

Até o presente momento, entretanto, não houve qualquer comentário sobre a ligação  $\sigma\text{-Si-C}\equiv$ , que se forma na superfície da sílica gel. O agente modificador utilizado para a funcionalização, embora possua três grupos metoxi, apenas um ou dois, por razões estéricas, reagem com os grupos silanol. Apesar disso, alguns pesquisadores defendem a idéia das três ligações (47, 171). Segundo Burwell(6), a superfície da sílica gel é coberta com fases quimicamente ligadas por uma e duas ligações. Em outras palavras, isto quer dizer que dois

Tabela 6

FREQUÊNCIAS NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO PARA OS COMPLEXOS  
SALEN ( $\text{cm}^{-1}$ )

| Co(salen) | Co(salen)NO | BCo(salen)NO <sub>2</sub> |
|-----------|-------------|---------------------------|
| 1643      | 1618        | 1622                      |
| 1625      | 1593        | 1593                      |
| 1594      | 1542        | 1524                      |
| 1549      | 1530        | 1454                      |
| 1525      | 1520        | 1443                      |
| 1462      | 1462        | 1395                      |
| 1450      | 1441        | 1367                      |
| 1381      | 1391        | 1338                      |
| 1371      | 1375        | 1304                      |
| 1342      | 1338        | 1242                      |
| 1323      | 1328        | 1234                      |
| 1311      | 1305        | 1193                      |
| 1267      | 1254        |                           |
| 1251      | 1232        |                           |
| 1230      | 1209        |                           |
| 1198      | 1198        |                           |
| 1191      |             |                           |

| Co(salen) (IPG) | Co(salen) (IPG)NO <sub>2</sub> |
|-----------------|--------------------------------|
| 1627            | 1624                           |
| 1599*           | 1595                           |
| 1527            | 1570                           |
| 1511            | 1556                           |
| 1458            | 1534                           |
| 1404*           | 1524                           |
| 1346            | 1442                           |
| 1305*           | 1396                           |

\* frequências do IPG

B=n-butilimidazol

Tabela 7

FREQUÊNCIAS NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO PARA OS COMPLEXOS  
SALOPH ( $\text{cm}^{-1}$ ).

| Co(saloph) | Co(saloph)NO | BCo(saloph)NO <sub>2</sub> |
|------------|--------------|----------------------------|
| 1602       | 1607         | 1602                       |
| 1575       | 1573         | 1571                       |
| 1552       | 1524         | 1516                       |
| 1535       | 1484         | 1484                       |
| 1512       | 1454         | 1451                       |
| 1483       | 1432         | 1435                       |
| 1453       | 1318         | 1411                       |
| 1437       | 1300         | 1369                       |
| 1372       | 1279         | 1328                       |
| 1358       | 1232         | 1312                       |
| 1312       | 1185         | 1253                       |
| 1282       |              | 1240                       |
| 1238       |              | 1223                       |

| Co(saloph) (IPG) | Co(salen) (IPG)NO <sub>2</sub> |
|------------------|--------------------------------|
| 1608             | 1604                           |
| 1578             | 1574                           |
| 1559             | 1517                           |
| 1522             | 1484                           |
| 1488             | 1451                           |
| 1450             | 1433                           |
| 1440             | 1399                           |
| 1406*            | 1370                           |
| 1375             | 1308                           |
| 1344             |                                |
| 1320* (?)        |                                |

\* frequências do IPG

B=n-butilimidazol



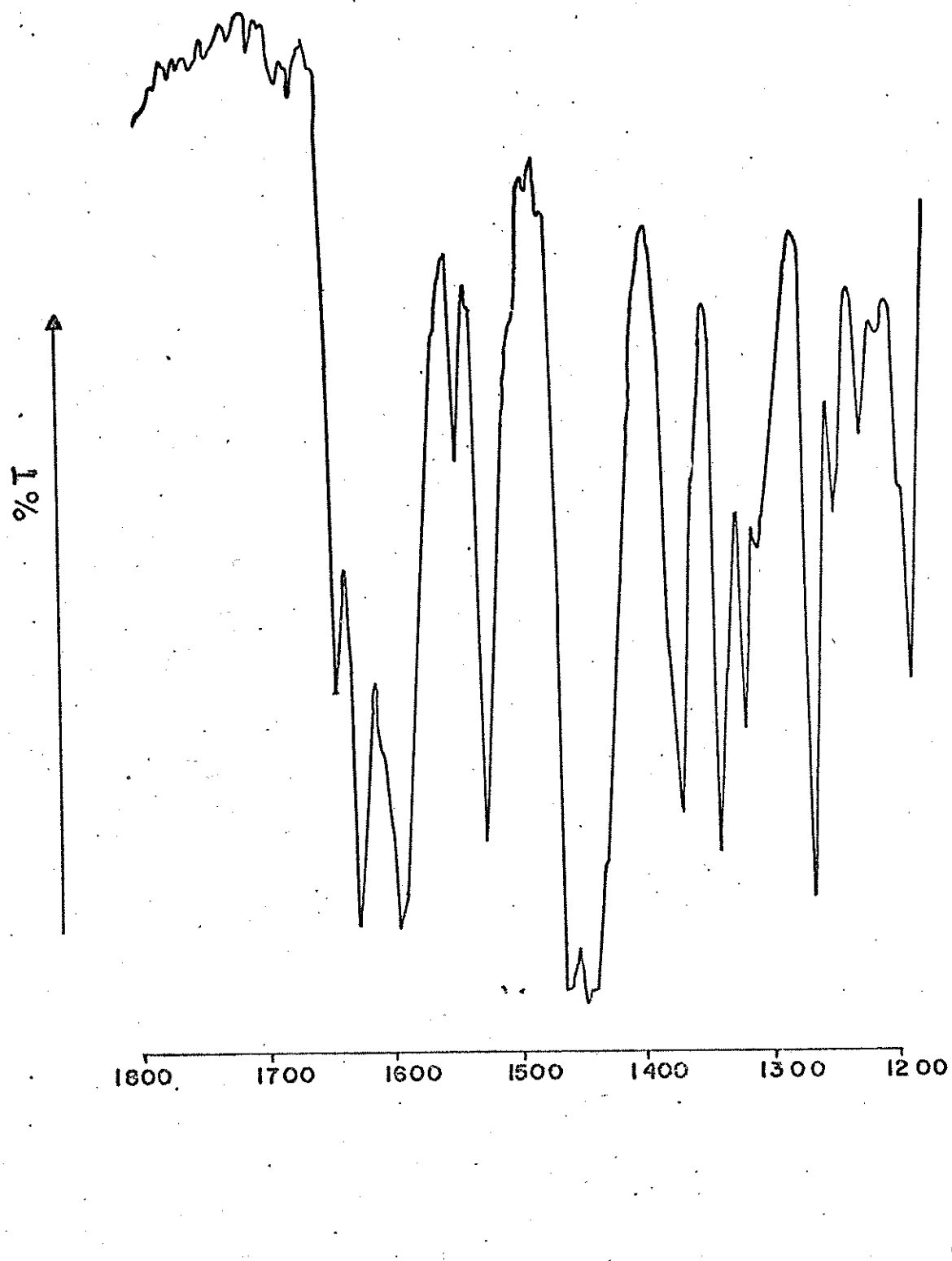


Figura 29 -. Espectro de infravermelho Co(salen) .

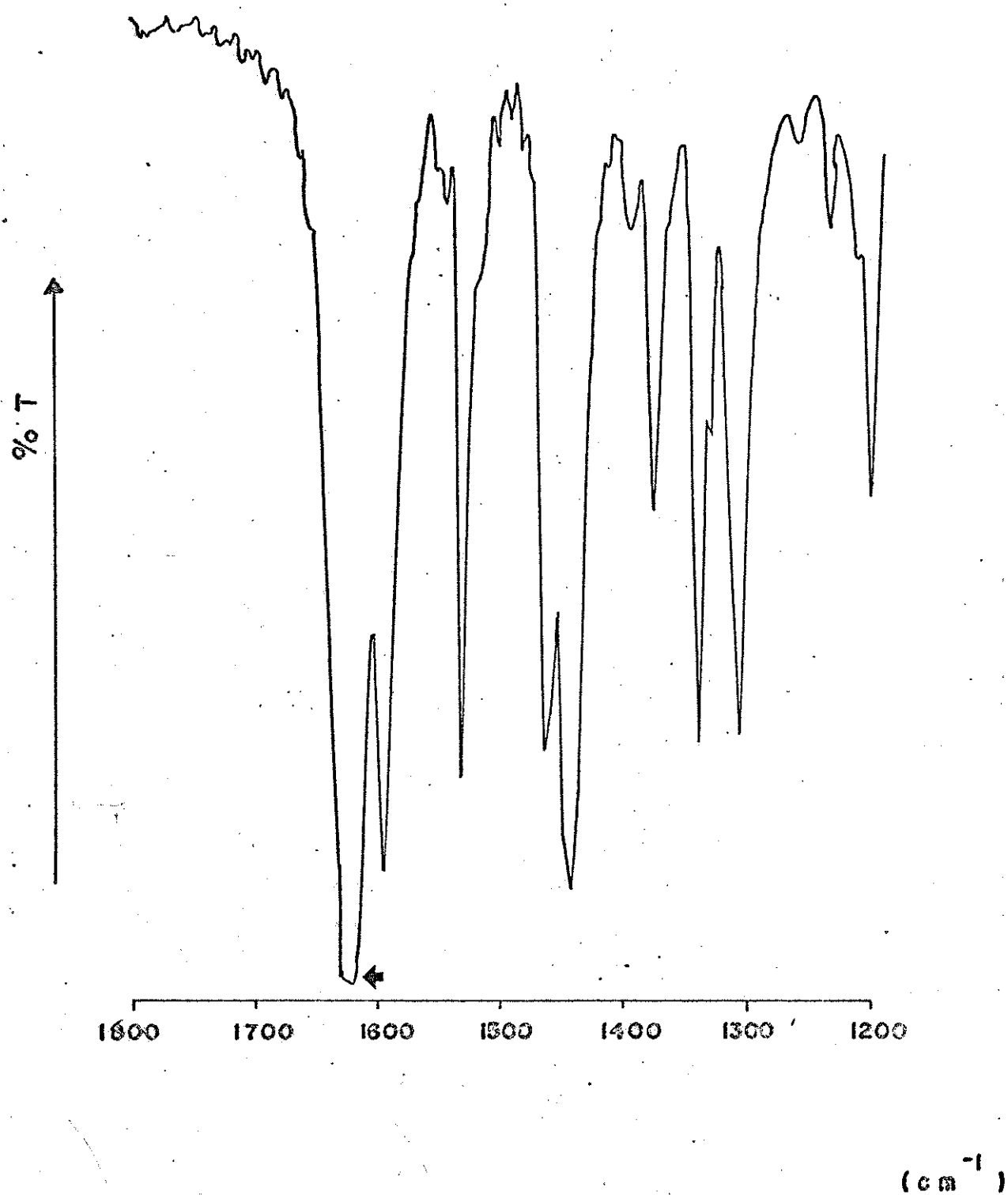


Figura 30 - Espectro de infravermelho para  $\text{Co(salen)NO}$ .

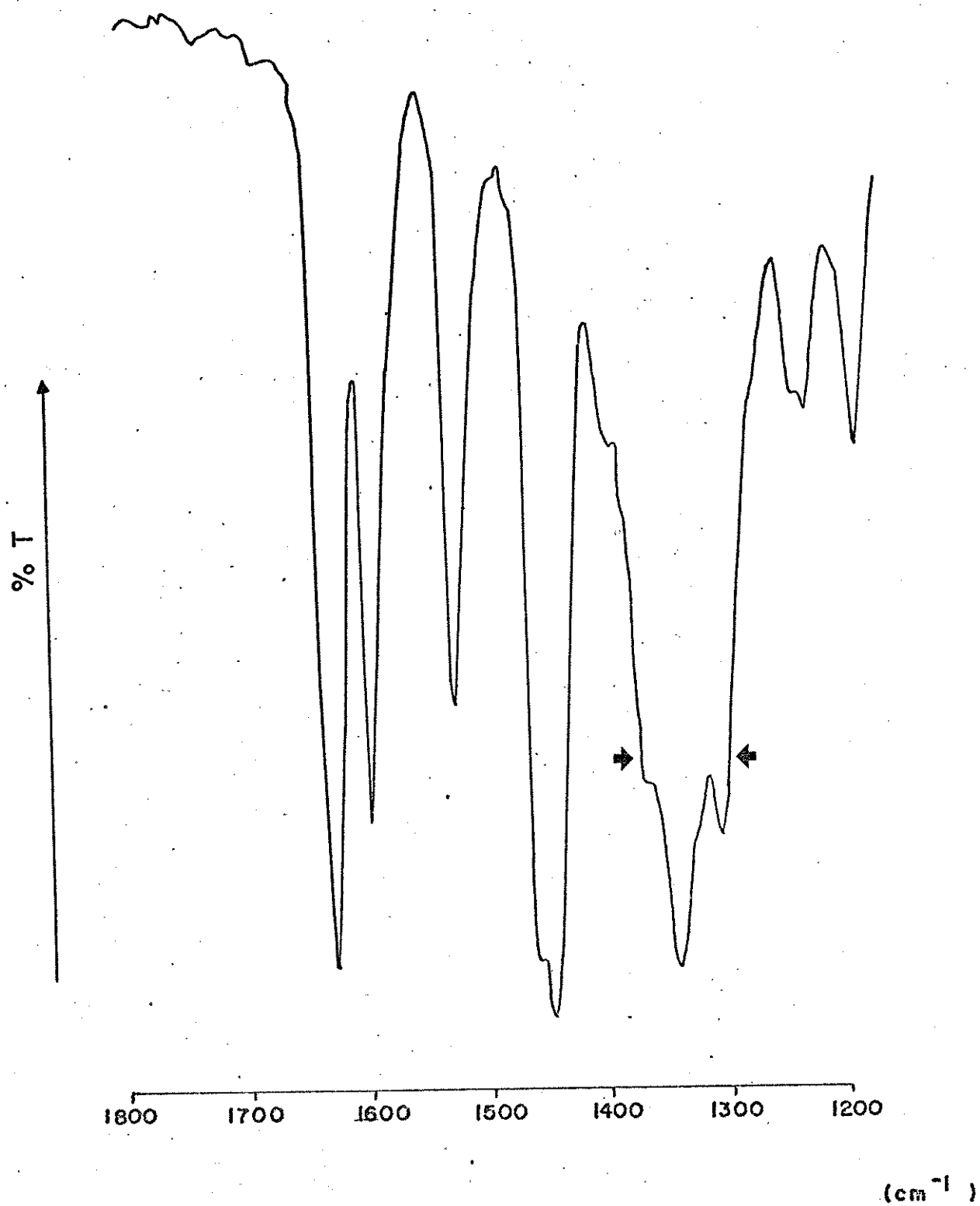


Figura 31 - Espectro de infravermelho para  $\text{BCo(salen)NO}_2$ .  
B= n-butilimidazol.

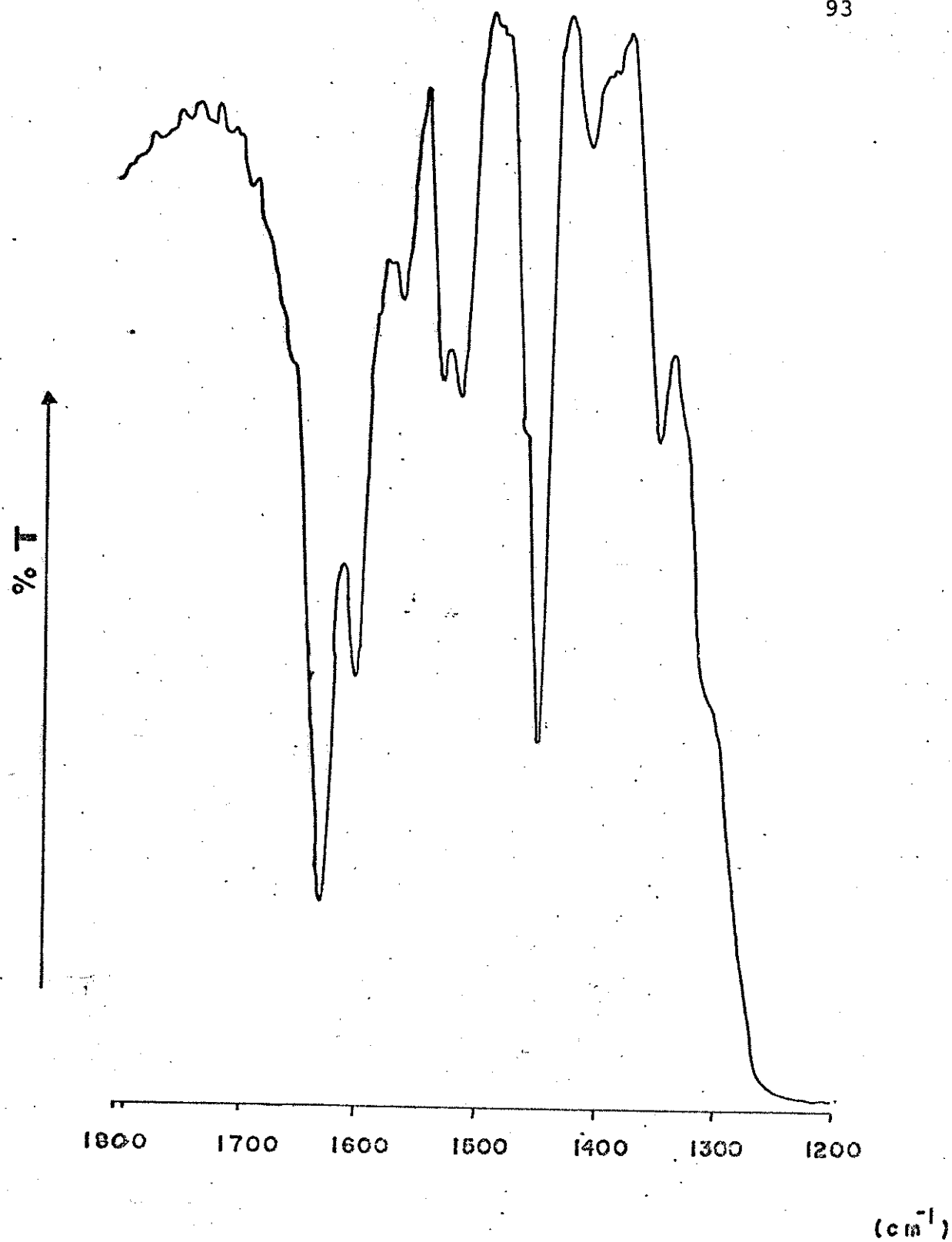


Figura 32 - Espectro de infravermelho para Co(salen)(IPG) .

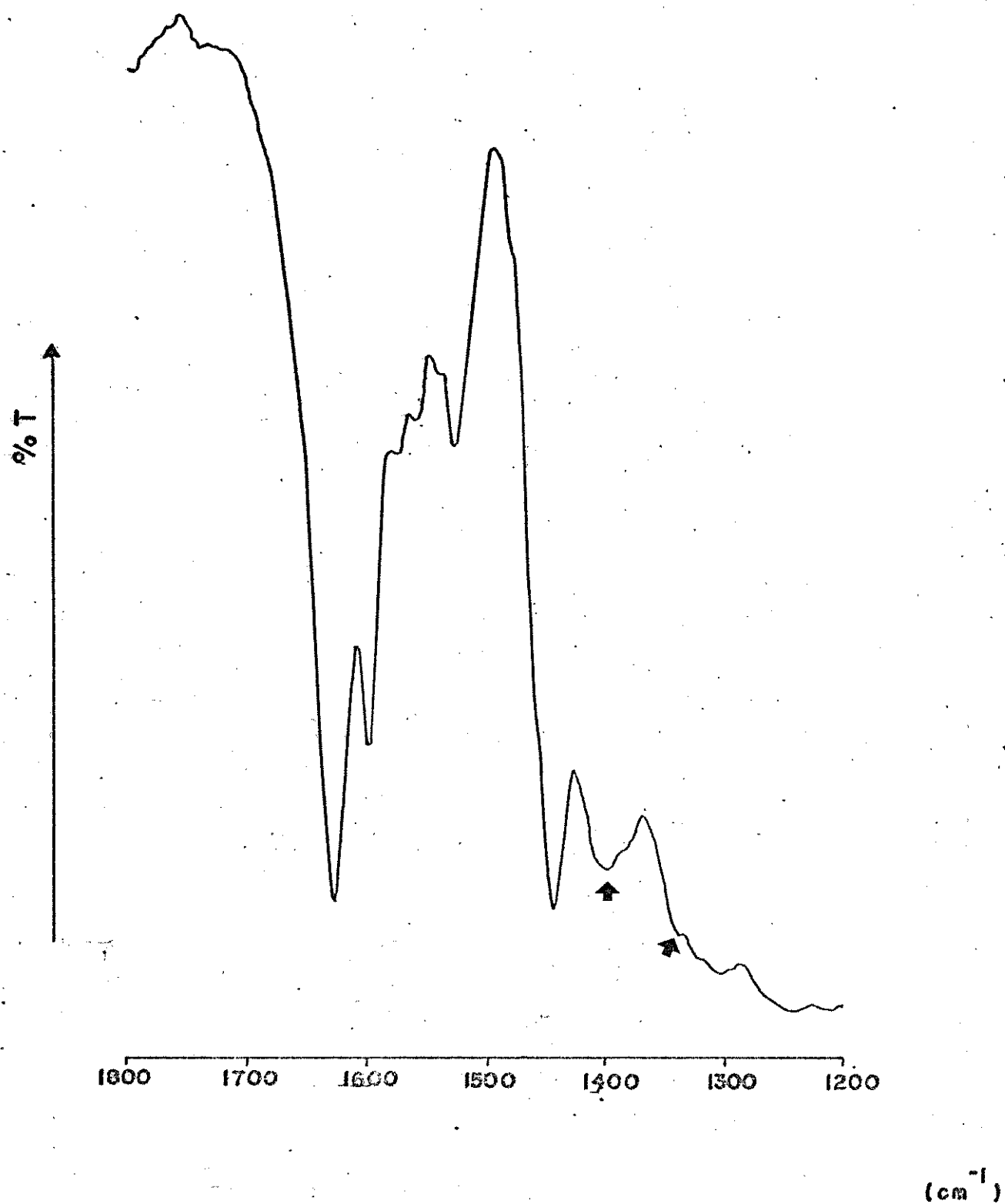


Figura 33 - Espectro de infravermelho para  $\text{Co(salen)(IPG)NO}_2$  .

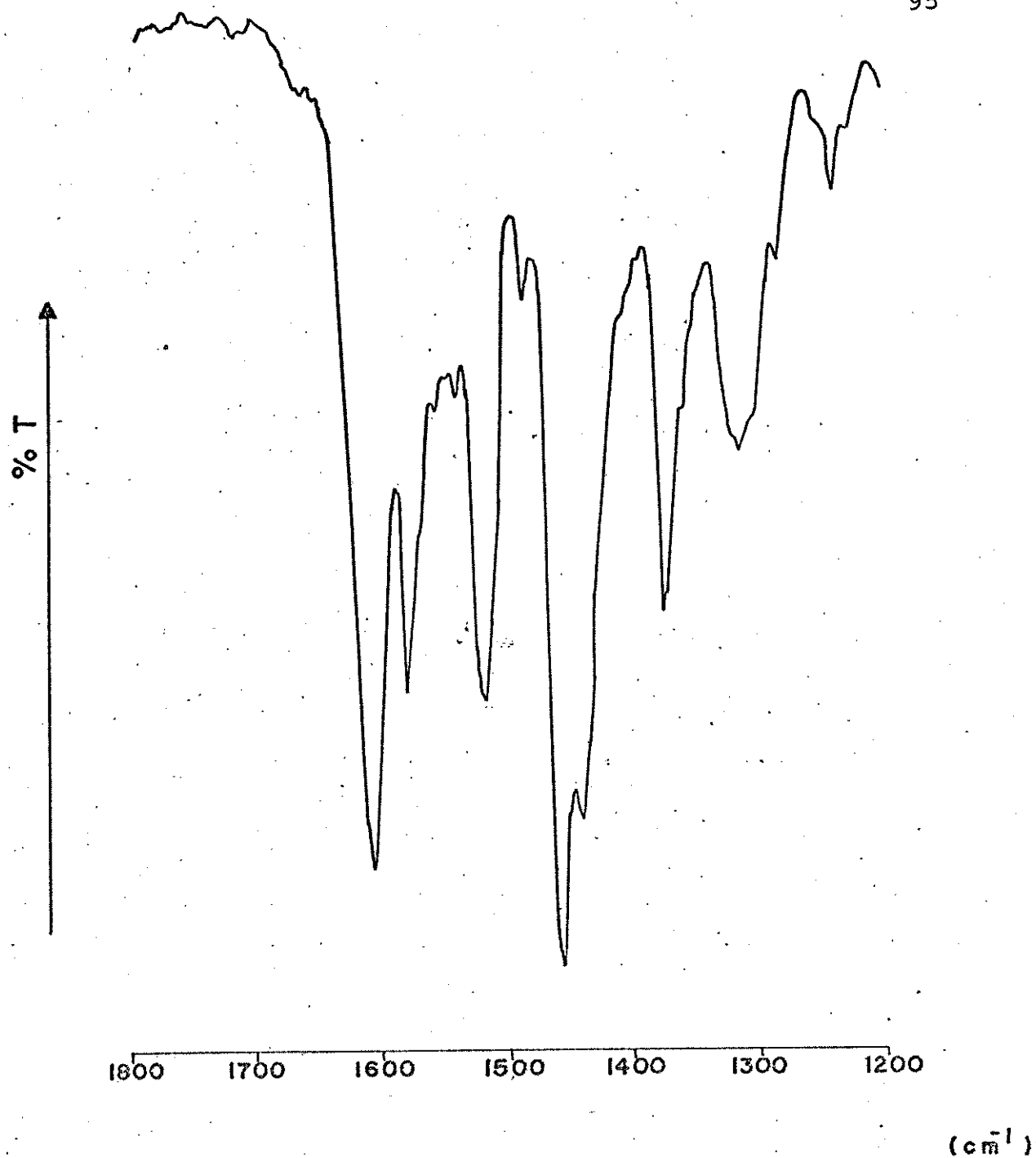


Figura 34 - Espectro de infravermelho para Co(saloph).

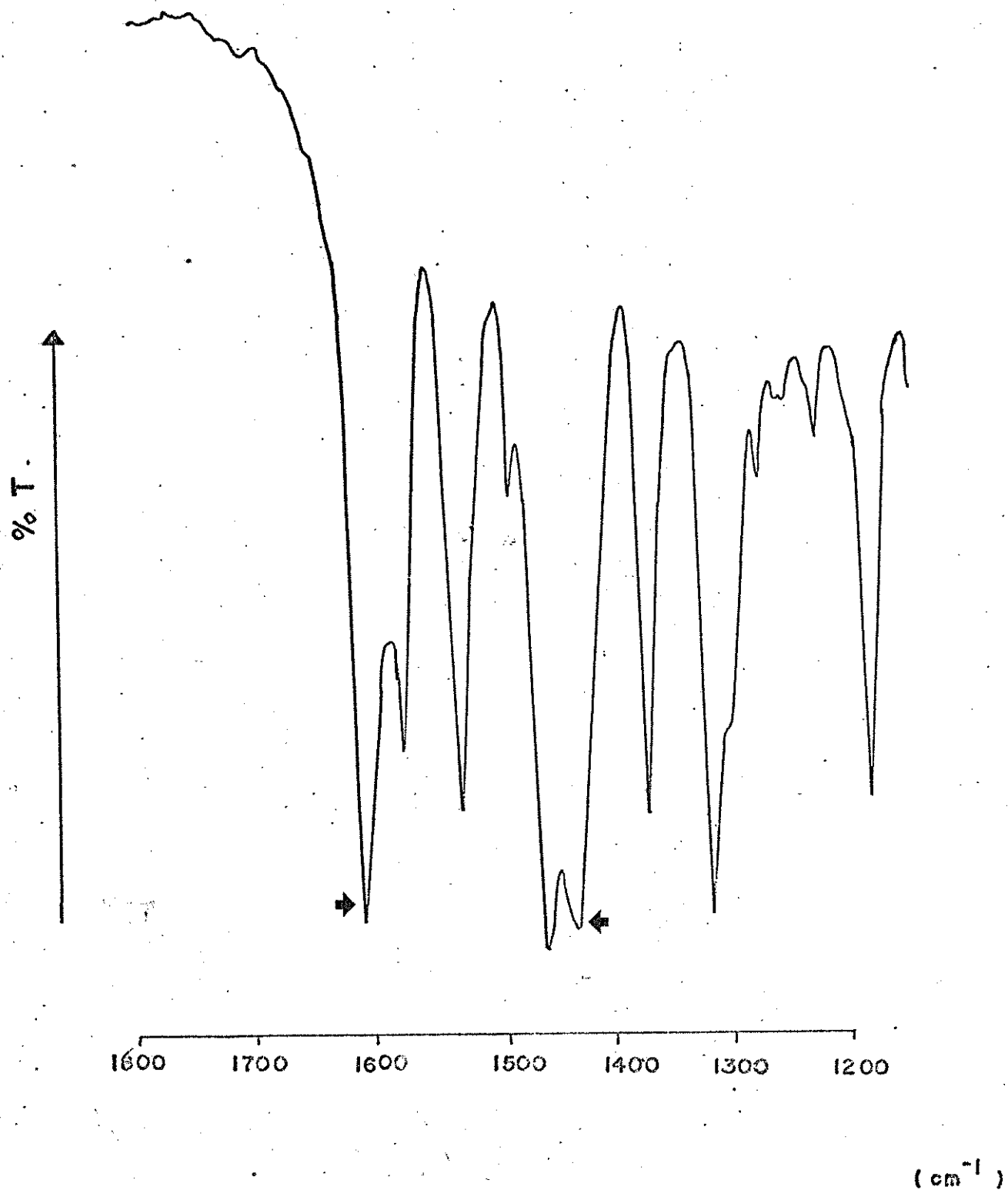


Figura 35 - Espectro de infravermelho para  $\text{Co(saloph)NO}$ .

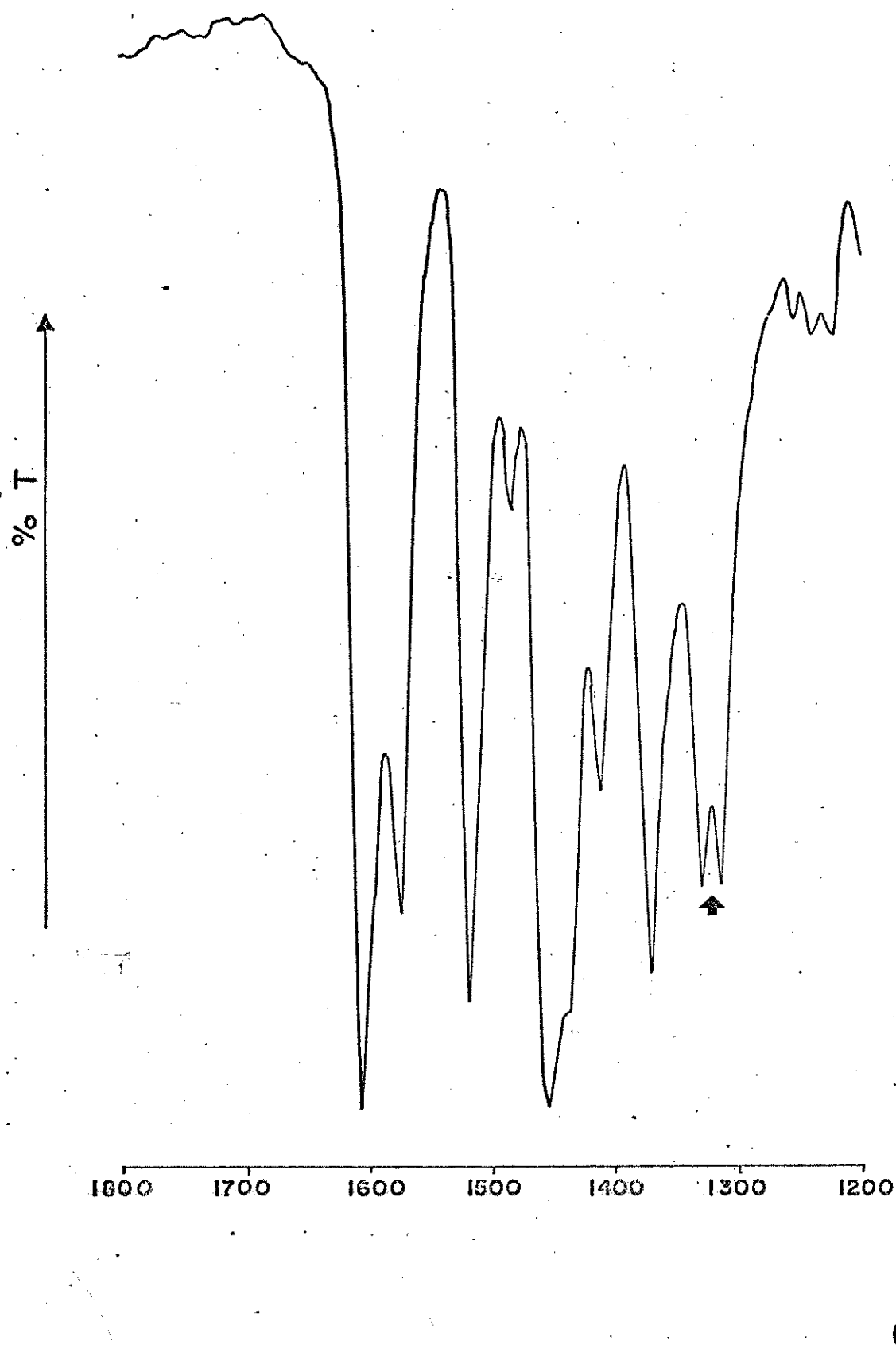


Figura 36 - Espectro de infravermelho para  $\text{BCo(saloph)NO}_2$   
B= n-butilimidazol.



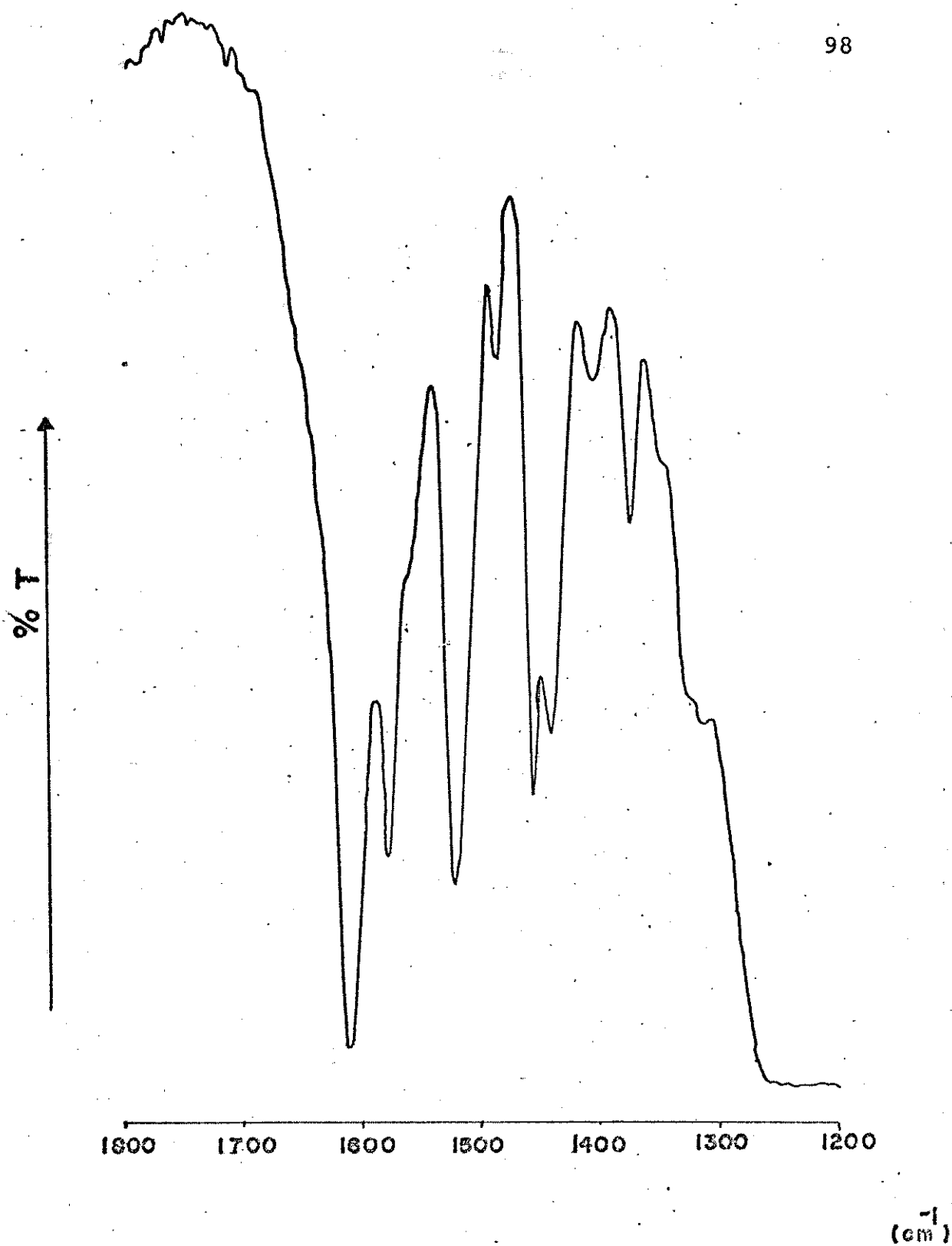


Figura 37 - Espectro de infravermelho para Co(saloph) (IPG).

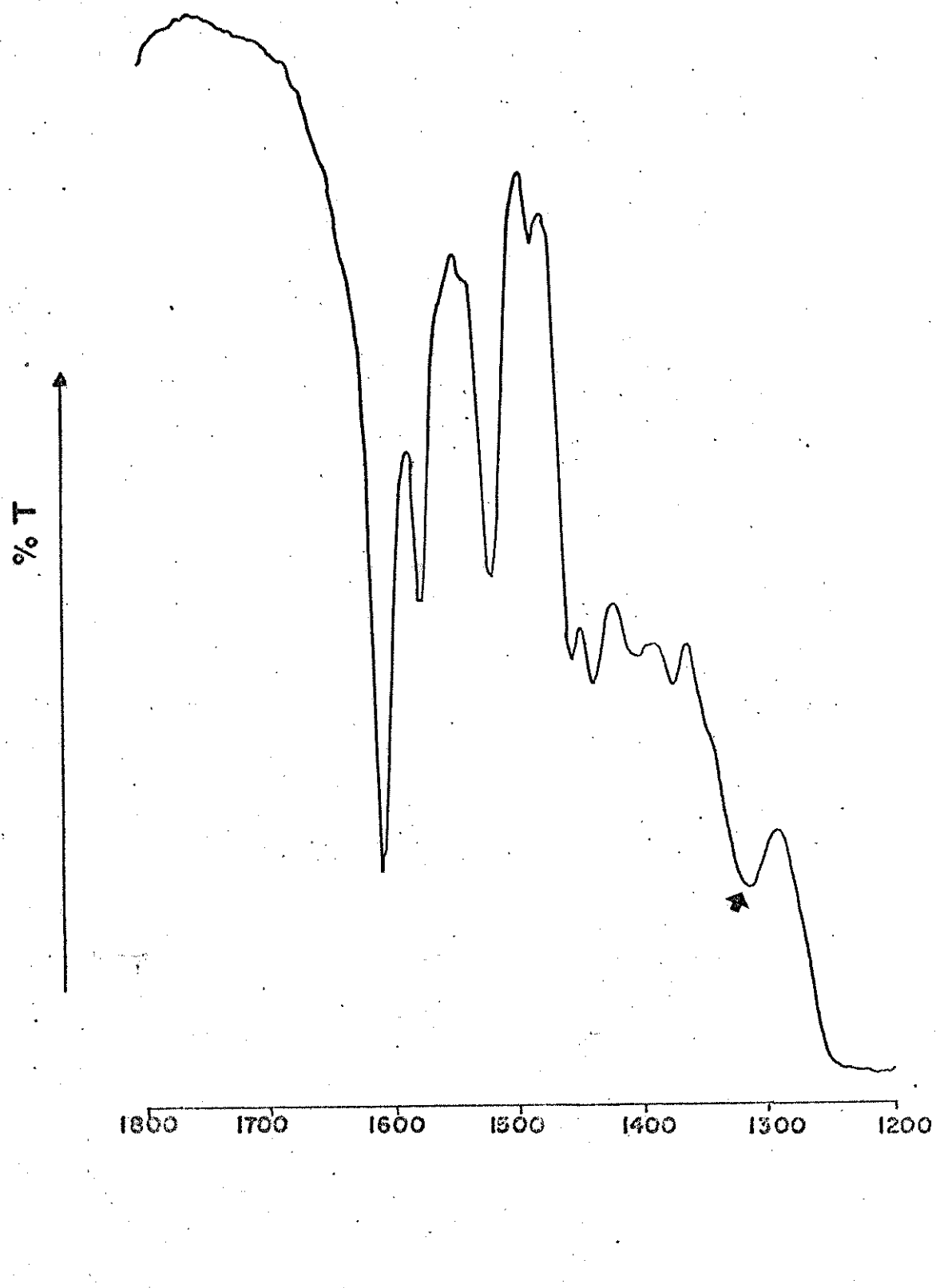


Figura 38 - Espectro de infravermelho para  $\text{Co(saloph)(IPG)NO}_2$ .

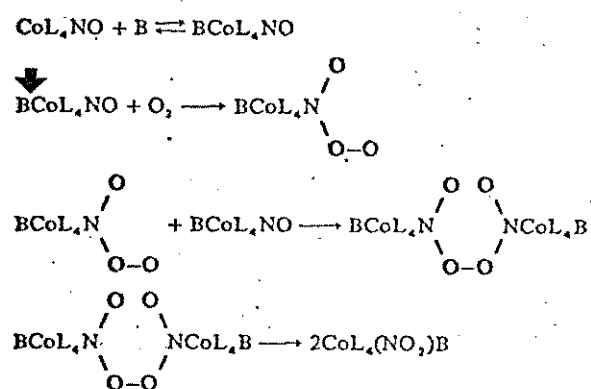


Figura 39 - Mecanismo da conversão nitrosil/nitro fora do ambiente do suporte(110).

ou apenas um grupo metoxi ficam sem reagir. Uma vez que a  $(\text{SiO}_2)_n$  possui em sua composição Si, O e H, os resultados da análise elementar, após a funcionalização, devem incluir percentuais de carbono e nitrogênio. Ou seja, supondo que apenas unidades pendentes com 2 ligações existam na superfície, a razão dos percentuais de carbono/nitrogênio deverá ser a mesma da entidade isolada. O mesmo argumento será válido se existirem apenas unidades pendentes com uma ligação. Calculando essa relação, via a análise elementar e estabelecendo uma escala relativa, estima-se que, no IPG, existem 53,3% de unidades com uma ligação, e 46,7 % com duas ligações, ou seja, respectivamente, dois e um grupos metoxi que não reagiram. Coincidentemente, esses valores aproximam-se dos percentuais de grupos silanol livres e grupos pareados (também reativos com alcoxisolanos), dando a entender que existem preferências entre os centros reativos da superfície. Observações semelhantes já foram constatadas, visto que, no caso de reagentes monofuncionais, a ligação Si-Cl prefere grupos silanol livres (172). Também, são encontradas observações de adsorção em superfícies da sílica hidroxilada (173). Portanto, a figura 28, em termos de ligações na superfície, pode ser encarada de duas formas, ao invés da única ilustrada. As figuras 40 e 41 ilustram o modelo de superfície para os complexos  $\text{CoX}_2$  (IPG). A figura 42 procura tentar reproduzir as idéias da figura 27. A figura 42a são os complexos  $\text{CoL}_4$  (IPG) suportados. O círculo em branco representa os complexos. Na figura 42b, pode-se ver uma situação que é previsto caso o sistema seja forçado a adsorver oxigênio em tem-

peraturas abaixo de  $0^{\circ}\text{C}$  (173 - 175). Ao que tudo indica, não se verificam transições  $\text{Co(II)} \rightarrow \text{Co(III)}$  durante a formação dos complexos  $\text{CoL}_4(\text{IPG})\text{NO}_2$ , ilustrados na figura 42c (177).

No item III.B. do capítulo III, de acordo com a teoria da dupla camada elétrica, pode-se relacionar a densidade de carga na superfície de um sólido com o potencial superficial que, por sua vez, determina os valores de potencial fora da superfície. A densidade de carga na superfície, no caso da  $(\text{SiO}_2)_n$ , é a consequência da existência de cargas originadas através de ionização, quando em contato com soluções aquosas. É óbvio que o total de carga a ser acomodado na  $(\text{SiO}_2)_n$  depende fortemente da natureza da superfície, ou seja, conforme a quantidade de grupos que possam se ionizar. Explicando melhor: pelo fato da superfície estar completamente hidroxilada, a magnitude da densidade de carga superficial está em conexão com o número de grupos  $-\text{OH}$  presentes (178).

Uma vez que alguns grupos são removidos através de reações com alcóxissilanos, novas observações deverão ser feitas com relação ao fenômeno da dupla camada elétrica. Adicionam-se, ainda, outros efeitos eletrostáticos oriundos das unidades pendentes. Nesse caso, em relação ao material de partida  $((\text{SiO}_2)_n)$ , a dupla camada elétrica encontra-se perturbada em soluções aquosas e em outros solventes. Faz-se necessário, então, o estabelecimento de uma lei corrigida, que calcule o potencial em função da distância à superfície de materiais funcionalizados. É conveniente lembrar que, nesta parte da discussão, estão sendo consideradas

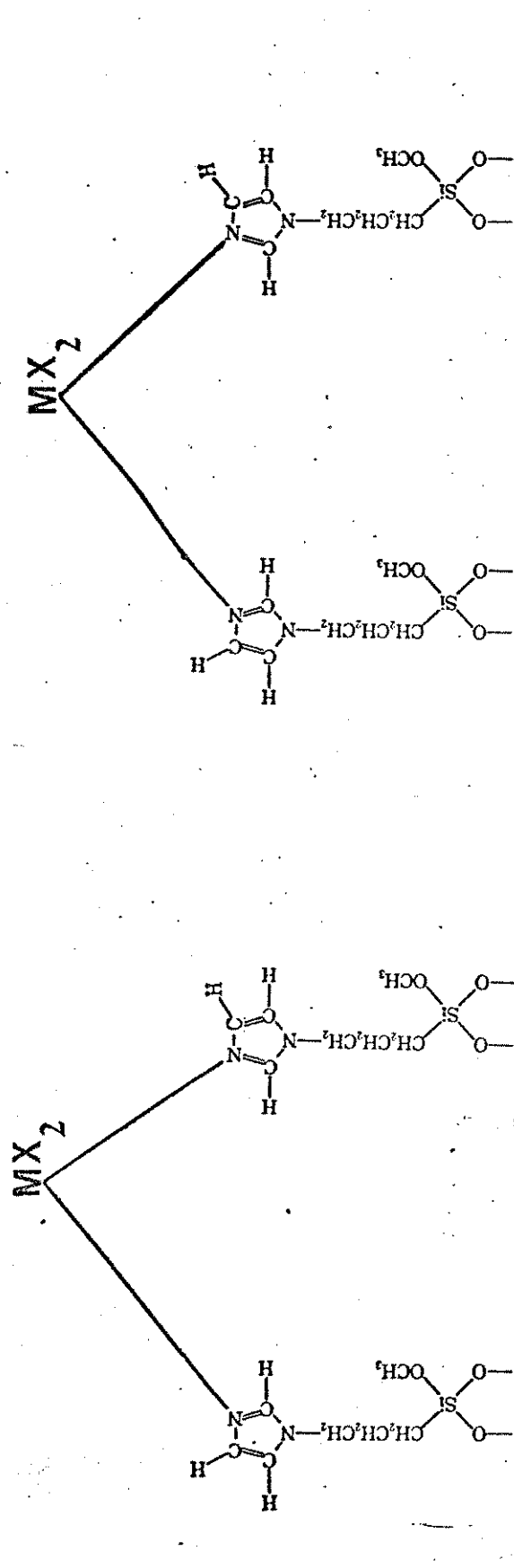


Figura 40 - Complexos suportados -  $CoX_2$  (IPG) - pontes ancoradas com duas ligações.

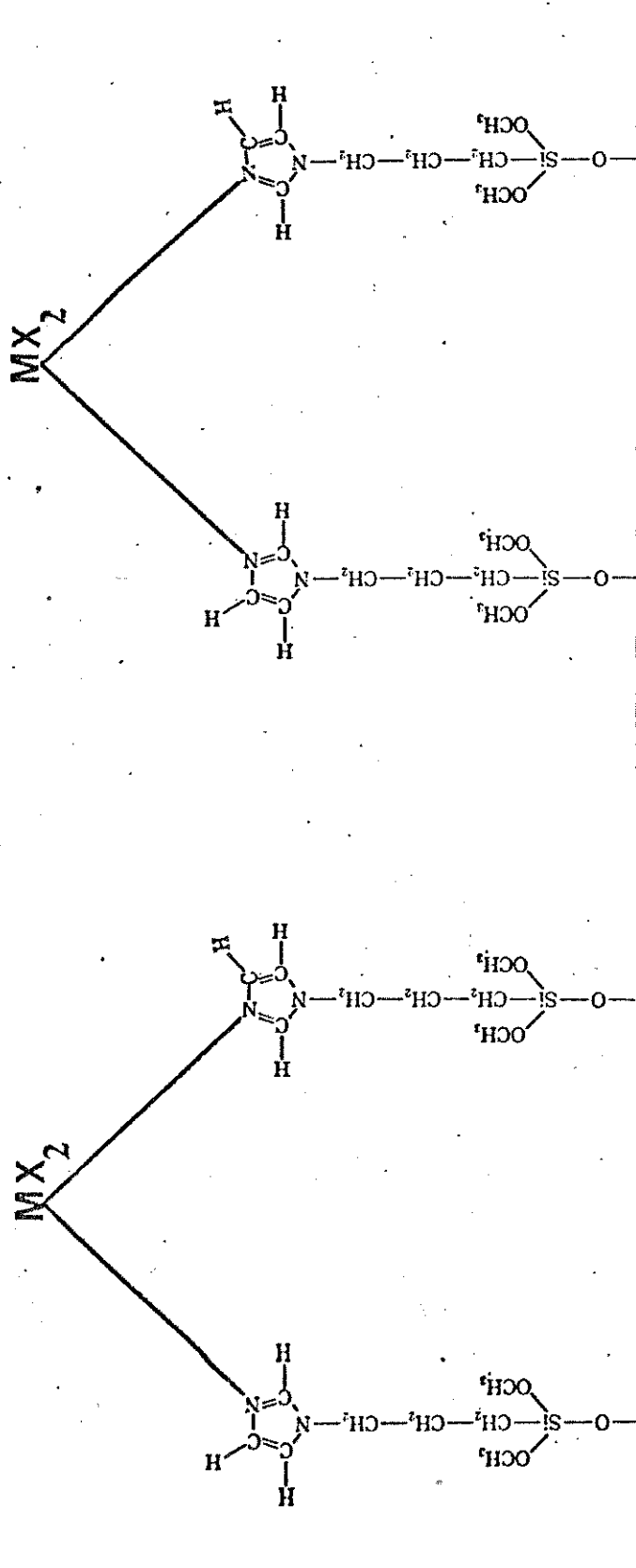


Figura 41 - Complexos suportados -  $CoX_2$  (IPG) - pontes ancoradas com uma ligação.

Me = Metoxi

108



H



O



N



C



Si

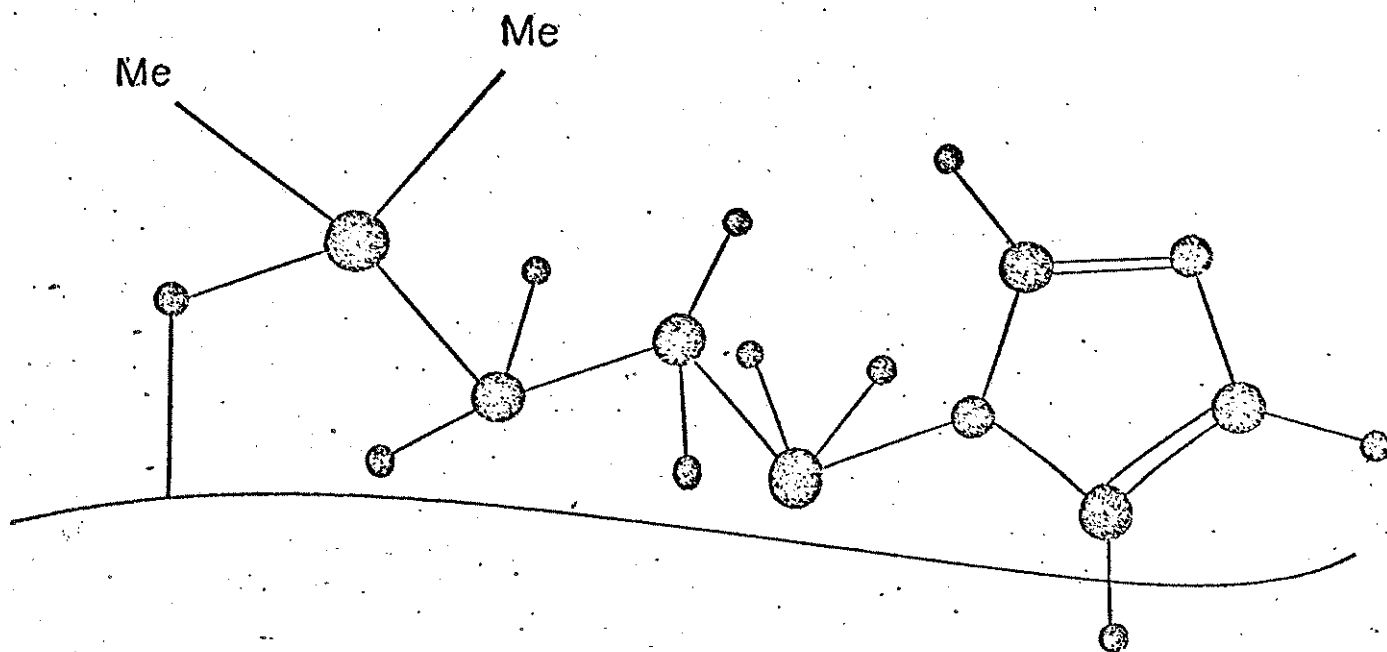


Figura 43a - Unidade pendente deitada na superfície.

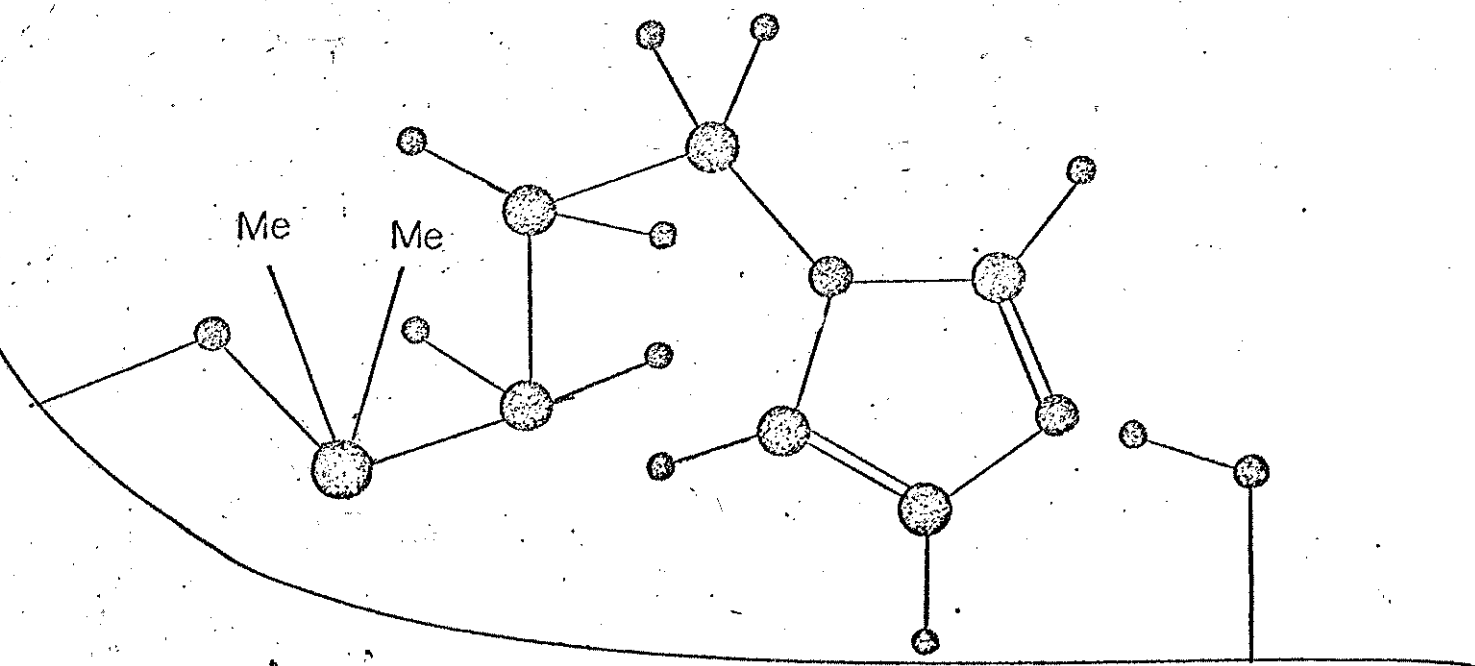


Figura 43b - Formação de "ponte de hidrogênio".



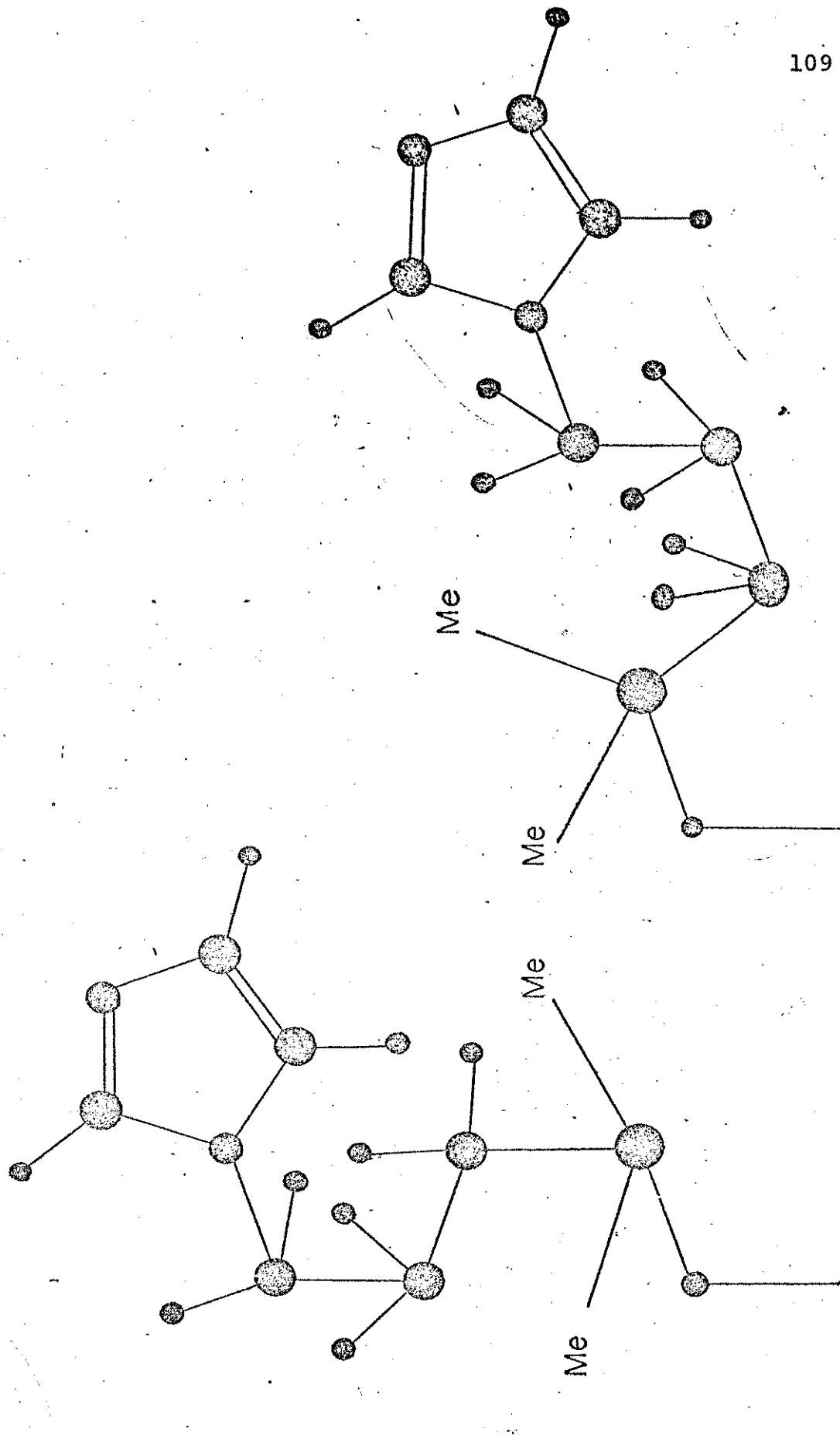


Figura 44 - Configurações, também possíveis, das unidades pendentes.

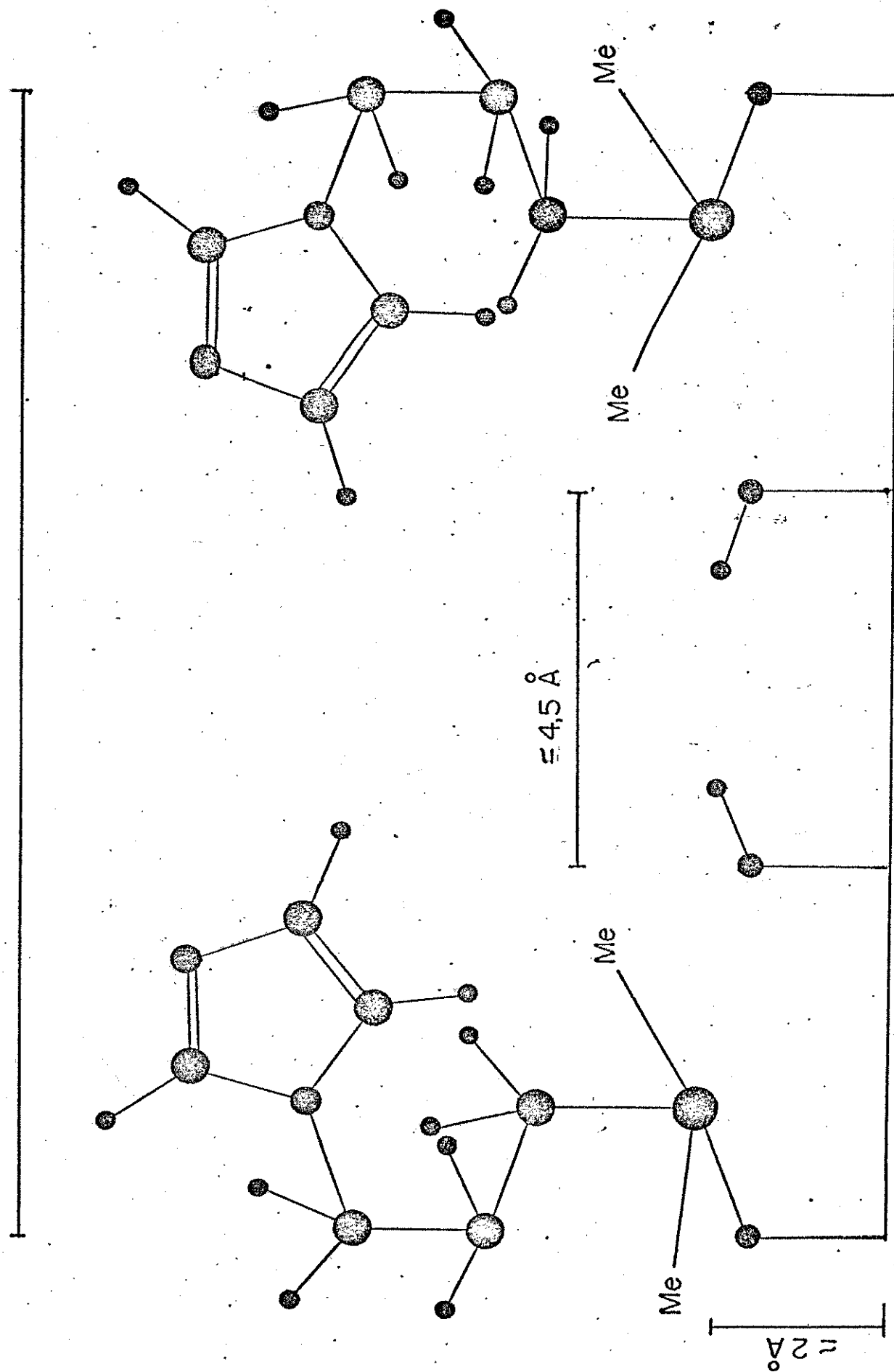


Figura 45 - Distância média entre as unidades pendentes e os grupos silanol.

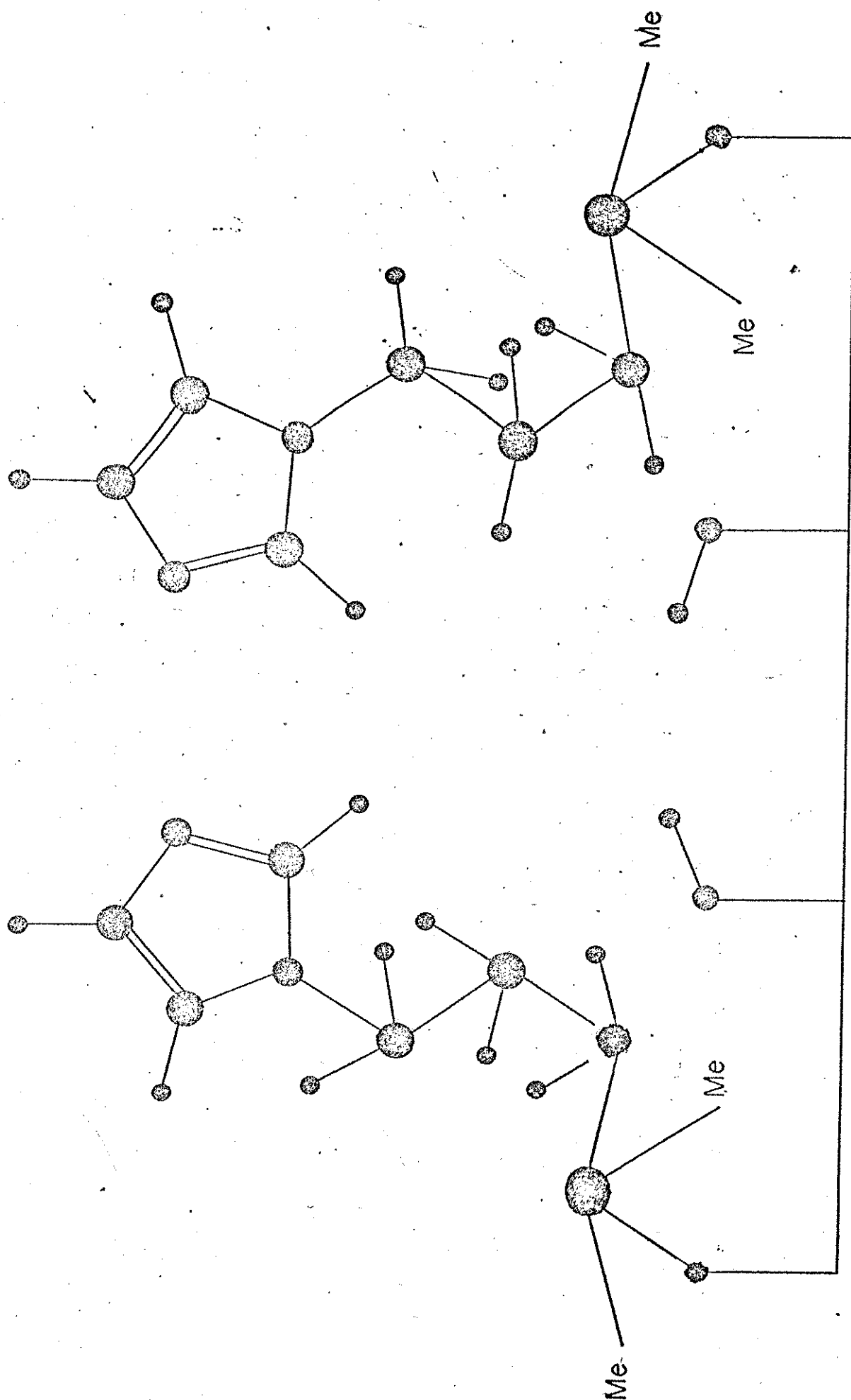
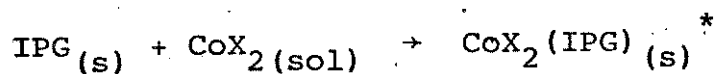


Figura 46 - Simulação das configurações das unidades pendentes antes da coordenação.

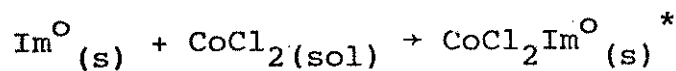
tes em orientações diferentes, simulando uma prévia formação do complexo na superfície.

Com relação à calorimetria, os calores de imersão do IPG em acetona e álcool, são, respectivamente,  $-13,7 \pm 0,2 \text{ J.g}^{-1}$  e  $-20,5 \pm 0,7 \text{ J.g}^{-1}$ . Considerando a reação



onde  $\text{X} = \text{Cl}^-$  e  $\text{SCN}^-$ , as quebras de ampola forneceram os seguintes resultados: para cloreto,  $-16,2 \pm 1,4 \text{ J.g}^{-1}$  e, para tiocianato,  $-1,3 \pm 0,1 \text{ J.g}^{-1}$ , sendo utilizada acetona como solvente.

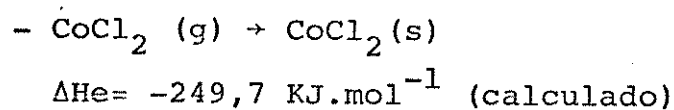
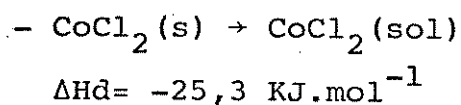
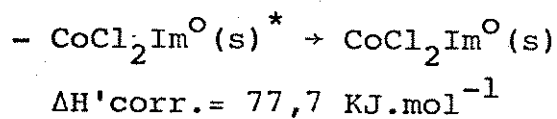
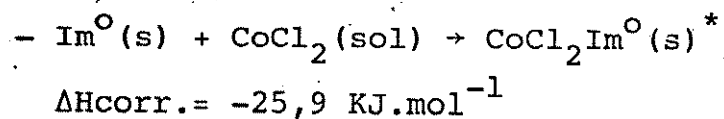
Para achar o resultado em  $\text{J.mol}^{-1}$ , é necessário desconsiderar a presença do suporte. O calor da reação entre o IPG e o  $\text{CoX}_2$ , em solução de acetona, precisa ser descontado do calor de imersão, que, no caso, é o valor já citado, de  $-13,7 \pm 0,2 \text{ J.g}^{-1}$ . Temos então,  $\Delta H_{\text{corr}} = \Delta H_b - \Delta H_a = -16,2 + 13,7 = -2,5 \pm 1,6 \text{ J.g}^{-1}$ . Após todos os experimentos calorimétricos, foram efetuados análises do sobrenadante, cujo valor de  $n_f = 0,96366 \times 10^{-4} \text{ moles.g}^{-1}$ . As grandezas  $\Delta H_b$  e  $n_f$  são valores médios encontrados numa série de cinco quebras de ampola. Dividindo o valor  $\Delta H_{\text{corr}}$  por  $n_f$ , temos o  $\Delta H_{\text{corr}} = -25,9 \text{ KJ.mol}^{-1}$ . Após negligenciar os efeitos térmicos provenientes do suporte, a equação passa a ser escrita da seguinte maneira:



Desse modo, entende-se que a reação ocorre com os grupos imidazólicos ancorados, representados por  $\text{Im}^{\text{O}}$ . O asterisco indica que o material sólido obtido está solvatado. Para o tiocianato, o procedimento foi o mesmo, porém somente duas quebras de ampola foram efetuadas, resultando num valor de

Tabela 9

ENTALPIAS CORRIGIDAS PARA APLICAÇÃO DA LEI DE HESS



Observação: desvios não calculados.

### CONCLUSÃO

No presente trabalho, foram estabelecidas relações quantitativas descrevendo as propriedades de adsorção do IPG. Ficou evidente que o tratamento da superfície da sílica gel permite obter um sólido mais seletivo, bem diferente do material de partida. Mesmo assim, continua válido o modelo de Langmuir.

Uma vez que existem grupos complexantes ancorados na superfície, a adsorção de Co(II) pode ser explicada em termos de formação de complexos, pois as unidades pendentes, grupos 3-propilimidazol, mantêm disponíveis os pares eletrônicos para a coordenação. Através dos resultados espectrais, o ambiente do Co(II) nos complexos  $\text{CoX}_2$  (IPG) é tetraédrico, enquanto que nos complexos Co(salen) (IPG), Co(saloph) (IPG), planos.

Neste ponto, é importante lembrar que, no caso dos complexos  $\text{CoX}_2$  (IPG), houve, propriamente, uma formação de complexos, pois foram favorecidas novas estruturas, graças a influência do suporte. No caso de Co(salen) e Co(saloph), é preferível dizer que se trata de imobilização, apenas por uma questão de descrever melhor o que ocorre na superfície.

A natureza heterogênea da superfície influencia tanto a formação de ligações  $\sigma\text{-Si-C}\equiv$ , quanto o espaçamento e orientação dos grupos ancorados. É sempre conveniente, então, que, após a funcionalização da sílica gel, sejam obtidos resultados de análise elementar e B.E.T., suficientes para o estudo desses aspectos.

Em suma, os resultados experimentais permitiram in formações mais detalhadas sobre essas superfícies, importantes para a cromatografia e para a catálise, no que se refere à reatividade e formação de complexos suportados.

BIBLIOGRAFIA

1. E.Grushka and E.J.Kikta, Jr., Anal.Chem., 49, 1004A(1977).
2. F.R.Hartley and P.N.Vezey, Adv. Organometal.Chem., 65, 16 (1961).
3. I. Halász and I.Sebéstian, Angew.Chem.Int.Ed., 8, 453(1969).
4. E.W.Abel, F.W.Pollard, P.C. Uden and G.D.Nickless, J. Cromatogr., 22, 23(1966).
5. Mitchell, T.O., Dissertação de Doutorado, Northwestern University, 1971.
6. R.L. Burwell, Jr., Chemtech, 370(1974).
7. D.D. Whitehurst - correspondência internacional.
8. O.Leal, D.L.Anderson, R.G.Bowman, F.Basolo and R.L.Burwell, Jr., J.Am.Chem.Soc., 97, 5125(1975).
9. F.Basolo, B.M.Hoffman and J.A.Ibers, Acc.Chem.Res., 8, 384 (1975).
10. J.G.P. Espínola, Y.Gushikem e C.Airolói, Supl.Cienc.Cult., 33ª Reunião Anual da SBPC, Salvador (BA), 1981, p.360.
11. Y.Gushikem, C.U.Davanzo e I.V.P.Yoshida, Supl.Cienc.Cult., 33ª Reunião Anual da SBPC, Salvador(BA), 1981, p.361.
12. Y.Gushikem e M.A.A.da Silva, Resumos do 4º Encontro Regional de Química, São Carlos (SP), 1982, p.54.
13. Y.Gushikem, C.Airolói e J.G.P.Espínola, Resumos dos 4º Encontro Regional de Química, São Carlos (SP), 1982, p.53.
14. Y.Gushikem e M.A.A.da Silva, Supl.Cienc.Cult., 34ª Reunião Anual da SBPC, Campinas(SP), 1982, p.412
15. M.A.A.da Silva e Y.Gushikem, Resumos do 5º Encontro Regional de Química, Araraquara(SP), 1983, p.34.



16. J.C.Moreira e Y.Gushikem, Resumos do 5º Encontro Regional de Química, Araraquara(SP), 1983, p.54.
17. J.C;Moreira e Y.Gushikem, Supl.Cienc.Cult., 35ª Reunião Anual da SBPC, Belém(PA), 1983, p.379.
18. D.Dollimore and G.R.Heal, Trans.Faraday Soc., 59, 2386(1963).
19. D.Dollimore and T.Shingles, J.Colloid.Interface Sci., 29, 601(1969).
20. D.Dollimore and T.Shingles, J.Appl.Chem., 19, 218(1969).
21. D. Dollimore and T.Shingles, J.Chem.Soc.A, 872(1971).
22. F.E.Bartell and Y.Fu, J.Phys.Chem., 33, 676(1929).
23. H.P.Boehm, Angew.Chem.Int.Ed., 5, 533(1966).
24. K.Unger, Angew.Chem.Int.Ed., 11, 267(1972).
25. R.Ciôla, "Fundamentos da Catálise", EDUSP, São Paulo, 1ª Ed., 1981, p.73.
26. E.G.Roshow, "Comprehensive Inorganic Chemistry", Pergamon Press, New York, 1st.Ed., 1973, vol.1, p.1413.
27. J.J.Fripiat, M.C.Gastuche and R.Brichard, J.Phys.Chem., 66, 805(1962).
28. J.J.Fripiat and J.Uytterhoeven, J.Phys.Chem., 66, 800(1962).
29. J.H. de Boer, Adv. in Catal., Academic Press, New York, 1957, p.131.
30. D.Dollimore, Thermochim.Acta, 50, 123(1981).
31. R.K.Gilpin and M.K.Burke, Anal.Chem., 45, 1383(1973).
32. L.R.Snyder and J.W.Ward, J.Phys.Chem., 70, 3941(1966).
33. J.B.Peri and A.L.Hensley, Jr., J.Phys.Chem., 72, 2926(1968).
34. R.P.W. Scott and S.Traiman, J.Chromatogr., 196, 193(1980).
35. R.K.Iler, J.Chromatogr., 209, 341(1981).
36. W.K.Lowen and E.C.Brose, J.Phys.Chem., 65, 16(1961).

37. K.K.Unger, N.Becker and P.Roumeliots, *J.Chromatogr.*, 125, 115(1976).
38. B.Arkles, *Chemtech*, 766(1977).
39. I.Sebéstian and I.Halász, *Adv. in Chromatogr.*, M.Dekker, New York, 1976, vol.14, p.75.
40. D.C.Locke, J.T.Schmermund and B.Banner, *Anal. Chem.*, 44, 90(1972).
41. M.Bartholin, C.H. Graillat, A.Guyot, G.Coudurier, J.Bandiera and C.Naccache, *J.Mol.Cat.*, 3, 17(1977/78).
42. L.H.Wommer, E.W.Pietrusza and E.W.Whitmore, *J.Am.Chem.Soc.*, 69, 188(1947).
43. R.A. Benkeser, *Acc.Chem.Res.*, 4, 94(1971).
44. M.Capka and J.Hetflejs, *J.Coll.Czech.Chem.Comm.*, 39, 154(1974).
45. K.G.Allum, R.D.Hanckok, I.V.Howell, S.Mckenzie, R.G.Pitkethly and P.J.Robinson, *J.Organometal.Chem.*, 87, 203(1975).
46. K.Tanaka, S.Shinoda and N.Takai, *Bull.Chem.Soc.Japan*, 53, 1242(1980).
47. D.E.Leyden and G.H.Luttrell, *Anal.Chem.*, 47, 1612(1975).
48. D.E.Leyden, M.L.Steele and B.B.Jablonski, *Anal.Chim.Acta.*, 100, 545(1977).
49. L.W.Burggraf, D.S.Kendall, D.E.Leyden and F.J.Pern, *Anal. Chim.Acta.*, 129, 19(1981).
50. V.V.Skopenko, T.P.Lishko, T.A.Sukhan, A.K.Trofimchuk and V.V. Trachevskii, *Russ. J.Inorg.Chem.*, 26, 1331(1981).
51. S.I.Woo and C.G.Hill, Jr., *J.Mol.Catl.*, 15, 309(1982).
52. D.C.Bailey and S.H.Langer, *Chem.Rev.*, 81, 109(1982).
53. D.D.Whitehurst, *Chemtech*, 44(1980).

54. O.E.Brunst, I.Sebéstian and I.Halász, J.Chromatogr., 83, 15(1973).
55. G.P.Royer, Chemtech, 695(1974)
56. K.Karch, I.Sebéstian and I.Halász, J.Chromatogr., 122, 3(1976).
57. T.O.Mitchell and D.D.Whitehurst, U.S.Patent 3.980.583(1976)
58. R.Ciola, "Fundamentos da Catálise", EDUSP, São Paulo, 1ª Ed., 1981, p.16.
59. G.C.Bond, "Principles of Catalysis", The Chemical Society, London, 2nd.Ed., 1972,p.47.
60. G.W.Parshall, J.Mol.Catal., 4, 243(1978).
61. P.R.Rony and J.F.Roth, J.Mol.Catal., 1, 13(1975).
62. M.Capka, Kinetics and Catalysis, 23, 241(1982).
63. R.H.Grubbs and L.C.Kroll, J.Am.Chem.Soc., 93, 3062(1971)
64. L.P.Collman, L.S.Hegedus, M.P.Cooke, J.R.Norton, G.Dolcetti and D.N.Marquardt, J.Am.Chem.Soc., 94, 1789(1972).
65. R.N.Haszeldine, R.V.Parish and D.J.Parry, J.Chem.Soc.A, 684(1969).
66. M.Capka, P.Svoboda, M.Cerhy and J.Hetflejs, Tetrahedron Letters, 4878(1971).
67. M.Capka, P.Svoboda, M.Kraus and J.Chem.Ind., 650(1972).
68. J.R.Candlin and H.Thomas, Adv.Chem.Ser., 132, 212(1974).
69. W.R.Vieth and K.Venkatasubramarian, Chemtech, 47(1974).
70. C.J.Suckling, Chem.Soc.Rev., 6, 215(1977).
71. G.J.Leigh and C.J.Picket, J.Chem.Soc.Dalton Trans., 1797(1977)
72. A.K.Rastogi, Chemtech, 353(1975).
73. R.L.Burwell, Jr., R.G.Pearson, G.L.Haller, P.B.Tjok and S.P.Chock, Inorg.Chem., 4, 1123(1965).

74. P.Tundo, P.Venturello and E.Angeletti, J.Am.Chem.Soc., 104, 6547(1982).
75. D.E.Leyden, G.H.Luttrell, W.K.Nonidez and D.B.Werho, Anal. Chem., 48, 67(1976).
76. R.L.Burwell, Jr. and O.Leal, J.C.S.Chem.Comm., 342(1974).
77. P.Tundo, P.Venturello and E.Angeletti, J.Am.Chem.Soc., 104, 6551(1982).
78. S.Brunauer, P.H.Emmett and E.Teller, J.Am.Chem.Soc., 60, 309(1938).
79. R.Ciola, "Fundamentos da Catálise", EDUSP, São Paulo, 1ª Ed., 1981, p.75.
80. W.B.Innes, Anal.Chem., 23, 759(1951).
81. R.Ciola, "Fundamentos da Catálise", EDUSP, São Paulo, 1ª Ed., 1981, p.85.
82. R.Ciola, "Fundamentos da Catálise", EDUSP, São Paulo, 1ª Ed., 1981, p.87.
83. A.W.Adamson, "Physical Chemistry of Surfaces", John Wiley & Sons, New York, 3rd.Ed., 1976, p.529.
84. R.W.Cranston and F.A.Inkley, Adv. in Catal., Academic Press, New York, 1957, p.143.
85. D.W.Sindorf and G.E.Maciel, J.Am.Chem.Soc., 105, 3767(1983).
86. L.T.Mimms, M.A.Mcknight and R.W.Murray, Anal.Chim.Acta, 89, 355(1977).
87. D.M.Hercules, L.E.Cox, S.Onisick, G.D.Nichols and J.C.Carver, Anal.Chem., 45, 1973(1973).
88. R.J. Sundberg and R.B.Martin, Chem.Rev., 74, 471(1974).
89. W.J.Eilbeck, F.Holmes and A.E.Underhill, J.Chem.Soc.A, 757(1967).
90. W.J.Davis and J.Smith, J.Chem.Soc.A, 317(1971).

91. C.E.Taylor and A.E.Underhill, J.Chem.Soc.A, 368(1969).
92. B.C.Cornilsen and K.Nakamoto, J.Inorg.Nucl.Chem., 36, 2467(1974).
93. D.Nicholls, "Comprehensive Inorganic Chemistry", Pergamon Press, New York, 1st.Ed., 1973, vol.3, p.1082.
94. N.S.Gill, R.S.Nyholm, G.A.Barclay, T.I.Christie and P.J. Pauling, J.Inorg.Nucl.Chem., 18, 88(1961).
95. A.B.P.Lever, Inorg.Chem., 4, 1042(1965).
96. F.A.Cotton and R.H.Soderberg, J.Am.Chem.Soc., 85, 2402(1963).
97. P.Pfeiffer, E.Breith, E.Lubbe and T.Tsumaki, Ann.Chem. Liebigs, 503, 84(1933)
98. T.Tsumaki, Bull.Chem.Soc.Japan, 13, 252(1938).
99. L.H.Vogt, Jr., H.M.Faigenbaum and S.E. Wiberley, Chem.Rev., 63, 269(1963).
100. C.J.Rix, J.Chem.Educ., 59, 389(1982).
101. N.M.Senozan and R.L.Hunt, J.Chem.Educ., 59, 173(1982).
102. M.Calvin, R.H.Bailes and W.K.Wilmarth, J.Am.Chem.Soc., 68, 2254(1946).
103. H.Diehl and C.C.Hach, Inorg.Synth., 3, 196(1950).
104. W.K.Wilmarth, S.Aranoff and M.Calvin, J.Am.Chem.Soc., 68, 2263(1946).
105. P.C.Hewlett and L.F.Larkworthy, J.Chem.Soc., 882(1965).
106. C.H.Barkelaw and M.Calvin, J.Am.Chem.Soc., 68, 2257(1946).
107. E.W.Hughes, W.K.Wilmarth and M.Calvin, J.Am.Chem.Soc., 68, 2273(1946).
108. M.Calvin and C.H.Barkelaw, J.Am.Chem.Soc., 68, 2267(1946).
109. A.E.Earnshaw, P.C.Hewlett and L.F.Larkworthy, J.Chem.Soc., 4718(1965).

110. S.G.Clarkson and F.Basolo, Inorg.Chem., 12, 1528(1973).
111. B.S.Tovrog, S.E.Diamond, F.Mares and A.Szalkiewicz, J.Am. Chem.Soc., 103, 3522(1981).
112. B.S.Tovrog, S.E.Diamond and F.Mares, J.Am.Chem.Soc., 101, 270(1979).
113. B.S.Tovrog, F.Mares and S.E.Diamond, J.Am.Chem.Soc., 102, 6616(1980).
114. I.Langmuir, J.Am.Chem.Soc., 40, 1361(1918).
115. W.J.Moore, "Físico-Química", Edgard Blücher, São Paulo, 1972, p.452.
116. A.W.Adamson, "Physical Chemistry of Surfaces", John Wiley & Sons, New York, 3rd.Ed., 1976, p.552.
117. A.W.Adamson, "Physical Chemistry of Surfaces", John Wiley & Sons, New York, 3rd.Ed., 1976, p.554.
118. B.L.Dunicz, J.Chem.Educ., 38, 357(1961).
119. P.C.Hiemenz, "Principles of Colloid and Surface Chemistry", Marcel Dekker Inc., New York, 2nd.Ed., 1977, p.288.
120. A.W.Adamson, "Physical Chemistry of Surfaces", John Wiley & Sons, New York, 3rd.Ed., 1976, p.387.
121. D.J.Shaw, "Introdução à Química dos Colóides de Superfícies", Edgard Blücher Ltda., São Paulo, 1ª Ed., 1975, p.102.
122. J.W.Ryan, G.K.Menzie e J.L.Speier, J.Am.Chem.Soc., 82, 3601(1960).
123. J.S.Fritz and J.N.King, Anal.Chem., 48, 570(1976).
124. W.A.Awe and C.R.Hastings, J.Chromatogr., 42, 319(1969).
125. G.Brauer, "Handbook of Preparative Inorganic Chemistry", Academic Press, New York, 2nd.Ed., 1963, p.1037.
126. K.Hofman, "Imidazole and its derivatives", Interscience Publishers, New York, 1953, Part I, p.49.

127. K.G. Everett, J.Chem.Educ., 59, 802(1983).
128. G.Brauer, "Handbook of Preparative Inorganic Chemistry", Academic Press, New York, 2nd Ed., 1963, p.485.
129. D.P.Shoemaker and C.W.Garland, "Experiments in Physical Chemistry", McGraw Hill, Tokyo, 2nd.Ed., 1967, p.258.
130. "Métodos complexométricos de valoración con Titriplex", Merck, Darmstadt, 3ª Ed., p.32.
131. W.L.Jolly, "The Synthesis and Characterization of Inorganic Compounds", Prentice-Hall, Englewood Cliffs, 1970, p.136.
132. R.A.Jorge, Tese de Mestrado, Campinas(1976).
133. P.L.O.Volpe, Tese de Doutorado, Campinas(1978).
134. G.W.Castellan, "Físico-Química", Ao livro técnico, Rio de Janeiro, 1ª Ed., 1972, vol 1, p.148.
135. I.Barin and O.Knocke, "Thermochemical Properties of Inorganic Substances", Springer-Verlag, Berlin, 1973.
136. Reativos Merck, "Cromatoplasmas" - com base bibliográfica no J.Cromatog. - 1968 em diante.
137. M.M.Dubinin, J.Colloid Interface Sci., 23, 487(1967).
138. M.M.Dubinin, Advan.Colloid.Interface Sci, 2, 217(1968).
139. C.C.Ballard, E.G.Broge, R.K.Iler, D.S.St.John and J.R. McWhorter, J.Phys.Chem., 65, 20(1961).
140. J.B.Sorell and R.Rown, Jr., Anal.Chem., 42, 1712(1970).
141. S.Kitahara, Bull.Chem.Soc.Japan, 49, 3389(1976).
142. S.Kondo, H.Fujiwara, E.Okazaki and T.Chii, J.Colloid Interface Science, 75, 328(1980).
143. S.Kitahara, K.Takada, T.Sakata and H.Muraishi, J.Colloid Interface Sci., 84, 519(1981).
144. A.W.Adamson, Physical Chemistry of Surfaces", John Wiley & Sons, New York, 3rd.Ed., 1976, p.389.

145. R.Sinta and J.Smid, J.Am.Chem.Soc., 103, 6962(1981).
146. Yu.V.Kazakevich and Yu.A.El'tekov, Russian J.Phys.Chem., 54, 82(1980).
147. D.H.Everett, Trans.Far.Soc., 60, 1803(1964).
148. D.H.Everett, Trans.Far.Soc., 61, 2478(1965).
149. J.C.Moreira - Tese de Doutorado em andamento - IQ - UNICAMP - Campinas.
150. J.Reedijk, Recueil,88, 1451(1969).
151. J.Reedijk, J.Inorg.Nucl.Chem., 33, 179(1981).
152. J.Reedijk, Recueil,90, 1249(1971).
153. J.Reedijk, Recueil,91, 507(1972).
154. J.Reedijk, Recueil,91, 1373(1972).
155. B.Lenarcik and J.Glowacki, Sep.Sci.Tech., 14, 721(1979).
156. B.Rebenstorf, Acta.Chem.Scand.A, 31, 208(1977).
157. P.W.Schindler, B.Fürst, R.Dick and P.U.Wolf, J.Colloid Interface., 55, 469 (1976).
158. D.Nicholls, "Comprehensive Inorganic Chemistry", Pergamon Press, New York, 1st,Ed., 1973, vol.3, p.1091.
159. F.A.Cotton, D.M.L. Goodgame and M.Goodgame, J.Am.Chem.Soc., 83, 4690(1961).
160. F.A.Cotton and G.Wilkinson, "Advanced Inorganic Chemistry", Interscience, New York, 3rd.Ed., 1976, p.881.
161. H.A.Weakliem, J.Chem.Phys., 36, 2117(1962).
162. J.H.Anderson, Jr., J.Catal., 28, 76(1973).
163. F.A.Cotton and G.Wilkinson, "Advanced Inorganic Chemistry", Interscience, New York, 3rd.Ed., 1976, p.634.
164. R.A.Bailey, S.L.Kozak, T.W.Michelsen and W.N.Mills, Coord. Chem.Rev., 6, 407(1971).



165. K.Nakamoto, "Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", Wiley, 2nd.Ed., 1969, ps.171 e 222.
166. C.Perchard et A.Novak, J.Chim.Phys., 65, 1964(1968).
167. P.G.Douglas, R.D.Feltham and H.G.Metzger, J.Am.Chem.Soc., 93, 84(1971).
168. K.Nakamoto, "Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", Wiley, 2nd.Ed., 1969, p.160.
169. L.J.Boucher and J.J.Katz, J.Am.Chem.Soc., 89, 1340(1967).
170. F.A.Cotton and G.Wilkinson, "Advanced Inorganic Chemistry", Interscience, New York, 3rd.Ed., 1976, p.716.
171. R.H.Grubbs, Chemtech, 512(1977).
172. P.B.Barraclough and P.G.Hall, J.Chem.Soc. Faraday Trans., 74, 1360(1978).
173. M.L.Hair and W.Hertl, J.Phys.Chem., 73, 4269(1962).
174. A.L.Crumbliss and F.Basolo, J.Am.Chem.Soc., 92, 55(1970).
175. B.M.Hoffman, D.L.Diemante and F.Basolo, J.Am.Chem.Soc., 92, 61(1970).
176. F.A.Cotton and G.Wilkinson, "Advanced Inorganic Chemistry", Interscience, 3rd.Ed., 1976, p.887.
177. M.Tamaki, I.Masuda and K.Shinra, Bull.Chem.Soc.Japan, 45, 171(1972).
178. J.Lyklema, Croat.Chem.Acta, 43, 249 (1971).
179. J.A.Davis, R.O.James and J.O.Leckie, J.Colloid Interface Sci., 63, 481(1978).
180. J.A.Davis and J.O.Leckie, J.Colloid Interface Sci., 67, 90(1978).
181. S.Kittaka, T.Morimoto, J.Colloid Interface Sci, 55, 431(1976).
182. J.Jednačák and P.Pravidić J. Colloid Interface Sci, 49,16(1974).
183. A.W.Adamson "Physical Chemistry of Surfaces", John Wiley & Sons, New York, 3rd.Ed., 1976, p.208.