

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

*Este exemplar corresponde a redação
final da Tese defendida por Gunther A-
quiles Paz Zaldivar e Aprovado pela
Comissão Julgadora.*

Campinas, 20/7/87

Gunther

PROPRIEDADES DO 1,4 - DIAZABICICLO [2,2,2]

MONSTR. OCATNO
OCTANO IMOBILIZADO SOBRE SÍLICA

Tese de Mestrado

GUNTHER AQUILES PAZ ZALDIVAR

Orientador: Yoshitaka Gushikem

Campinas

1987

UNICAMP

BIBLIOTECA CENTRAL

A mi abuelita Marcela,
a mi madre Alicia,
a mi tía Claudina
y a todos mis hermanos;
porque me debo a ellos.

A Maria de Fátima, por su
apoyo, amistad, convivencia
fraterna e incentivo constante.

Prof. Dr. Yoshitaka Gushikem:

Por su Simplicidad y Honestidad Científica,
por su Trato Afable y Ponderado,
por su Paciencia, Comprensión Humana y Académica,
por su Amistad, y Sólida y Firme Orientación,
Reciba Usted, mi más Sentido e Imperecedero Muito Obrigado.

À Diretoria do Instituto de Química da Universidade Estadual de
Campinas Pelas Facilidades Concedidas,

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
(CNPq) e à Coordenação do Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Su-
perior (CAPES), Pelas Bolsas de Estudo Concedidas,

À Universidade Nacional Autónoma de Honduras (UNAH) Pelo Tempo e
Bolsa de Estudo Concedida,

A Todos os Professores, Colegas e Funcionários do Instituto de
Química, que de uma Maneira ou de Outra Contribuíram para a Rea-
lização Deste Trabalho,

Aos Colegas Edesio, Margarita, Elza, Edegar, Geraldo, Betty, Wa-
nia, Luiz Carlos, Severino, Afonso, Creusa, Moreira e Gouveia Pe-
la Amistosa, Simpática e Solidária Convivência Brasileira,

Aos Amigos Rodrigo (Conde de Potosí), Geovam, Luis, Roní, Clau-
dio e Diaz Pelas Palavras de Incentivo e Solidaridade,

A Neusa, Claudete e Sisa Pela Dedicada Ajuda Técnica e Amizade,

Aos Colegas Hondurenhos Hernán Reyes, Gonzalo Moreno, Francisco
Cáceres, Victor Campos, Elmer, Ardón e a todos os Amigos da Colo-
nia Miraflores, Pela Amizade Constante,

Meus Agradecimentos.

Es Dios el Átomo de las Cosas
o es el Átomo el Dios de las
Cosas?
Preguntaron al Científico Rodrigo.
Como buen Religioso Contestó: Solo
Se que Creo en los Dos sin Nunca Haberlos Visto.

Mientras Cualquiera de Nosotros no Descubra
o Invente Algo Útil para la Humanidad, no
Pasará de Ser un Pobre y Mortal Vertebrado
Inteligente, Repetidor Empedernido de lo que
Fué, Es y Será.

GAPAZALDI

RESUMO

A sílica funcionalizada com a molécula 1,4-Diazabicyclo [2,2,2] octano (DABCO), demonstram que pode ser utilizada tanto em processos de troca iônica ou em processos de adsorção. Estes últimos, ocorreram somente em meio etanólico desde que em uma mistura binária de etanol-água, devido a uma forte solvatação dos íons metálicos pela água, não houve formação da ligação do metal com o nitrogênio livre do grupo DABCO.

Os coeficientes de seletividade obtidos em meio etanólico, mostraram que a afinidade do material pelos íons metálicos seguem a ordem: $\text{Fe(III)} \sim \text{Cu(II)} > \text{Co(II)} > \text{Zn(II)} \sim \text{Cd(II)} > \text{Ni(II)}$.

As medidas de condutância específica e os experimentos realizados com colunas empacotadas com o material, mostraram que o mesmo pode ser utilizado para eliminação e preconcentração de traços de íons metálicos presentes no etanol.

Utilizando-se uma mistura binária de etanol-água, cuja fração molar seja menor que 0,45, podemos eluir seletivamente os íons de Co(II) , Ni(II) e Cd(II) dos demais íons retidos numa coluna.

SUMMARY

Silica modified with 1,4-diazabicyclo [2,2,2] octane (DABCO), has shown that it can be used in the exchange or adsorption process. The adsorption process is observed only in an ethanol solution since when a binary mixture of ethanol-water is used, the strong solvation of the metal ion by water avoids the chemical bond of metal to free nitrogen atom of DABCO.

The selectivity coefficients obtained from ethanol solution, have shown that the affinity of the metal by the organofunctionalized materials follow the sequence: $\text{Fe(III)} \sim \text{Cu(II)} > \text{Co(II)} > \text{Zn(II)} \sim \text{Cd(II)} > \text{Ni(II)}$.

Specific conductance and column experiments have shown that the material can be utilized to eliminate and for preconcentration of metal ions of an ethanol solution.

By using a binary mixture of ethanol-water, which water mole fraction was less than 0,45, it was possible to selectively elute Co(II) , Ni(II) and Cd(II) from the remaining ions adsorbed in a column.

INDICE

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	3
3. PARTE EXPERIMENTAL.....	5
3.1. Solventes e Reagentes Empregados e sua Purificação.....	5
3.2. Ativação da Sílica Gel.....	6
3.3. Síntese, Funcionalização e Caracterização da Sílica Gel..	6
3.3.1. Síntese do 3-Cloropropil-Sílica Gel.....	6
3.3.2. Síntese do Cloreto de DABCO Imobilizado(SiL^+Cl^-)...	7
3.3.3. Determinação do Grau de Funcionalização do SiL^+Cl^- ...	7
3.3.4. Espectros Vibracionais.....	8
3.3.5. Análise Elementar.....	8
3.4. Adsorção dos MCl_2 e FeCl_3 na Superfície do SiL^+Cl^- em So- lução de Etanol Anidro.....	9
3.5. Adsorção dos MCl_2 e FeCl_3 na Superfície do SiL^+Cl^- em So- lução de Etanol Anidro na Presença de Cloreto de Lítio...	9
3.6. Adsorção dos MCl_2 Sobre SiL^+Cl^- em uma Mistura Binária de Etanol-Agua.....	11
3.7. Determinação da Capacidade de Saturação do SiL^+Cl^- Medi- ante Medição da Condutancia das Soluções Alcoólicas de Cada Ion Metálico.....	12
3.8. Preconcentração dos MCl_2 e FeCl_3 na Coluna Empacotada com SiL^+Cl^-	13
3.9. Adsorção e Recuperação dos MCl_2 e FeCl_3 Após Eluição com uma Mistura Binária de Etanol-Agua.....	13
3.10. Análise Termogravimétrica (ATG).....	16

3.11. Espectros Eletrônicos.....	16
3.12. Regeneração do Sal de DABCO Imobilizado Sobre Sílica Gel.....	17
3.13. Análise Quantitativa dos MCl_2 e $FeCl_3$	17
3.13.1. $Fe(III)$	17
3.13.2. $Co(II)$	18
3.13.3. $Ni(II)$	18
3.13.4. $Cu(II)$	18
3.13.5. $Zn(II)$	18
3.13.6. $Cd(II)$	19
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	20
4.1. Características do DABCO Imobilizado Sobre Sílica Gel.....	20
4.2. Isotermas de Adsorção dos MCl_2 e $FeCl_3$ na Superfície do SiL^+Cl^- em Solução de Etanol Anidro.....	23
4.3. Isotermas de Adsorção dos MCl_2 e $FeCl_3$ na Superfície do SiL^+Cl^- em Solução de Etanol-Agua.....	43
4.4. Espectro Eletrônico.....	56
4.5. Preconcentração e Recuperação dos Ions Metálicos.....	57
5. CONCLUSÕES.....	59
6. REFERENCIAS.....	61

1.0. INTRODUÇÃO.

Desde há muito tempo, polímeros orgânicos contendo grupos funcionais vem sendo utilizados principalmente em análises inorgânicos (1).

Os polímeros inorgânicos, especialmente para fins analíticos tiveram o seu uso mais resrito; devido fundamentalmente à baixa seletividade e dificuldade na preparação de amostras de uma mesma substancia com propriedades reprodutivas (2,3).

O polímero inorgânico mais estudado para tais finalidades tem sido a sílica gel (4,5). Polímero éste, com uma estrutura constituída de unidades tetraédricas SiO_4 , distribuidas aleatoriamente e unidas por pontes de siloxano. O processo da sua formação é representado esquematicamente na figura abaixo (Fig.1). Vemos que, os grupos ativos são os silanois SiOH que pelo fato de serem pouco ácidos, com pK_a 9, são pouco reativos (6). Entretanto, estes mesmos grupos silanois podem ser utilizados para se imobilizar grupos organofuncionais mediante reações químicas (7-17).

Publicações mais recentes tem demonstrado que polímeros inorgânicos quimicamente modificados, além das finalidades analíticas (18-39) podem também utilizarse com objetivos tecnológicos como suporte de catalizadores homogeneos e para compostos de coordenação (40-69) síntese de peptideos (70), trocadores iônicos (71-77), imobilização de enzimas (78,79) e eletrodos (80-82).

Esta nova classe de materiais organofuncionalizados tem

apresentado inúmeras vantagens quando comparados com os polímeros orgânicos, i.e., 1)atingem rapidamente o equilíbrio, 2)o não inchamento em solventes de maneira geral, 3)possuem uma alta estabilidade térmica e mecânica, 4)resistencia a radiação. Além disso, a superfície específica e a porosidade não são alteradas significativamente pela organofuncionalização (1).

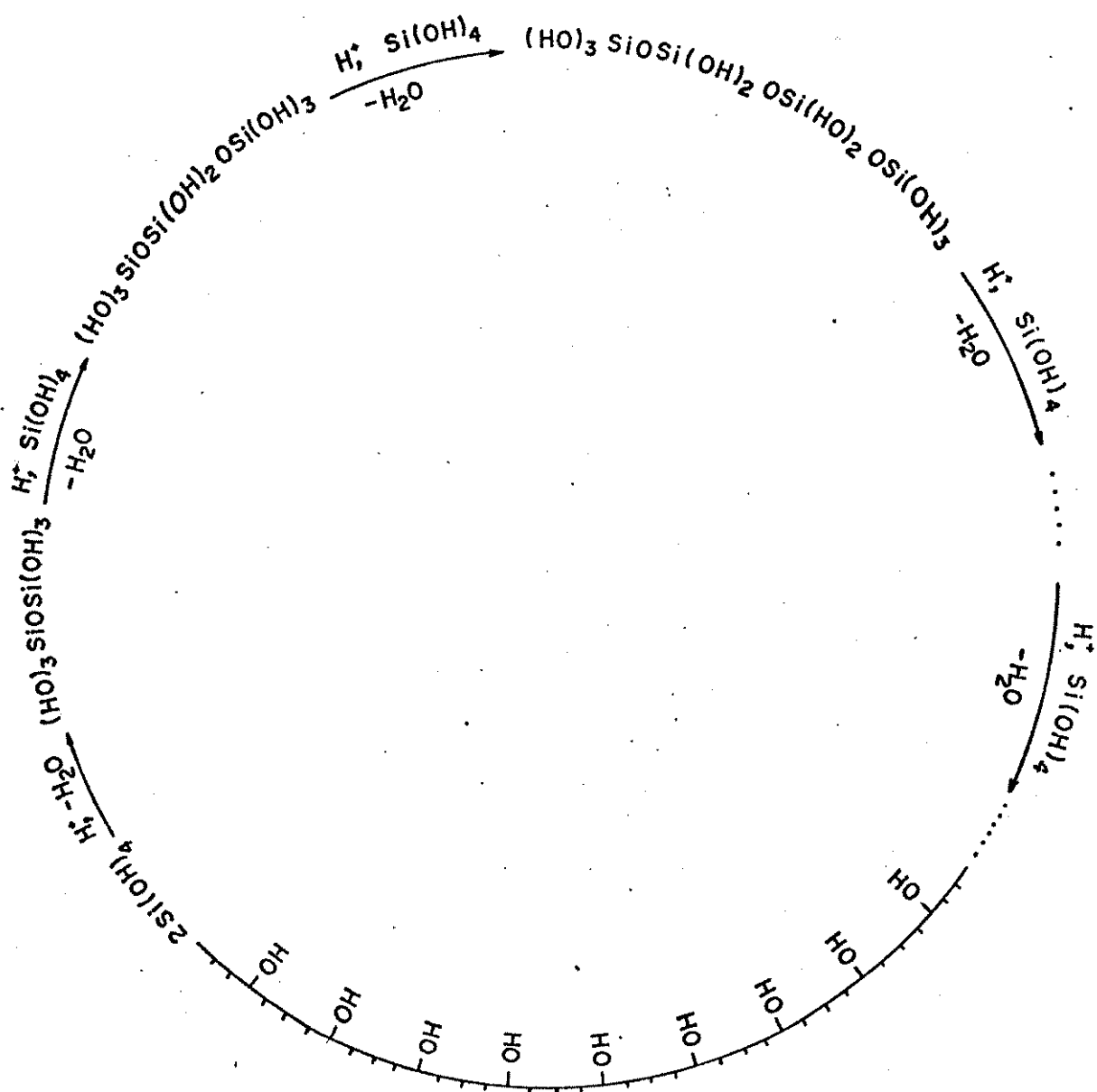


Fig. - 1 Etapas da formação do polímero Sílica Gel.

2.0. OBJETIVOS.

A química da sílica gel organofuncionalizada tem merecido um grande interesse em anos recentes, principalmente no que diz respeito as suas aplicações como adsorvente de ions metálicos em soluções não aquosas (28,30,48,49,50,58,59).

Devido à seletividade apresentada com relação a diversos ions, ela tem se mostrado extremamente conveniente no estudo de processos de adsorção, preconcentração e separação de metais, em catálise por transferencia de fase, como fase estacionaria em cromatografia e na imobilização de enzimas (18-39,78,79). No entanto, este material organofuncionalizado tem sido pouco estudado para fins de troca ionica (71-77,83,84). Os sais quaternarios de amina e o ion piridinio são os grupos organofuncionais mais empregados até agora para esta finalidade (83).

A utilização de outros grupos organofuncionais que pudessem atuar ao mesmo tempo como adsorventes de ions metálicos e trocadores ionicos ancorados na matriz da sílica gel, aparentemente não foram ainda tentadas. Estudar estes tipos de materiais faz parte de nosso interesse, porque nada se conhece a respeito das suas propriedades e nem tampouco das suas eventuais utilizações dentro da área de tecnologia química.

Este trabalho tem como objetivo a preparação e o estudo das propriedades de adsorção da sílica gel modificada com 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octano (DABCO). Este composto forma sais quaternários tais como $R-\overset{+}{N}(CH_2CH_2)_3Cl^-$ (R = grupo alquila) (85-90),

que pelo fato de possuírem ainda um nitrogênio livre, tem a habilidade de se coordenarem com metais de transição em meio não aquoso. Uma vez ancorados na sílica gel poderiam tornar-se muito interessantes por suas possíveis aplicações como adsorvedor de ions formando complexos do tipo $SiL^+MCl_3^-(L = -(CH_2)_3N(CH_2CH_2)_3NCl)$.

Como a formação destes complexos em meio etanólico, depende da quantidade de água presente no etanol, achamos importante estudar a sua influencia. Dai, que a solvatação como fator determinante da seletividade da resina; na adsorção dos ions é também estudada variando a fração molar da água em uma mistura binária de $C_2H_5OH - H_2O$.

A natureza da coordenação e da interação entre o ion metálico e o grupo 1,4 -diazabicyclo[2,2,2]octano ancorado na superfície devem ser então analisadas com maior detalhe.

3.0. PARTE EXPERIMENTAL.

3.1. Solventes e Reagentes Empregados e sua Purificação.

Em todas as análises e na síntese do material funcionalizado, foram utilizados diversos solventes e reagentes, todos previamente purificados e secos.

Tolueno.

Uma vez tratado com cloreto de cálcio anidro, foi decantado e seco com fitas de sódio metálico e finalmente destilado.

Etanol.

Depois de 24 horas de refluxo com óxido de cálcio, foi separado por filtração e novamente refluxado em uma mistura de iodo e magnésio durante 2 horas e logo, destilado.

Sais.

Os cloretos de Co(II) , Ni(II) , Cu(II) , Zn(II) e Cd(II) foram desidratados fazendo-se a secagem a vácuo, sob aquecimento a 423K, durante 3 horas. O FeCl_3 estava anidro e portanto não precisou de uma purificação previa para ser usado.

3.2 Ativação da Sílica Gel.

100 gramas de sílica gel (Kiessegel 100, Merck, 0,063-0,200nm, área específica de $500 \text{ m}^2/\text{g}$) foram secos a vacuo à uma temperatura de 423K durante 1 hora para eliminar as moléculas de água adsorvidas, ligadas através de pontes de hidrogênio. A ativação foi feita para facilitar a reação entre a matriz e o agente modificador 3-cloropropiltriclorosilano.

3.3 Síntese, Funcionalização e Caracterização da Silica Gel.

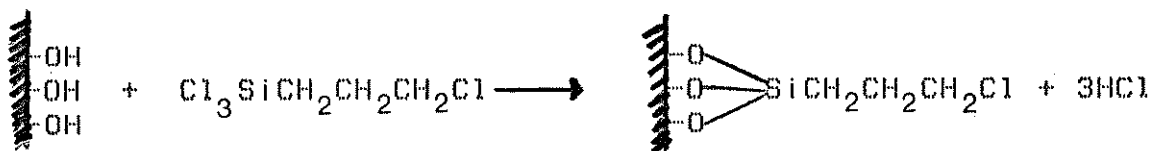
A síntese do sal 1,4-diazabíciclo [2,2,2] octano (DABCO) imobilizado sobre sílica gel foi efetuada em duas etapas:

3.3.1. Síntese do 3-cloropropil-sílica gel.

Na primeira etapa da funcionalização da sílica gel, tratou-se a superfície do suporte com o agente modificador 3-cloropropiltriclorosilano.

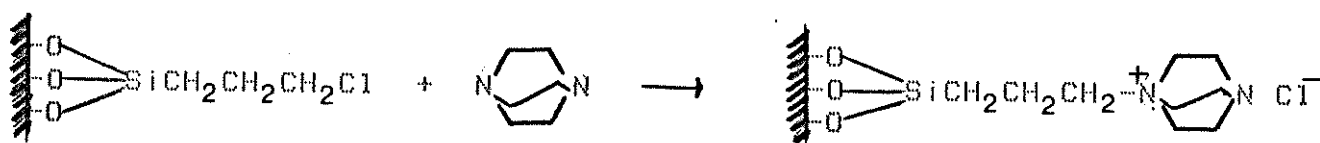
Se preparou uma suspensão de 20,2 gramas (0,096 moles) de 3-cloropropiltriclorosilano e 100 gramas de sílica gel ativada, utilizando-se tolueno como solvente. Esta suspensão foi refluxada sob agitação mecânica durante 24 horas. Após resfriada, a mistura reacional é filtrada e lavada com etanol e éter etílico secos. O produto obtido foi seco a vácuo a uma temperatura de 383K

e guardado para a próxima etapa da reação de funcionalização. A equação da reação pode ser escrita da seguinte maneira:



3.3.2. Síntese de Cloreto de DABCO Imobilizado (SiL^+Cl^-).

O 3-cloropropil-silica gel obtido segundo descrição no item anterior e 20 gramas (0,178 moles) de DABCO recém sublimado, foram aquecidos a uma temperatura de 383K, com agitação mecânica e sob atmosfera de nitrogênio, durante 24 horas utilizando-se tolueno como solvente. Após resfriamento, o SiL^+Cl^- foi filtrado e lavado com etanol seco, éter etílico seco e água bidestilada. O material funcionalizado foi novamente lavado com etanol superseco em um extrator soxhlet por 48 horas, e finalmente seco a vácuo durante 4 horas à temperatura de 353K e depois mantido no dessecador. Podemos escrever a equação da reação da seguinte maneira:



O DABCO é covalentemente ligado à matriz da sílica gel através de uma ponte propílica como se mostra acima, e que doravante chamaremos de SiL^+Cl^- .

3.3.3. Determinação do Grau de Funcionalização do SiL^+Cl^- .

O grau de funcionalização foi determinado mediante me-

dida do cloro ionizado.

Colocou-se 0,2 gramas de SiL^+Cl^- em 50 ml de ácido nítrico 1M e logo agitado durante 1 hora. A seguir, a suspensão foi filtrada e o material lavado diversas vezes com água bidestilada para garantir a completa remoção dos íons cloreto. Determinou-se potenciometricamente o filtrado, utilizando-se nitrato de prata 0,01M como titulante. Foram feitas 3 titulações do cloreto para determinar o grau de funcionalização do SiL^+Cl^- .

3.3.4. Espectros Vibracionais.

O espectro infra-vermelho do SiL^+Cl^- obteve-se na região de 2000cm^{-1} — 1300cm^{-1} e o de DABCO na região de 4000cm^{-1} — 1200cm^{-1} , no espectrofotômetro Perkin Elmer 399B usando pastilhas prensadas de cada composto.

3.3.5. Análise Elementar.

As amostras do SiL^+Cl^- foram analisadas em um aparelho Perkin Elmer 240 do Centro de Pesquisas da Rhodia S.A. para determinar o conteúdo de carbono, hidrogênio e nitrogênio do grupo funcional ancorado na superfície da sílica gel modificada.

3.4. Adsorção dos MCl_2 e $FeCl_3$ na Superfície do SiL^+Cl^- em Solução de Etanol Anidro.

As isotermas de adsorção dos metais a partir das soluções alcoólicas de concentração $5,0 \cdot 10^{-3}$ M dos cloretos metálicos MCl_2 ($M = Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II)$ e $FeCl_3$), foram feitas variando o número de moles de cada amostra.

Em varios balões contendo cada um 0,2 gramas de SiL^+Cl^- colocou-se determinado número de moles do MCl_2 e $FeCl_3$, e com etanol super seco se completou o volume de cada balão até a marca. Depois de 3 horas de agitação mecânica dos balões, separou-se por decantação o sobrenadante de cada frasco. Em seguida, analisamos este sobrenadante de acordo com o procedimento descrito adiante. A Fig.3.1 mostra o sistema usado na realização desta experiência.

3.5. Adsorção dos MCl_2 e $FeCl_3$ na Superfície do SiL^+Cl^- em Solução de Etanol Anidro na Presença de Cloreto de Lítio.

As isotermas de adsorção dos metais a partir das soluções alcoólicas de concentração $5,0 \cdot 10^{-3}$ M dos cloretos metálicos mencionados acima, foram feitas na presença de $LiCl$ a varias concentrações.

Em varios balões de 50 ml contendo cada um 0,2 gramas de SiL^+Cl^- , colocaram-se 20 ml ($1,0 \cdot 10^{-4}$ moles) da solução padro-

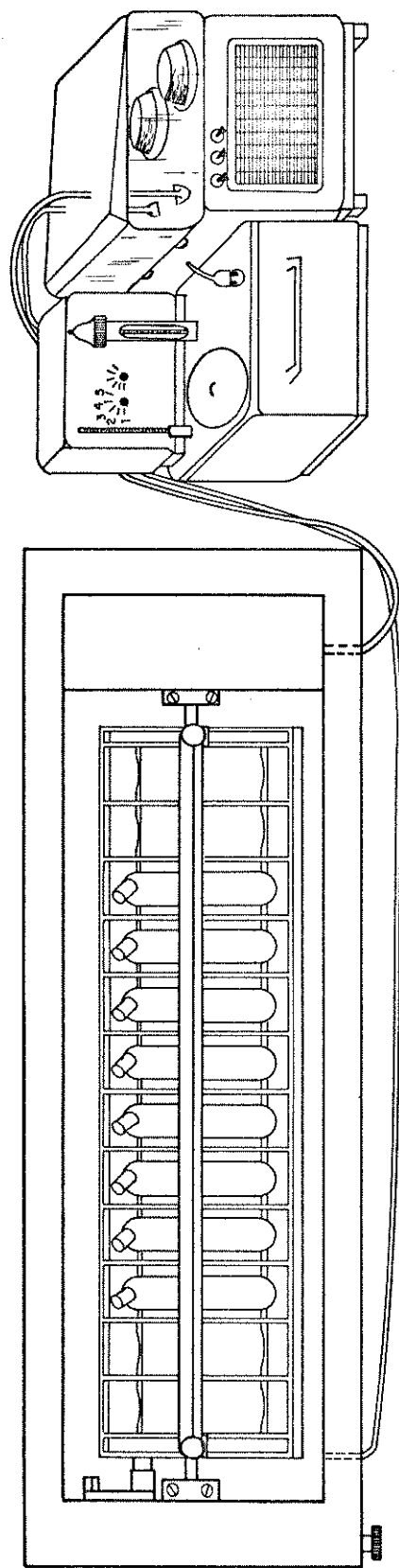


Fig. 3.1 Sistema de agitação mecânica termostatizado.

nizada de cada ion com quantidades variaveis de LiCl e, com etanol super seco completou-se o volume de cada balão até a marca. Depois de 3 horas de agitação mecânica dos balões, se separou por decantação o sobrenadante de cada frasco. Este sobrenadante foi então submetido a análise química conforme o procedimento descrito adiante. Na realização desta experiencia usamos o mesmo sistema descrito na Fig.3.1.

3.6. Adsorção dos MCl_2 pelo $SiL^+ Cl^-$ Em Uma Mistura Binária de Etanol-Água.

As isotermas de adsorção dos metais a partir das soluções alcoólicas de concentração $5,0 \cdot 10^{-3}$ M dos cloretos metálicos já citados foram feitas numa mistura binária de $C_2H_5OH - H_2O$. O número de moles do metal manteve-se constante em cada amostra enquanto que, o número de moles de água era aumentado de uma amostra para outra.

Em varios balões de 50 ml, contendo cada um 0,2 gramas de $SiL^+ Cl^-$, colocaram-se 20 ml (10^{-4} moles) da solução padronizada do ion metálico com quantidades variáveis de água e completando-se com etanol super seco até a marca. Depois de 3 horas de agitação mecânica das suspensões, separou-se por decantação o sobrenadante de cada frasco. Este foi submetido a análise química conforme procedimento descrito adiante.

A aparelhagem usada para realizar esta experiencia foi aquela descrita na Fig.3.1.

3.7. Determinação da Capacidade de Saturação do $\text{SiL}^+ \text{Cl}^-$ Mediante Medição da Condutancia das Soluções Alcoólicas de Cada Ion Metálico.

A uma coluna de 7.5 cm de comprimento e 0,5 cm de diâmetro, ligada por uma válvula a uma bomba peristáltica, acoplamos um condutivímetro que por sua vez estava ligado a um registrador. Dispondo deste sistema, empacotamos 0,72 gramas de $\text{SiL}^+ \text{Cl}^-$ na coluna e percolamos através dela, determinados volumes das soluções alcoólicas dos ions até saturar o material funcionalizado. Simultaneamente, obtínhamos o condutograma de cada ion no registrador. Antes da adição de uma nova amostra, eluíamos a anterior com aproximadamente 100 ml de água bidestilada até atingir o pH neutro.

Em seguida, lavamos a coluna com álcool até o condutímetro acusar uma condutancia mínima de $0,2 \Omega \text{cm}^{-1}$. Garantindo assim, que a nova medição da condutancia correspondia à última amostra adicionada.

Determinou-se a vazão ou velocidade de fluxo da coluna utilizando um registrador. A operação pode ser descrita assim: 1) Pesa-se vazio um balão de 25 ml. Chama-se a esta massa de M_1 . 2) Recolhe-se nele o volume de álcool correspondente aos 7 cms percorridos no registrador e pesa-se. Chama-se a esta massa de M_2 . 3) A diferença de $M_2 - M_1$ nos dá a massa do álcool recolhido. Chama-se a esta massa de M_3 . 4) Conhecendo-se M_3 e a densidade

do álcool calcula-se o volume do álcool contido no balão, o qual corresponde ao percurso dos 7 cms no registrador. Dispondo desta informação calcula-se a vazão.

As medições da condutancia foram feitas sob as condições experimentais seguintes: Voltagem = 500mV, escala = 300 μ s, velocidade do papel no registrador = 1 cm/min e velocidade do fluxo na coluna = 1,27 ml/cm. A Fig.3.2 mostra o sistema usado para realizar esta experiência.

3.8. Preconcentração dos MCl_2 e $FeCl_3$ na Coluna Empacotada com SiL^+Cl^- .

1,5 gramas do SiL^+Cl^- foram empacotados na coluna e usados para adsorver e preconcentrar os ion metálicos em solução alcoólica.

Das soluções alcoolicas de concentração aproximada de $5 \cdot 10^{-3}$ M de cada metal, 1 ml foram percolados através da coluna a uma velocidade de 0,025 ml/s. Eluimos o ion adsorvido com 25 ml de água bidestilada e determinamos a sua concentração mediante titulação complexométrica.

A aparelhagem usada para realizar este experimento está descrita na Fig.3.3.

3.9. Adsorção e Recuperação dos MCl_2 e $FeCl_3$ Após Eluição Com Uma Mistura Binária de Etanol-Água.

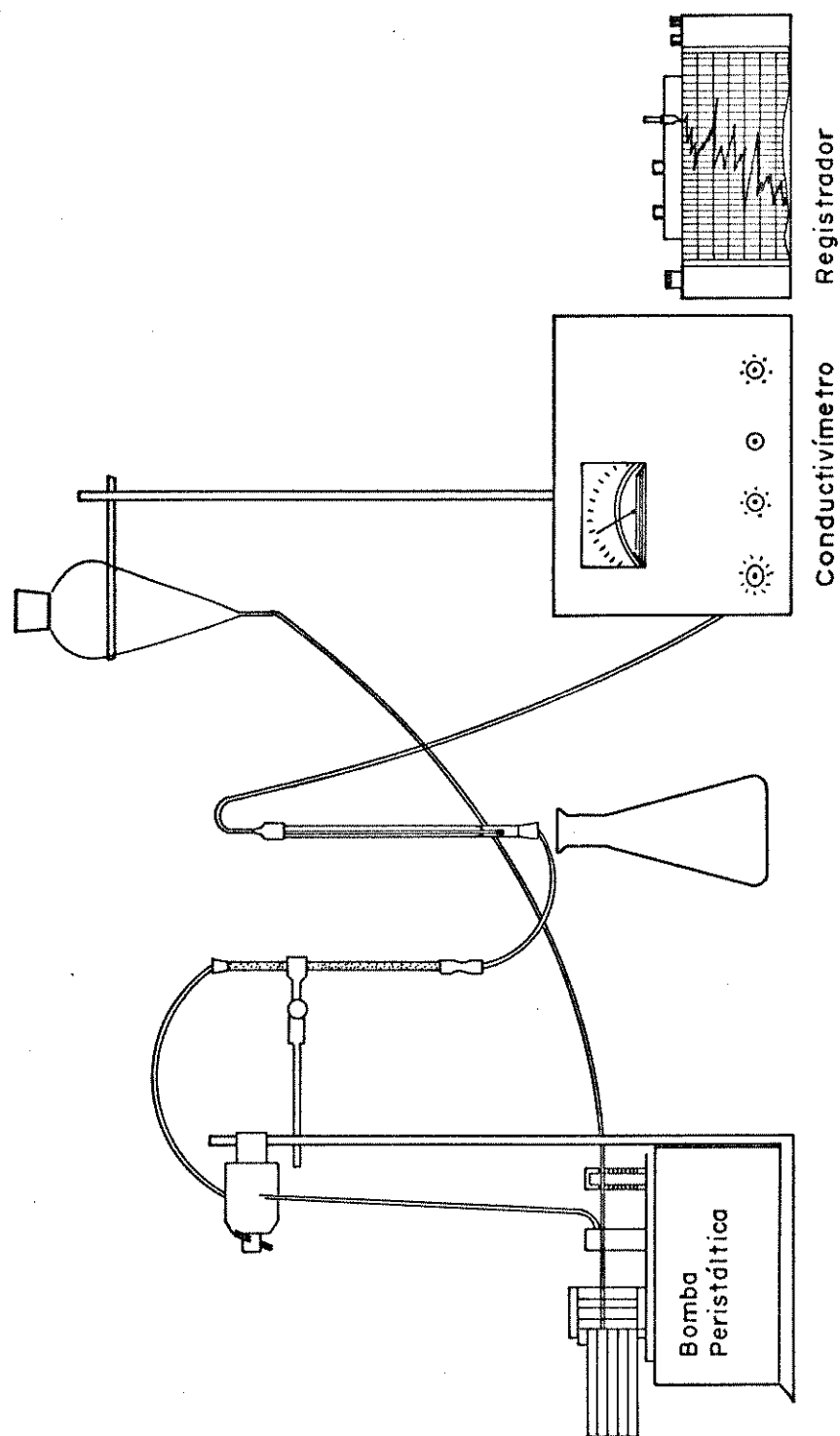


Fig. 3.2 Sistema usado para determinar a capacidade de saturação do SiL^+Cl^-

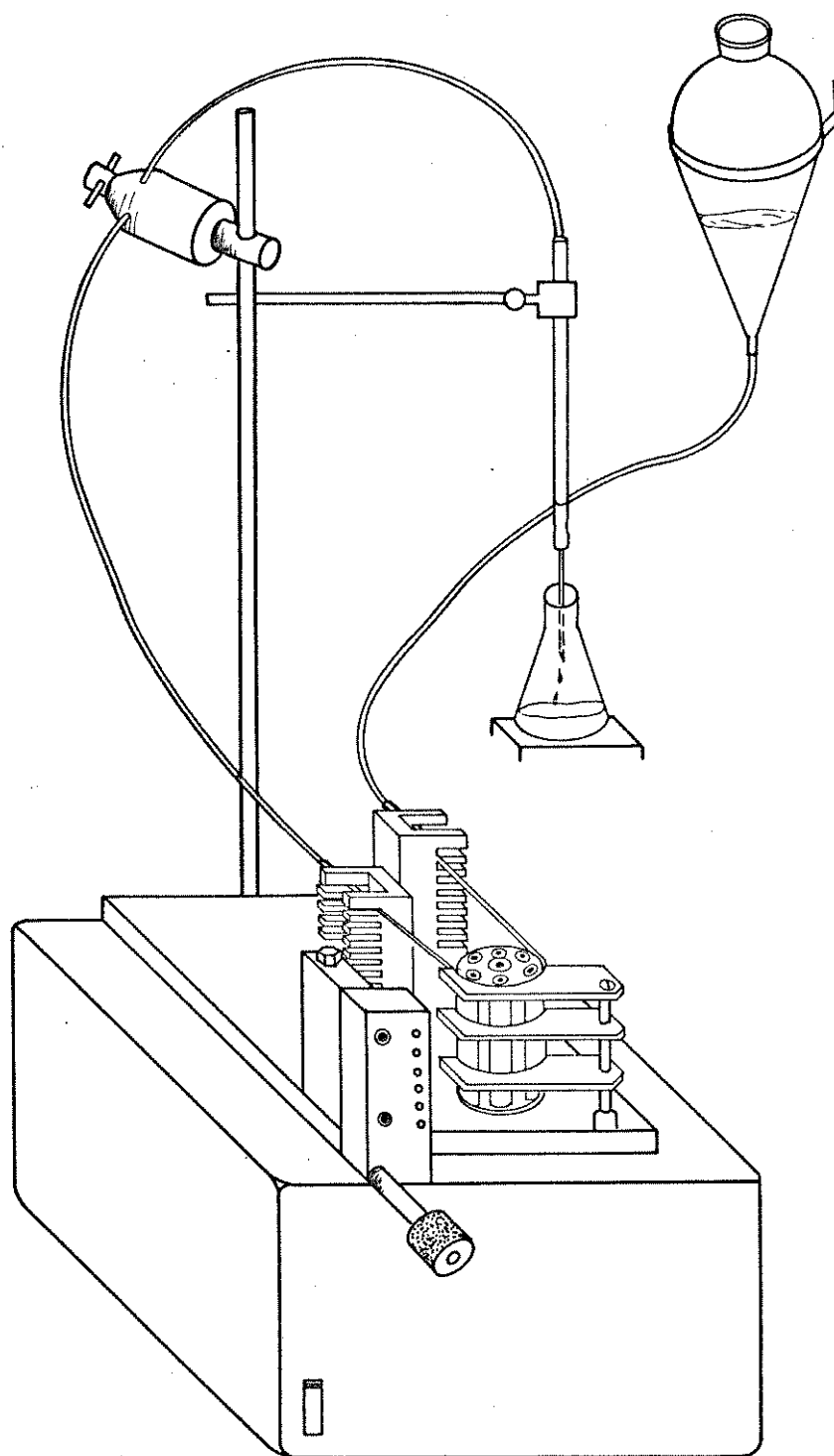


Fig. 3.3 Sistema usado na preconcentração e eluição dos íons metálicos.

Foram percolados a uma velocidade de 0,025 ml/s, 2 ml (10^{-6} moles) de cada ion através da coluna contendo 1,5 gramas do SiL^+Cl^- .

O ion adsorvido foi eluido com 25 ml de uma mistura de etanol-água. Uma vez evaporadas a agua e o etanol das amostras coletadas, determinamos a concentração de cada ion via titulação complexométrica.

Eluimos o Fe(III) usando uma mistura ternária de etanol-água-ácido clorídrico.

Realizamos esta experiência usando o mesmo sistema descrito na Fig.3.3.

3.10. Análise Termogravimetrica(ATG).

A ATG foi realizada utilizando-se o equipamento Perkin-Elmer, modelo TCS-2. As amostras foram aquecidas em atmosfera de nitrogenio a uma velocidade de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, entre 20 a 700°C .

3.11. Espectros Eletronicos.

Os espectros eletrônicos do Co(II) e Cu(II) adsorvidos sobre SiL^+Cl^- foram obtidos mergulhando-se as amostras em CCl_4 em uma cubeta com 1 mm de caminho ótico.

O equipamento utilizado foi o espectrofotômetro Cary

2300.

3.12. Regeneração do Sal de DABCO Imobilizado Sobre Sílica Gel.

Tratou-se o $\text{SiL}^+ \text{Cl}^-$ a ser regenerado, com uma solução de ácido clorídrico 0,1M sob agitação durante 2 horas à temperatura ambiente. O material assim tratado, é filtrado e lavado com bastante água bidestilada por 2 dias até atingir o pH neutro. Em seguida, seco a vácuo por 2 horas sob aquecimento a banho maria. Verificou-se que a capacidade específica não foi afetada depois de 9 meses de continuo uso.

3.13. Análise Quantitativa dos MCl_2 e FeCl_3 .

Os ions metálicos que ficavam em solução após cada adsorção foram determinados complexometricamente com EDTA 0,01M como titulante, de acordo com os métodos descritos na literatura.

Todos estes métodos tem em comum o uso de alíquotas de 10 ml do sobrenadante de cada ion, evaporação do solvente e adição de água bidestilada. Logo, se completa a preparação das amostras e determinam-se de acordo com o procedimento para cada metal.

3.13.1. Fe(III).

Adiciona-se pouca quantidade de tiocianato de potasio e

aparece uma cor vermelha. Em seguida, suficiente acetato de sodio até a aparição de uma cor amarela pouco intensa. Mede-se o pH da solução e se ele é básico, adiciona-se gota a gota ácido clorídrico até chegar a um pH entre 2 e 3. Novamente, aparece a coloração vermelha. Finalmente, titula-se aquecendo a amostra a uma temperatura entre 313-323K. O meio tem que ser ácido para evitar que o Fe(III) hidrolise.

3.13.2. Co(II).

Adicionam-se entre 15 e 20 ml de tiocianato de amonia 1% e suficiente quantidade de acetona até a aparição de uma coloração azul. A viragem do indicador é de azul para uma coloração levemente rose.

3.13.3 Ni(II).

Adicionam-se 10 gotas da solução tampão de NH_4OH / NH_4Cl com pH 10 e pouca quantidade do indicador murexida. No ponto de equivalencia a viragem é de amarelo para violeta.

3.13.4 Cu(II).

O procedimento é o mesmo do item anterior.

3.13.5 Zn(II).

Adicionam-se 10 gotas da solução tampão de NH_4OH / NH_4Cl com pH 10 e pouca quantidade do indicador negro de eriocromo T. No ponto de equivalencia a viragem é de violeta para azul.

3.13.6 Cd(II).

O procedimento é o mesmo do item anterior.

4.0. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Características do DABCO imobilizado sobre sílica gel

Como foi mostrado na parte experimental, na sílica gel funcionalizada, os grupos organofuncionais são ligados à matriz através da ligação O-Si-C. Como esta ligação é bastante estável, resiste bem ao tratamento ácido e básico, sofrendo pouca reação de hidrólise (3).

O SiL^+Cl^- pode ser facilmente regenerado pelo tratamento com ácido clorídrico diluído, podendo ser utilizado durante meses sem que se note qualquer deterioração aparente do material. A capacidade específica de troca foi de 0,32 mmol/g.

O espectro infravermelho não trouxe grande informações, desde que os grupos organofuncionais apresentam apenas algumas bandas na região compreendidas entre 1600 a 1200 cm^{-1} . A Fig. 4.1, mostra o espectro do DABCO (Fig. 4.1A) e do SiL^+Cl^- (Fig. 4.1B). A banda que aparece com maior intensidade relativa em aproximadamente a 1450 cm^{-1} é atribuída à deformação CH_2 em comparação com as atribuições feitas para o DABCO puro (85), e para o sal quaternário de DABCO do tipo $\text{R}-\text{N}^+(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}^+-\text{R}$ (86). Estes dados, associados com a estabilidade à hidrólise confirmam a presença da molécula orgânica ligada covalentemente à matriz.

A estabilidade térmica do SiL^+Cl^- e do $\text{SiL}^+\text{Cl}^-/\text{Metal}$, foi estudada através da análise termogravimétrica (ATG). As curvas de ATG são mostradas na Fig. 4.2. A comparação da curva da

sílica pura e do SiL^+Cl^- , mostra que este último possui uma estabilidade térmica razoável, desde que, apenas a partir de aproximadamente 490K inicia-se a sua decomposição(69).

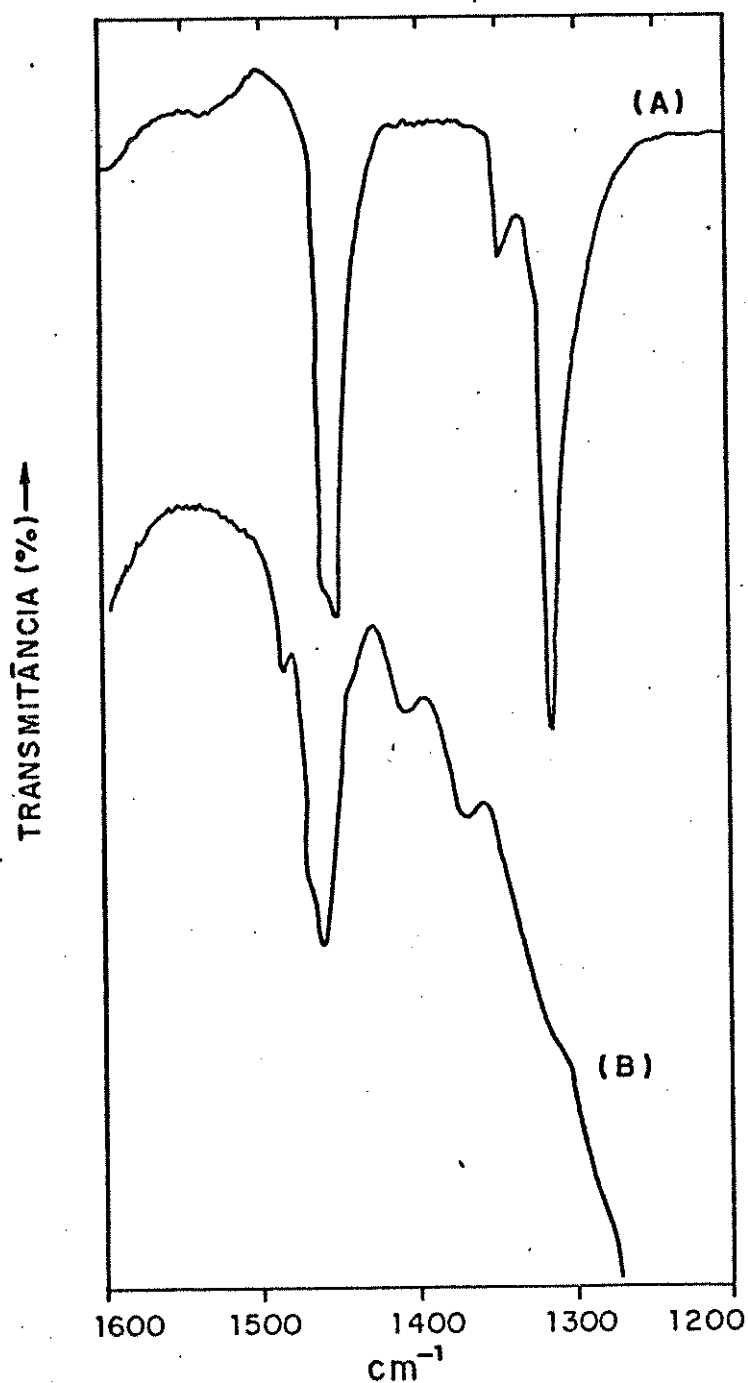


Fig. 4.1 Espectro I.V. do DABCO (A) e do SiL^+Cl^- (B).

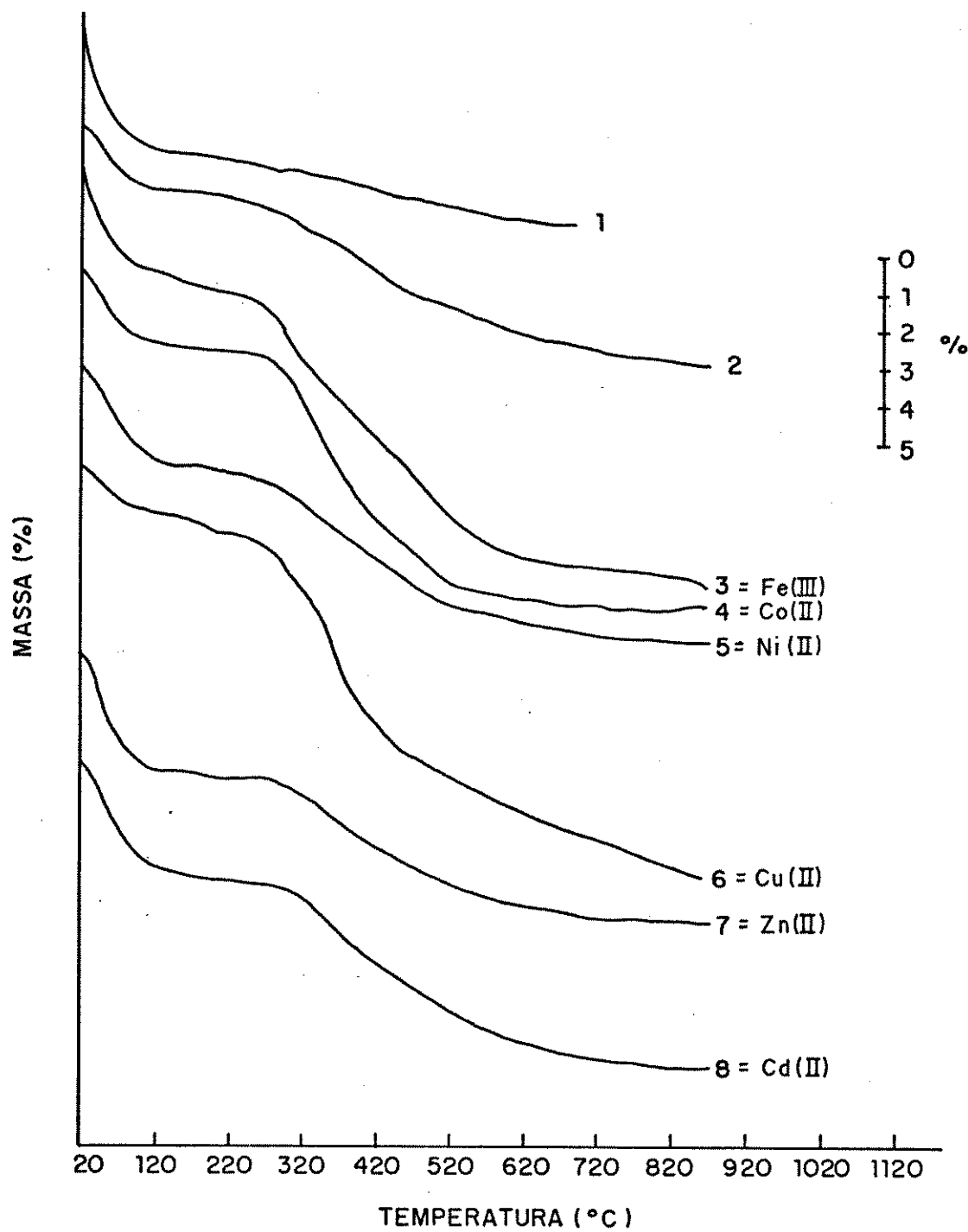
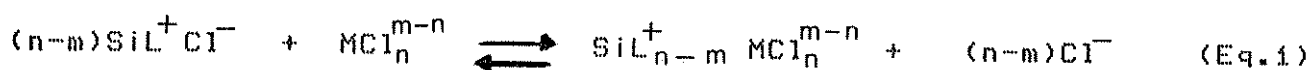


Fig.4.2 Análise termogravimétrica : 1. Sílica pura ; 2. $\text{SiL}^+ \text{Cl}^-$; 3-8 . $\text{SiL}^+ \text{Cl}^- / \text{metal}$.

4.2. Isotermas de Adsorção dos MCl_2 e $FeCl_3$ na Superfície do SiL^+Cl^- em Solução de Etanol Anidro.

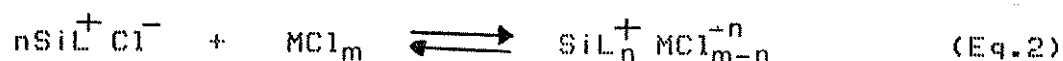
É bem conhecido na literatura (86-90), que os sais quaternários de DABCO $R-\overset{+}{N}(CH_2CH_2)_3NCl^-$ (R = grupo alquila) formam com haletos metálicos de fórmula MCl_2 e MCl_3 complexos do tipo $R-\overset{+}{N}(CH_2CH_2)_3NMCl_3^-$ e $R-\overset{+}{N}(CH_2CH_2)_3NMCl_4^-$, onde os metais estão ligados ao nitrogênio livre do DABCO dando origem a complexos tetra e penta-coordenados.

No caso do SiL^+Cl^- , onde o DABCO está ancorado na matriz através de um nitrogênio, é interessante ressaltar que o mesmo pode atuar de duas maneiras diferentes: Primeiramente, como um trocador de ions conforme a seguinte equação:



onde m é a carga do metal e $n > m$.

segundo, como um adsorvente de ions formando espécies complexas na superfície de acordo com a reação:



onde, o metal está covalentemente ligado à superfície pelo nitrogênio livre do DABCO.

As isotermas de adsorção dos haletos metálicos de uma solução de etanol anidro, são mostradas na Fig.4.3, e os dados numéricos nas Tab.1-6. Nas tabelas e figuras a distribuição do metal na fase sólida, foi definida mediante o cálculo dos coefi-

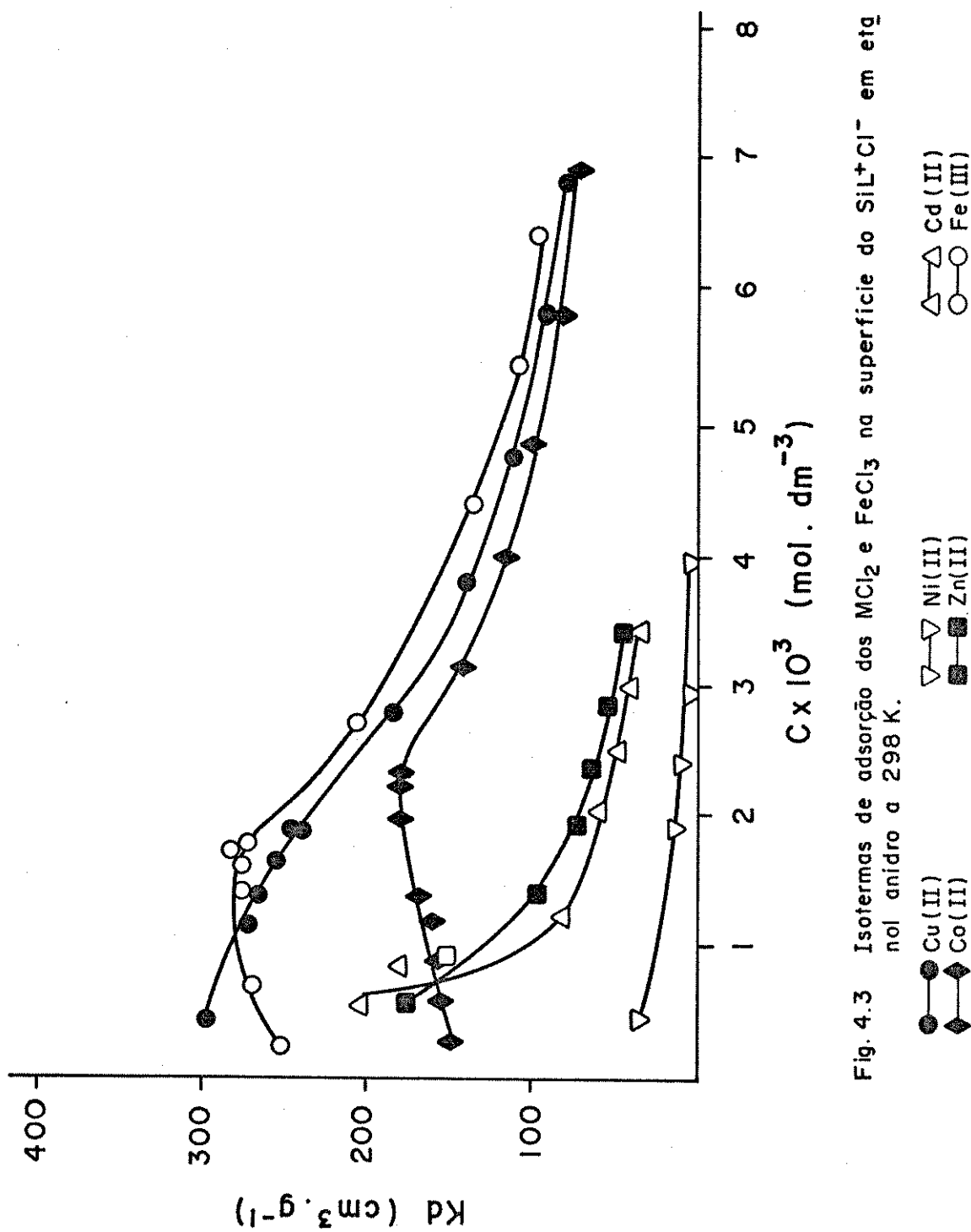


Fig. 4.3 Isotermas de adsorção dos MCl_2 e FeCl_3 na superfície do SiL^+Cl^- em etg. nol anidro a 298 K.

Tabela 1. Isoterma de Adsorção do Fe(III) Sobre $\text{SiL}^+ \text{Cl}^-$ em Etanol anidro a 298K(*).

$\text{Na} \cdot 10^4$	$\text{Ns} \cdot 10^4$	$\text{Nf} \cdot 10^3$	$\text{C} \cdot 10^3$	Kd
(mol)	(mol)	(mol/g)	(mol/dm ³)	(cm ³ /g)
0,250	0,120	0,0607	0,240	253
0,500	0,250	0,121	0,500	242
0,750	0,350	0,189	0,700	270
1,00	0,500	0,238	1,00	238
1,25	0,600	0,290	1,20	241
1,50	0,700	0,386	1,40	276
1,75	0,800	0,444	1,60	278
2,00	0,900	0,489	1,80	272
2,50	1,35	0,555	2,70	205
3,00	1,77	0,579	3,55	163
3,50	2,20	0,599	4,40	136
4,00	2,74	0,601	5,48	110
4,50	3,19	0,600	6,39	94

(*) Na= nº de moles adicionados; Ns= nº de moles na solução; Nf= nº de moles fixos; C= concentração do soluto na solução; Kd= coeficiente de distribuição.

Tabela 2. Isoterma de Adsorção do Co(II) sobre SiL^+Cl^- em Etanol Anidro a 298K(*).

$\text{Na} \cdot 10^4$ (mol)	$\text{Ns} \cdot 10^4$ (mol)	$\text{Nf} \cdot 10^3$ (mol/g)	$\text{C} \cdot 10^3$ (mol/dm ³)	Kd (cm ³ /g)
0,251	0,150	0,045	0,300	150
0,501	0,300	0,093	0,600	155
0,752	0,450	0,145	0,900	161
1,00	0,600	0,195	1,20	163
1,25	0,700	0,238	1,40	170
1,50	0,925	0,284	1,85	153
1,75	1,00	0,360	2,00	180
2,00	1,15	0,402	2,30	174
2,50	1,57	0,447	3,15	142
3,00	2,00	0,471	4,00	118
3,50	2,45	0,504	4,90	103
4,00	2,92	0,501	5,85	86
4,50	3,45	0,504	6,90	73

(*) Veja nota no rodapé da tabela 1

Tabela 3. Isoterma de Adsorção do Ni(II) Sobre $\text{SiL}^+ \text{Cl}^-$ em Etanol Anidro a 298K(*).

$\text{Na} \cdot 10^4$ (mol)	$\text{Ns} \cdot 10^4$ (mol)	$\text{Nf} \cdot 10^3$ (mol/g)	$\text{C} \cdot 10^5$ (mol/dm ³)	Kd (cm ³ /g)
0,273	0,206	0,0334	0,412	81
0,577	0,437	0,0536	0,875	61
0,820	0,678	0,0710	1,35	52
1,09	0,916	0,0863	1,83	44
1,37	1,17	0,0976	2,34	42
1,64	1,42	0,108	2,84	38
1,91	1,67	0,112	3,35	33
2,19	1,94	0,117	3,88	34
2,46	2,17	0,139	4,35	32
2,73	2,36	0,157	4,72	33
3,01	2,61	0,183	5,22	35
3,28	2,85	0,203	5,70	36
3,80	3,32	0,231	6,63	35
4,34	3,81	0,252	7,62	33
4,88	4,39	0,234	8,78	27
5,42	4,82	0,287	9,63	30

(*) Ver nota no rodapé da tabela 1

Tabela 4. Isoterma de Adsorção do Cu(II) Sobre $\text{SiL}^+ \text{Cl}^-$ em Etanol Anidro a 298K(*).

$\text{Na} \cdot 10^4$ (mol)	$\text{Ns} \cdot 10^4$ (mol)	$\text{Nf} \cdot 10^3$ (mol/g)	$\text{C} \cdot 10^3$ (mol/dm ³)	Kd (cm ³ /g)
0,251	0,130	0,058	0,260	223
0,502	0,222	0,131	0,445	295
0,753	0,390	0,170	0,780	218
1,00	0,475	0,253	0,950	266
1,25	0,578	0,320	1,16	276
1,51	0,705	0,375	1,41	266
1,76	0,837	0,434	1,67	260
2,01	0,958	0,469	1,92	245
2,52	1,40	0,520	2,80	185
3,02	1,90	0,543	3,80	141
3,53	2,39	0,542	4,80	113
4,03	2,90	0,543	5,81	93
4,54	3,40	0,542	6,81	80

(*) Ver nota no rodapé da tabela 1

Tabela 5. Isoterma de Adsorção do Zn(II) Sobre SiL^+Cl^- em Etanol Anidro a 298K(*).

$\text{Na} \cdot 10^4$ (mol)	$\text{Ns} \cdot 10^4$ (mol)	$\text{Nf} \cdot 10^3$ (mol/g)	$\text{C} \cdot 10^3$ (mol/dm ³)	Kd (cm ³ /g)
0,250	0,087	0,079	0,175	454
0,501	0,287	0,101	0,575	176
0,752	0,465	0,142	0,929	152
1,00	0,718	0,141	1,42	99
1,25	0,960	0,141	1,92	74
1,50	0,119	0,153	2,37	65
1,75	0,143	0,154	2,86	54
2,00	0,170	0,145	3,41	43

(*) Ver nota no rodapé da tabela 1

Tabela 6. Isoterma de Adsorção do Cd(II) Sobre SiL^+Cl^- em Etanol Anidro a 298K(*).

$\text{Na} \cdot 10^4$ (mol)	$\text{Ns} \cdot 10^4$ (mol)	$\text{Nf} \cdot 10^3$ (mol/g)	$\text{C} \cdot 10^3$ (mol/dm ³)	Kd (cm ³ /g)
0,503	0,275	0,112	0,550	205
0,754	0,431	0,157	0,862	182
1,01	0,756	0,124	1,51	82
1,26	1,01	0,119	2,02	59
1,51	1,26	0,120	2,52	47
1,76	1,51	0,121	3,02	40
2,01	1,72	0,140	3,44	40

(*) Ver nota no rodapé da tabela 1.

cientes de distribuição para o equilíbrio em cada ponto usando a equação:

$$K_d = N_f/C \quad (\text{eq.3})$$

onde, N_f = quantidade de metal na fase sólida por grama do material seco e C = concentração total do metal na fase da solução.

Nos gráficos K_d vs C podemos observar que o $\text{SiL}^+ \text{Cl}^-$ apresenta um valor do coeficiente de distribuição bem maior para Fe(III) , Co(II) e Cu(II) , ao passo que o coeficiente é bem menor para Ni(II) , Zn(II) e Cd(II) .

Observamos também, que as isotermas do Fe(III) , Co(II) e Cu(II) indicam que a fixação do metal ultrapassa a capacidade específica de troca, cujo valor já foi mencionado. O Fe(III) apresenta saturação ao redor de $0,60 \text{ mmol/g}$, o Co(II) ao redor de $0,50 \text{ mmol/g}$ e o Cu(II) ao redor de $0,54 \text{ mmol/g}$.

É interessante destacar que se no processo de troca ou adsorção, os contra-ions fossem trocados ou adsorvidos em quantidades equivalentes, estes valores de saturação deveriam estar situados ao redor de $0,32 \text{ mmol/g}$.

A hipótese acima seria válida caso a espécie complexa formada na superfície fosse do tipo uni-univalente e admitíssemos também que não seriam adsorvidas espécies neutras. Entretanto, deixamos claro que, não foi objetivo deste trabalho investigar exaustivamente a natureza das espécies na superfície, desde que isto exigiria um projeto de pesquisa específico.

No entanto, algumas indicações sobre a natureza das espécies adsorvidas na superfície do $\text{SiL}^+ \text{Cl}^-$, foram obtidas estudando-se as isotermas de adsorção em presença de LiCl . Nestas expe-

riencias, como foram descritas, fixamos uma certa quantidade do haleto metálico e variamos a quantidade de LiCl. Tomando como base a equação 3 e admitindo que apenas uma espécie é adsorvida na superfície, podemos escrever:

$$K_d = Nf/C = \frac{[SiL_{n-m}^+ MCl_n^{m-n}]}{[\sum_{n=0}^N [MCl_n^{m-n}]]}$$

onde N é o número de coordenação do metal em solução. Multiplicando e dividindo esta equação por $[MA_N^{m-N}]$ e definindo

$$F_n = [MA_N^{m-N}] / [\sum_{n=0}^N [MCl_n^{m-n}]]$$

sendo F_n a fração do metal na forma complexa MA_N^{m-N} , podemos então reescrever:

$$K_d = [SiL_{n-m}^+ MCl_n^{m-n}] / [MA_N^{m-N}] \cdot F_n \quad (\text{Eq. 4})$$

deduzimos então que quando a concentração do LiCl tende ao infinito, todo o metal estará na forma complexa MA_N^{m-N} e portanto, F_n tenderá à unidade.

Considerando-se que na condição experimental a concentração inicial total do metal é constante em cada ponto da curva, isto é:

$$C_0 = (N_s + Nf \cdot W) / V \quad (\text{eq.5})$$

onde N_s = nº de moles do soluto na solução, W = massa do material adsorvente e V = volume.

No limite da $[LiCl] \rightarrow \infty$ e o valor de $Nf \rightarrow N_0$, Sendo que N_0 é a capacidade específica de troca ou adsorção do material. Como na nossa experiencia o volume da solução é mantido cons-

tante, seria de esperar que N_s tenda a um valor constante e consequentemente também, a razão

$$SIL_{n-m}^+ MCl_n^{m-n} / [MA_N^{m-N}]$$

Observamos ainda que quando $[LiCl] \rightarrow 0$, o valor do K_d não tende a zero como era de se esperar, ao contrario, os metais são adsorvidos na ausencia do $LiCl$ (Ver Tab.7-12, e Fig. 4.4). Isto significa que quando há um aumento na concentração do $LiCl$, há um deslocamento do equilibrio no sentido de formar a espécie $[MA_N^{m-N}]$ e consequentemente diminuir a razão

$$SIL_{n-m}^+ MCl_n^{m-n} / [MA_N^{m-N}]$$

com excessão do $Ni(II)$, isto ocorre com todos os metais (Fig. 4.4)

As medições das condutancias específicas indicam claramente que a reação ocorre segundo a equação 2. Foram feitas duas medidas para cada metal: 1) Mediu-se a condutancia específica da solução de etanol na entrada da coluna contendo o material adsorvente (Ver detalhes no item 3.7 da parte experimental), 2) Mediu-se a condutancia específica da solução de etanol na saída da coluna.

Os valores (em $\Omega^{-1} cm^{-1}$) das condutancias específicas das soluções na entrada da coluna foram: $Fe(III) = 123.10^{-6}$, $Co(II) = 195.10^{-6}$, $Ni(II) = 210.10^{-6}$, $Cu(I) = 70.10^{-6}$, $Zn(II) = 40.10^{-6}$ e $Cd(II) = 85.10^{-6}$. Na saída da coluna as condutancias específicas foram sempre da ordem de $0,2.10^{-6} \Omega^{-1} cm^{-1}$, que é a do etanol puro. Isto indica então que no processo de adsorção não houve liberação

Tabela 7. Adsorção de Fe(III) Sobre SiL^+Cl^- em Etanol Anidro a 298K, em Presença do LiCl(*).

$N_f \cdot 10^3$ (mol/g)	$C \cdot 10^3$ (mol/dm ³)	Kd (cm ³ /g)	[LiCl] (mol/dm ³)
0,241	1,00	241	0,000
0,212	1,15	185	0,010
0,162	1,33	121	0,050
0,170	1,32	129	0,080
0,161	1,35	119	0,100
0,161	1,33	120	0,125
0,164	1,33	123	0,250
0,147	1,35	109	0,500

(*) Ver nota no rodapé da tabela 1.

Tabela 8. Adsorção do Co(II) Sobre SiL^+Cl^- em Etanol Anidro a 298K em presença do $\text{LiCl}(\ast)$.

$N_f \cdot 10^3$ (mol/g)	$C \cdot 10^3$ (mol/dm ³)	K_d (cm ³ /g)	$[\text{LiCl}]$ (mol/dm ³)
0,247	1,00	247	0,000
0,253	0,98	257	0,050
0,254	0,97	263	0,100
0,248	1,00	248	0,125
0,246	1,00	246	0,250
0,241	1,00	241	0,500
0,248	1,00	248	0,750
0,247	1,00	247	1,000

(*) Ver nota no rodapé da tabela 1.

Tabela 9. Adsorção do Ni(II) Sobre $\text{SiL}^+ \text{Cl}^-$ em Etanol Anidro a 298K em Presença do $\text{LiCl}(\ast)$.

$\text{Nf} \cdot 10^3$ (mol/g)	$\text{C} \cdot 10^3$ (mol/dm ³)	Kd (cm ³ /g)	$[\text{LiCl}]$ (mol/dm ³)
0,046	1,95	24	0,000
0,050	1,94	26	0,010
0,057	1,91	30	0,050
0,054	1,92	28	0,080
0,059	1,90	31	0,100
0,057	1,90	30	0,125
0,056	1,90	29	0,500

(*) Ver nota no rodapé da tabela 1.

Tabela 10. Adsorção do Cu(II) Sobre $\text{SiL}^+ \text{Cl}^-$ em Etanol Anidro a 298K, em Presença do LiCl(*).

$N_f \cdot 10^3$ (mol/g)	$C \cdot 10^3$ (mol/dm ³)	Kd (cm ³ /g)	[LiCl] (mol/dm ³)
0,249	1,00	249	0,000
0,248	1,00	248	0,010
0,236	1,02	231	0,050
0,241	1,03	233	0,090
0,238	1,03	231	0,100
0,234	1,05	223	0,125
0,230	1,09	210	0,250
0,222	1,10	202	0,500
0,224	1,10	204	0,750
0,210	1,15	183	1,000

(*) Ver nota no rodapé da tabela 1.

Tabela 11. Adsorção do Zn(II) Sobre SiL^+Cl^- em Etanol Anidro a 298K, em Presença do $\text{LiCl}(\ast)$.

$N_f \cdot 10^3$ (mol/g)	$C \cdot 10^3$ (mol/dm ³)	K_d (cm ³ /g)	$[\text{LiCl}]$ (mol/dm ³)
0,165	1,15	143	0,000
0,160	1,18	135	0,010
0,126	1,32	95	0,050
0,123	1,32	93	0,080
0,111	1,37	81	0,100
0,109	1,38	79	0,125
0,102	1,40	73	0,250
0,086	1,47	58	0,500

(*) Ver nota no rodapé da tabela 1.

Tabela 12. Adsorção do Cd(II) Sobre SiL^+Cl^- em Etanol Anidro a 298K, em Presença do LiCl(*).

$N_f \cdot 10^3$ (mol/g)	$C \cdot 10^3$ (mol/dm ³)	Kd (cm ³ /g)	[LiCl] (mol/dm ³)
0,212	1,40	151	0,000
0,143	1,67	85	0,010
0,107	1,82	59	0,050
0,125	1,75	72	0,080
0,112	1,80	62	0,100
0,109	1,80	60	0,125
0,092	1,87	49	0,250
0,086	1,90	45	0,500

(*) Ver nota no rodapé da tabela 1.

de anions cloreto, evidenciando assim, que o metal é adsorvido totalmente junto com o contra-íon. Esta experiência e as isotermas demonstram que mais de uma espécie complexa pode estar sendo adsorvida na superfície. A Fig.4.5 nos dá uma indicação disto.

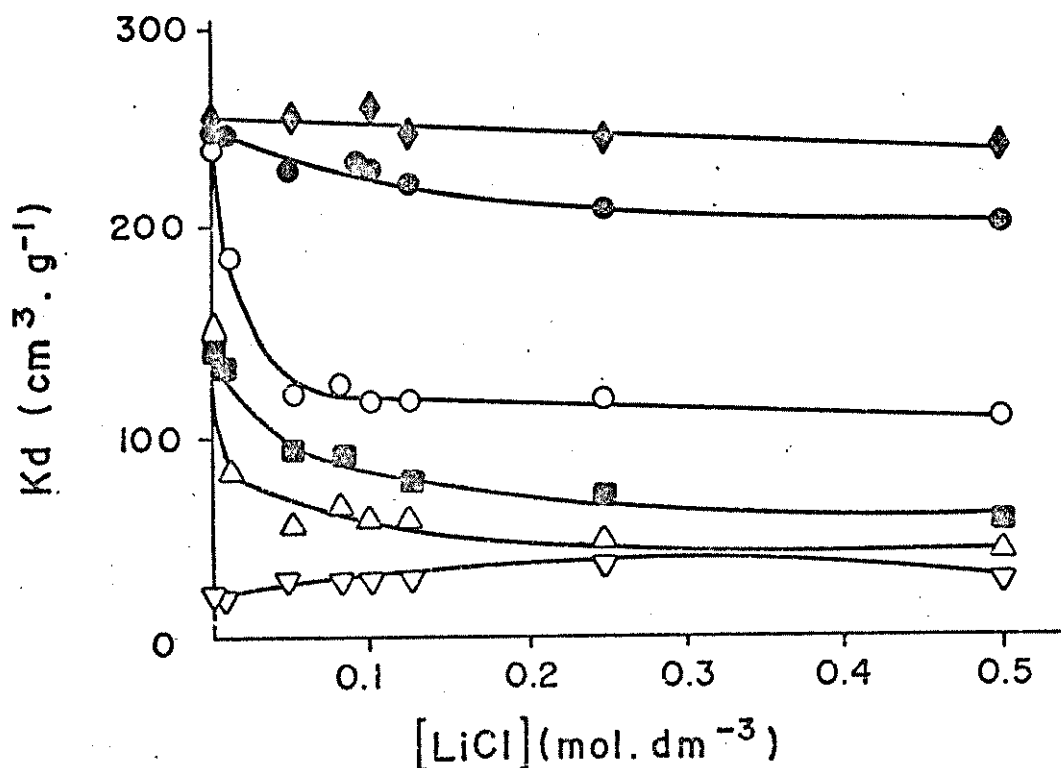


Fig 44 Isotermas de adsorção dos MCl_2 e $FeCl_3$ na superfície do SiL^+Cl^- em etanol anidro a 298K em presença do $LiCl$.



Observamos que no limite de saturação a razão No/Nf tende a 1 no caso do $Ni(II)$. Isto implica que a espécie complexa formada deve ser do tipo $SiL^+NiCl_3^-$ (Fig.4.6).

O valor limite No/Nf tende a 2 para o $Zn(II)$ e $Cd(II)$. Este resultado mostra que a espécie formada corresponde ao com-

plexo $(\text{SiL})_2^+ \text{MCl}_4^{-2}$. Neste caso, o metal não estaria diretamente ligado à superfície do material pelo nitrogênio livre do $\text{SiL}^+ \text{Cl}^-$ mas, sim através da formação de um par iônico (61,62,64).

Para os ions Fe(III) , Co(II) e Cu(II) a situação é mais complexa, desde que o valor da razão N_o/N_f tende a 0,5. É possível que tenhamos aqui a formação de uma dupla camada devida à adsorção de duas espécies ou seja, um complexo de fórmula: $\text{SiL}^+ \text{MCl}_2 / \text{MCl}_3^-$ (53,61,64). (Fig.4.6). No entanto, até o presente momento não temos uma indicação mais segura, que nos permita explicar detalhadamente como estas espécies estão adsorvidas na superfície.

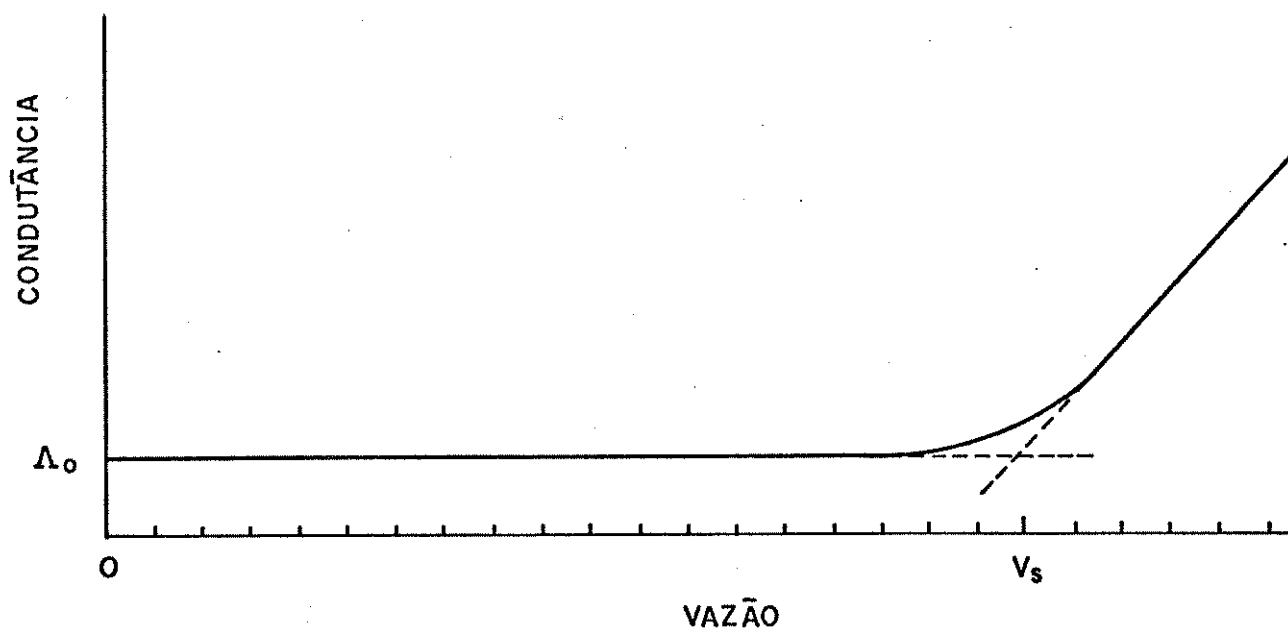


Fig.4.5. Medida de condutância específica da solução de CuCl_2 em etanol anidro após passar por uma coluna empacotada com $\text{SiL}^+ \text{Cl}^-$. Λ_0 corresponde à condutância do etanol puro ($0,2 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) e V_s é o volume de saturação da coluna. Atingindo a saturação, a condutância aumenta, atingindo o valor original de $70 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ da solução de CuCl_2 .

Obs: Cada traço corresponde a 1,27 ml.

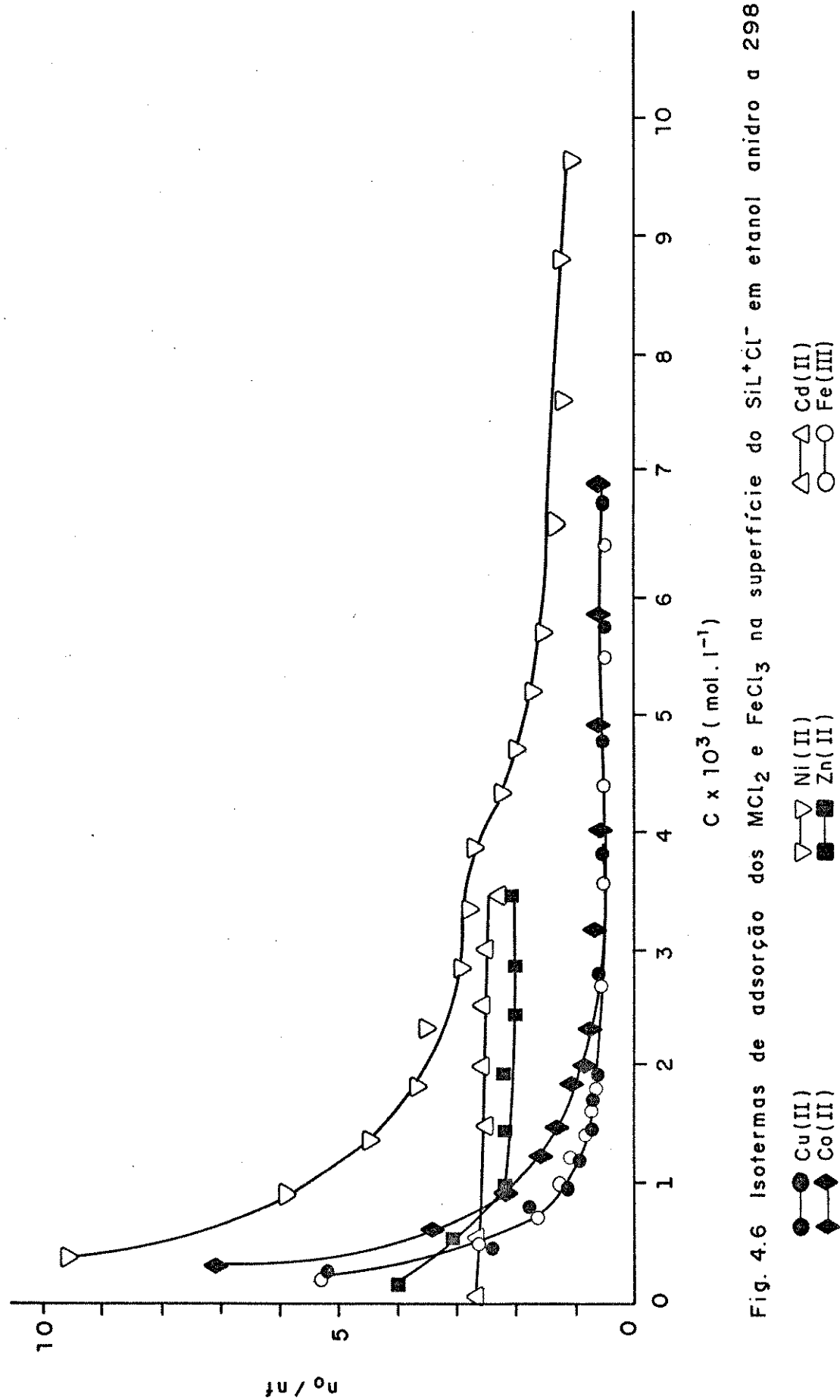


Fig. 4.6 Isotermas de adsorção dos MCl_2 e FeCl_3 na superfície do SiL^+Cl^- em etanol anidro a 298 K.

4.3. Isotermas de Adsorção dos MCl_2 e FeCl_3 na Superfície do SiL^+ Cl^- em Solução de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$.

Os estudos das isotermas de adsorção a partir de uma solução binária de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$, foram efetuados para todos os metais; excetuando o Fe(III) que hidrolisa demasiadamente na medida que aumenta a fração molar da água.

Estes estudos foram realizados porque como já é sabido (85-89), complexos dos íons metálicos com o íon DABCO não são formados em solução aquosa. Analizamos então, tanto a adsorção como a eluição dos íons usando esta mistura binária. Os resultados são apresentados nas tabelas 13-17 e na Fig 4.7.

Observamos que o coeficiente de distribuição K_d é bastante afetado pela composição $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$. Também podemos ver que o Ni(II) é o íon mais fortemente solvatado, e portanto o que possui o menor K_d .

Na fração molar $X_{\text{H}_2\text{O}} = 0,78$, com excessão do Cu(II) , os íons Co(II) , Ni(II) , Zn(II) e Cd(II) já não são mais adsorvidos. Esta estabilidade diferenciada das espécies complexas adsorvidas, permite que nas experiencias realizadas com colunas, tenhamos uma eluição seletiva dos íons com esta mistura binária de composição variavel. (Ver tabelas 18 a 22). Por exemplo, temos que uma composição $X_{\text{H}_2\text{O}} = 0,5$ da mistura binária (ver Fig. 4.8), elui mais de 50% de Co(II) , Ni(II) e Cd(II) , enquanto que praticamente nada é eluido do Cu(II) e Zn(II) . Em todas as eluições foi utilizado um volume fixo do eluente, observando-se que o Cu(II) não é eluido

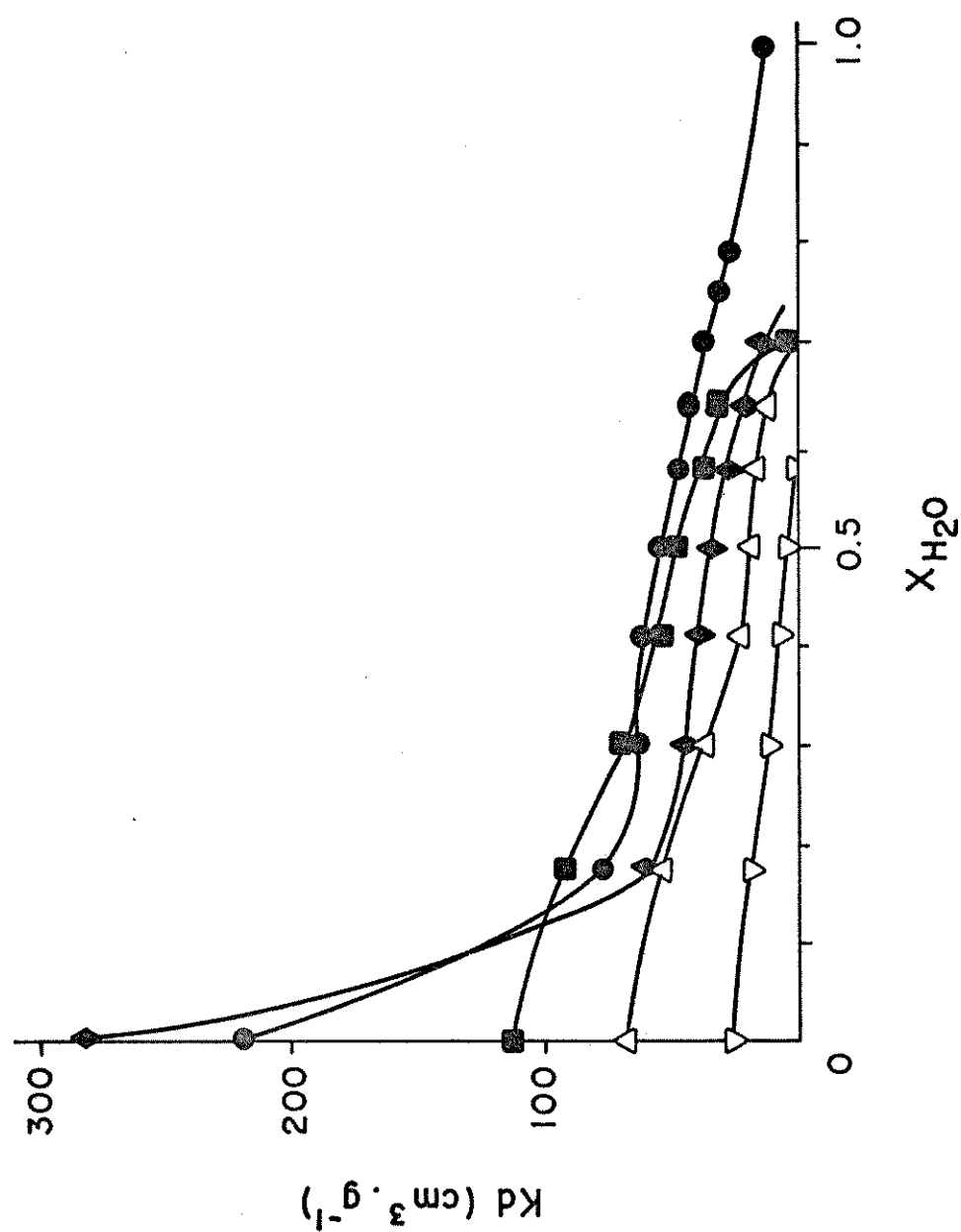


Fig. 4.7 Isotermas de adsorção dos MCl_2 e FeCl_3 na superfície do $\text{SiL}^+ \dots \text{Cl}^-$ em uma mistura binária de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$ a 298 K

$\bullet$ — $\bullet$ Cu(II) ∇ — ∇ Ni(II) $\triangle$ — $\triangle$ Cd(II)
 $\blacklozenge$ — $\blacklozenge$ Co(II) $\blacksquare$ — $\blacksquare$ Zn(II)

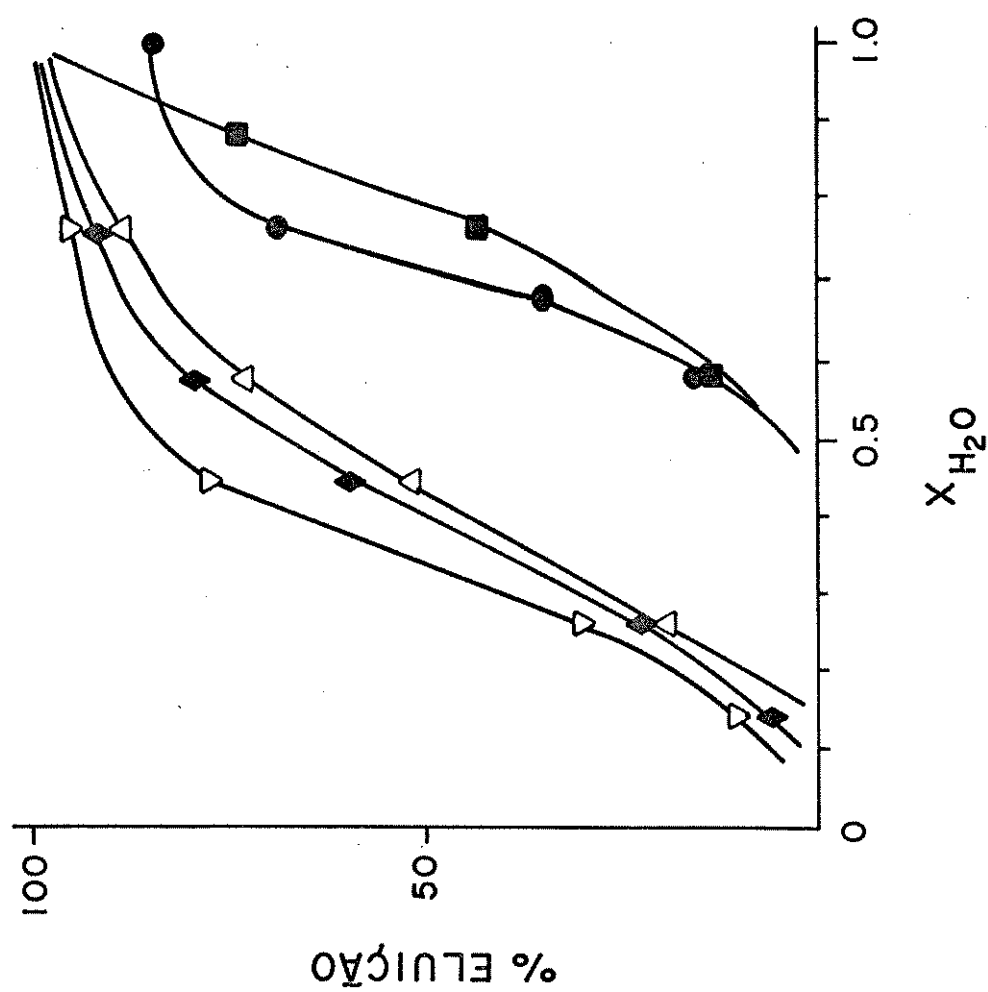


Fig. 4.8 Eluição dos íons metálicos com uma mistura binária de etanol + água.

●—● Cu(II) ▽—▽ Ni(II) △—△ Cd(II)
 ◆—◆ Co(II) ■—■ Zn(II)

Tabela 13. Isoterma de Adsorção do Co(II) Sobre $\text{SiL}^+ \text{Cl}^-$ em Etanol-
 Água a 298K(*).

$\text{Ns} \cdot 10^4$ (mol)	$\text{Nf} \cdot 10^3$ (mol/g)	$\text{C} \cdot 10^3$ (mol/dm ³)	Kd (cm ³ /g)	$\text{X}_{\text{H}_2\text{O}}$
0,449	0,257	0,899	286	0,000
0,799	0,097	1,59	60,9	0,170
0,845	0,074	1,69	43,9	0,300
0,855	0,069	1,71	40,3	0,410
0,875	0,061	1,75	35,0	0,500
0,889	0,052	1,78	29,1	0,580
0,915	0,041	1,83	22,4	0,640
0,944	0,027	1,89	14,6	0,700
0,989	0,005	1,98	2,87	1,00

(*) Ver nota no rodapé da tabela 1.

Tabela 14. Isoterma de Adsorção do Ni(II) Sobre SiL^+Cl^- em Etanol-
 Água a 298K(*).

$N_s \cdot 10^4$ (mol)	$N_f \cdot 10^3$ (mol/g)	$C \cdot 10^3$ (mol/dm ³)	Kd (cm ³ /g)	$x_{\text{H}_2\text{O}}$
0,899	0,049	1,79	27,2	0,000
0,925	0,034	1,85	18,7	0,170
0,955	0,023	1,91	12,1	0,300
0,975	0,013	1,95	6,88	0,410
0,995	0,004	1,99	1,81	0,500
1,00	0,000	2,00	0,00	0,580
1,00	0,000	2,00	0,00	0,640
1,00	0,000	2,00	0,00	0,700
1,00	0,000	2,00	0,00	0,750
1,00	0,000	2,00	0,00	0,790
0,999	0,000	1,99	0,00	1,00

(*) Ver nota no rodapé da tabela 1.

Tabela 15. Isoterma de Adsorção do Cu(II) Sobre SiL^+Cl^- em Etanol-
 Água a 298K(*).

$N_s \cdot 10^4$ (mol)	$N_f \cdot 10^3$ (mol/g)	$C \cdot 10^3$ (mol/dm ³)	Kd (cm ³ /g)	$X_{\text{H}_2\text{O}}$
0,525	2,31	1,05	221	0,000
0,756	1,18	1,51	78,1	0,170
0,795	1,03	1,59	65,1	0,300
0,799	0,993	1,59	62,1	0,410
0,825	0,875	1,65	53,1	0,500
0,839	0,791	1,68	47,1	0,580
0,855	0,733	1,71	42,8	0,640
0,868	0,664	1,73	38,3	0,700
0,887	0,589	1,77	33,2	0,750
0,899	0,513	1,79	28,5	0,790
0,949	0,262	1,89	13,8	1,00

(*) Ver nota no rodapé da tabela 1.

Tabela 16. Isoterma de Adsorção do Zn(II) Sobre SiL^+Cl^- em Etanol-
 Água a 298K(*).

$N_s \cdot 10^4$ (mol)	$N_f \cdot 10^3$ (mol/g)	$C \cdot 10^3$ (mol/dm ³)	Kd (cm ³ /g)	$X_{\text{H}_2\text{O}}$
0,775	0,175	1,55	113	0,000
0,823	0,153	1,65	92,5	0,170
0,875	0,121	1,75	68,9	0,300
0,925	0,099	1,85	53,6	0,410
0,937	0,092	1,87	49,2	0,500
0,974	0,071	1,95	36,2	0,580
0,999	0,062	1,99	31,3	0,640
1,12	0,025	2,25	1,12	1,00

(*) Ver nota no rodapé da tabela 1.

Tabela 17. Isoterma de Adsorção do Cd(II) Sobre SiL^+Cl^- em Etanol-
Água a 298K(*).

$N_s \cdot 10^4$ (mol)	$N_f \cdot 10^3$ (mol/g)	$C \cdot 10^3$ (mol/dm ³)	Kd (cm ³ /g)	$X_{\text{H}_2\text{O}}$
0,775	0,023	1,55	69	0,000
0,818	0,090	1,64	55	0,170
0,868	0,066	1,74	38	0,300
0,912	0,044	1,82	24	0,410
0,925	0,037	1,85	20	0,500
0,937	0,030	1,87	16	0,580
0,949	0,025	1,90	13	0,640
0,989	0,000	1,98	0	1,00

(*) Ver nota no rodapé da tabela 1.

Tabela 18. Adsorção e Recuperação do Co(II) Após Eluição com uma Mistura de Etanol-Água(*).

$N_a \cdot 10^6$ (mol)	$N_e \cdot 10^6$ (mol)	X_{H_2O}	Eluição (%)
10,0	0,000	0,000	0
10,0	0,600	0,140	6
10,0	2,22	0,260	22
10,0	6,00	0,450	60
10,0	8,00	0,580	80
10,0	9,00	0,760	90
10,0	9,99	1,00	100

(*) Ver nota no rodapé da tabela 1; N_e = nº de moles eluidos.

Tabela 19. Adsorção e Recuperação do Ni(II) Após Eluição com uma Mistura de Etanol-Agua(*).

$Na \cdot 10^6$ (mol)	$Ne \cdot 10^6$ (mol)	X_{H_2O}	Eluição (%)
9,97	0,000	0,000	0
9,97	0,997	0,140	10
9,97	2,99	0,260	30
9,97	7,75	0,450	78
9,97	9,49	0,760	95
9,97	9,96	1,00	100

(*) Ver nota de rodapé da tabela 1, Ne= n° de moles eluidos.

Tabela 20. Adsorção e Recuperação do Cu(II) Após Eluição com uma Mistura de Etanol-Agua(*).

$N_a \cdot 10^6$ (mol)	$N_e \cdot 10^6$ (mol)	X_{H_2O}	Eluição (%)
9,43	0,00	0,000	0
9,43	0,00	0,260	0
9,43	0,00	0,450	0
9,43	1,49	0,580	16
9,43	4,24	0,680	45
9,43	6,50	0,760	69
9,43	8,00	1,00	85

(*) Ver nota no rodapé da tabela 1, $N_e = n^\circ$ de moles eluidos.

Tabela 21. Adsorção e Recuperação do Zn(II) Após Eluição com uma Mistura de Etanol-Água(*).

$Na \cdot 10^6$ (mol)	$Ne \cdot 10^6$ (mol)	X_{H_2O}	Eluição (%)
10,0	0,00	0,000	0
10,0	0,00	0,140	0
10,0	0,00	0,260	0
10,0	0,00	0,450	0
10,0	1,40	0,580	14
10,0	4,37	0,760	44
10,0	7,42	0,880	74
10,0	9,98	1,00	100

(*) Ver nota no rodapé da tabela 1, Ne= nº de moles eluidos.

Tabela 22. Adsorção e Recuperação do Cd(II) Após Eluição Com Uma Mistura de Etanol-Agua(*).

$N_a \cdot 10^6$ (mol)	$N_e \cdot 10^6$ (mol)	X_{H_2O}	Eluição (%)
10,0	0,00	0,000	0
10,0	0,00	0,140	0
10,0	2,01	0,260	20
10,0	5,25	0,450	52
10,0	7,34	0,580	73
10,0	9,25	0,760	92
10,0	9,74	1,00	97

(*) Ver nota no rodapé da tabela 1, N_e = nº de moles eluidos.

100% mesmo quando a $X_{H_2O} = 1,0$.

Para conseguir eluir o Fe(III), adicionamos à mistura binária um certo volume de uma solução 0,01 e 0,02M de ácido clorídrico. Com estas experiências fica demonstrada, a possibilidade que possui o SiL^+Cl^- de ser usado na separação dos íons metálicos.

4.4. Espectro Eletrônico.

O espectro eletrônico do $CoCl_2$ adsorvido na superfície do SiL^+Cl^- , mostra bandas de transição d-d em 630, 668 e 694 nm.

Em complexos semelhantes do tipo $CoN^+(CH_2CH_2)_3NC_2H_5Cl_3^-$ (86), foram observadas bandas de transição d-d em 599,635 e 650 nm. Estas bandas foram atribuídas à transição do estado fundamental aos componentes do termo 4P do complexo em um campo tetraédrico distorcido (86). Como na condição experimental $No/Nf > 1$, e presumível que no nosso caso também tenhamos na superfície um complexo com estrutura semelhante i.e., tetraedro distorcido.

O espectro eletrônico do $CuCl_2$ adsorvido na superfície do SiL^+Cl^- , mostra bandas de transição d-d em 800 nm. Igualmente, compostos de estequiometria CuX_3L^+ possuem bandas largas centradas em aproximadamente 880nm (87-90). A alta energia destas bandas comparadas com aquelas do complexo $[CuX_4]^{-2}$, podem ser indicativos de que o metal está submetido a um campo ligante forte, resultado da substituição do haleto por um átomo doador de nitrogênio. Como no nosso caso, o espectro obtido corresponde a um valor de $No/Nf=1,9$ e presumível que neste caso tenhamos também um

composto com simetria idêntica ao do CuX_3L^+ , i.e, C_{3v} .

4.5. Preconcentração e Recuperação dos Ions Metálicos.

O material SiL^+Cl^- pode ser perfeitamente utilizado com finalidade analítica (18-39). Nesta experiência, percolamos uma solução alcoólica contendo $5,0 \cdot 10^{-6}$ mol do íon metálico através da coluna empacotada com o SiL^+Cl^- em condições tais que 100% do metal foi adsorvido. Todos os íons, exceto o Fe(III), foram eluídos com água. Os resultados são apresentados na tabela 23.

Em todos os casos, a recuperação do íon adsorvido foi praticamente de 100%. Estes dados corroboram que o SiL^+Cl^- pode ser empregado na preconcentração e recuperação de íons metálicos presentes na solução etanólica.

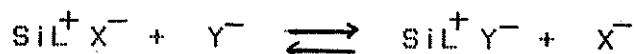
Tabela 23. Preconcentração e Recuperação dos Ions Metálicos de
Uma Solução Etanólica(*).

	C	$\text{Na} \cdot 10^6$	Nr
	(ppm)	(mol)	(%)
Fe(III)	1,39	5,0	100,0
Co(II)	1,47	5,0	99,9
Ni(II)	1,47	5,0	99,8
Cu(II)	1,59	5,0	99,8
Zn(II)	1,64	5,0	99,8
Cd(II)	1,41	5,0	100,0

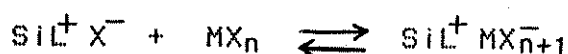
(*) Ver nota no rodapé da tabela 1, Nr= nº de moles recuperados.

5.0. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos com o SiL^+Cl demonstraram que o mesmo pode ser utilizado tanto em processos de troca iônica:

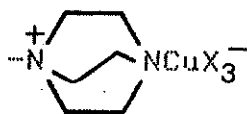


ou em processos de adsorção, com formação de complexos:



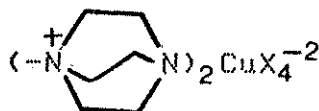
É importante observar que o processo de adsorção, com formação de complexos, só ocorre em meio etanólico. Como a água solvata fortemente os íons, numa mistura binária etanol-água, tem lugar somente o processo de troca iônica.

Pelo espectro eletrônico do Cu(II) , podemos observar que a espécie adsorvida está ligada à matriz através do átomo de nitrogênio livre do DABCO quando a razão $\text{No/Nf} \gg 1$, i.e.;



visto que a transição eletrônica d-d neste caso é observada em 800nm, evidenciando que o metal central está submetido a um campo ligante mais intenso.

Caso a espécie adsorvida fosse CuX_4^{-2} , ou seja:



a interação entre a matriz e o complexo seria do tipo puramente eletrostática. Com uma simetria de grupo pontual T_d , a transição d-d seria observada numa região de energia muito mais baixa ou seja, em 1200 nm (87).

O coeficiente de distribuição ou de seletividade K_d , mostra que a afinidade do SiL^+Cl^- pelos íons metálicos em etanol anidro possui aproximadamente a seguinte ordem: $Fe(III) \sim Cu(II) > Co(II) > Zn(II) \sim Cd(II) > Ni(II)$. Estes resultados demonstram que o material SiL^+Cl^- pode perfeitamente ser utilizado na separação destes metais.

O coeficiente de seletividade praticamente não é alterado pela adição de LiCl, visto que em solução de etanol anidro, prevalece o processo de adsorção, com formação dos complexos.

Em uma mistura binária de etanol-água, os valores de K_d caem abruptamente, indicando que não ocorrem mais o processo de adsorção devido à destruição do complexo da superfície.

As medidas de condutância específica e os experimentos realizados em colunas, demonstraram que o material pode ser utilizado num processo de eliminação e preconcentração de traços de íons metálicos presentes no etanol.

A estabilidade térmica do SiL^+Cl^- é excepcional, desde que resiste a temperaturas de aproximadamente 493K.

O material é também quimicamente estável em meio aquoso e etanólico, sendo que o mesmo pode ser facilmente regenerado e usado durante longo período sem perda da capacidade específica.

REFERENCIAS

1. G.V. Lisichkin, G.V. Kudryavtsev and P.N. Nesterenko, Zh. Anal.Khim.,38,1684(1983).
2. L.A. Benderskaya, E.S. Boichinova, R.B. Nikolaeva and I.K. Vinter, Zh. Prikl. Khim.,55,551(1982).
3. Le Van So, J. Radioanal. Nucl. Chem.,99,17(1986).
4. M. Bourdat, Chemtech,370(1974).
5. G.P. Panasyuk, V.A. Onaiko, V.B. Lazarev and G.P. Budova, Dokl. Akad. Nauk SSSR, 244,1356(1979).
6. D.F. Cadogan and D.T. Sawyer, Anal. Chem.,42,190(1970).
7. G.A. Karpenko, A.P. Filippov and K.B. Yatsimirskii, Teoret. Eksp. Khim.,15,564(1979).
8. V.L. Gutsanu and G.N. Dogaru, Zh. Prikl. Khim.,50,2216(1977).
9. I.P. Alimarin, P.N. Nesterenko and V.M. Ivanov, Dokl. Akad. Nauk SSSR, 271, 627(1983).
10. V.M. Ivanov, G.N. Gorbunova, G.V. Kudryavtsev, G.V. Lisichkin and T.I. Shurupova, Zh. Anal. Khim.,39,504(1984).
11. K.Kimura, M. Hakajima and T. Shono, Anal. Lett.,13,741(1980).
12. T.G. Waddell and D.E. Leyden, J. Org. Chem.,46,2406(1981).
13. P.M. Vainshtein, S.I. Kol'tsov and Yu.K. Ezhovskii, Zh. Prikl. Khim.,58,740(1985).
14. G.V. Kudryavtsev, V.M. Ivanov and G.V. Lisichkin, Dokl. Akad. Nauk SSSR,250,635(1980).
15. J. Nawrocki, Chromat.,20,308(1985).
16. J. Chmielewicz and B.A. Morrow, J. Coll. Interf. Sci.,94,319 (1983).

17. Ernst Bayer, Klaus Albert, Jurgen Reiners and Michael Nieder, *J. Chromat.*, 264, 197 (1983).
18. A.M. Gurvich and T.B. Gapon, *Zh. Anal. Khim.*, 27, 933 (1972).
19. D.C. Locke, Schmermund, J.T. and B. Banner, *Anal. Chem.*, 44, 90 (1972).
20. C.R. Hastings, W.A. Aue and F.N. Larsen, *J. Chromat.*, 60, 329 (1971).
21. Hans-Gottfried Genieser, Detlef Gabel and Berno Jastorff, *J. Chromat.*, 269, 127 (1983).
22. M.S. Vigderganz, *Russ. Chem. Rev.*, 36, (1967).
23. Kikuo Terada and Kazumitsu Nakamura, *Talanta*, 28, 123 (1980).
24. O.P. Shvoeva, N.I. Shcherbinina, G.V. Mysoedova, A.M. Sorochan, M.M. Sengavin and S.B. Savvin, *Zh. Anal. Khim.*, 38, 221 (1983).
25. J.C. Moreira and Y. Gushikem, *Anal. Chim. Acta*, 176, 263 (1985).
26. R.E. Surgeon, S.S. Berman, S.N.W. Willie and J.A. Desaulniers, *Anal. Chem.*, 53, 2337 (1981).
27. H. Watanabe, K. Goto, S. Taguchi, J.W. McLaren, S.S. Berman and D.S. Russel, *Anal. Chem.*, 53, 738 (1981).
28. A.M. Varvarin, L.A. Belyakova, V.A. Tertykh, L.A. Lazukina and V.P. Kukhar, *Zh. Ukr. Khim.*, 50, 849 (1984).
29. T.E. Vertinskaya, G.V. Kudryavtsev, T.I. Tikhomirova and V.I. Fadeeva, *Zh. Anal. Khim.*, 40, 1387 (1985).
30. A.M. Varvarin, L.A. Belyakova, V.A. Tertykh, L.A. Lazukina and V.P. Kukhar, *Teoret. Eksp. Khim.*, 21, 739 (1985).
31. V.Ya. Davydov, M.E. Gonzalez, A.V. Kiselev and K. Lenda, *Chromat.*, 14, 13 (1981).

32. A.V. Kiselev, L.V. Tarasova and Ya. I. Yashin, *Chromat.*,13, 599(1980).
33. M. Verzele and N.V. Velde, *Chromat.*,20,239(1985).
34. C.H. Loesch and W. Simon, *Chromat.*,17,669(1983).
35. H. Engelhardt and D. Mathes, *Chromat.*,14,325(1981).
36. J.B. Henry and T.R. Sweet, *Chromat.*,17,79(1983).
37. J.L.M.V.Venne, J.P.M. Rindt, G.J.M.M. Coenen and C.A.M.G. Cramers, *Chromat.*,13,11(1980).
38. G.B. Douglas and J.E. Goings, *Anal. Chim. Acta*,123,19(1981).
39. M.A. Marshall and H.A. Mottola, *Anal. Chem.*,57,729(1985).
40. K.T.D. Bleyker and T.R. Sweet, *Chromat.*,13,114(1980).
41. K. Saitoh, J. Kobayashi and N. Suzuki, *Anal. Chem.*,53,2309 (1981).
42. F.A. Buytenhugs, *J. Chromat.*,218,57(1981).
43. Y. Gushiken and J.C. Moreira, *J. Colloid. Interface. Sci.*, 107,70(1985).
44. Y. Gushiken and M.A.A. Silva, *J. Colloid. Interface. Sci.*, 107,81(1985).
45. W.T. Ford, *Chemtech*,435(1984).
46. P.tundo and P. Venturello, *J. Am. Chem. Soc.*,103,856(1981).
47. P.Tundo, P. Venturello and E. Angeletti, *J. Am. Chem. Soc.*, 104,6551(1982).
48. A.P. Filippov, V.M. Zyatkovskii and I.A. Karpenko, *Teoret. Eksp. Khim.*,17,363(1981).
49. K.B. Yatsimirskii, A.P. Filippov and G.A. Karpenko, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*,251,652(1980).
50. V.M. Vdovin, V.E. Federov, N.A. Pritula and G.K. Fedorova,

- Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim., 2663(1981).
51. J.C. Moreira, " Adsorção de Haletos Metálicos em Sílica Funcionalizada com Grupos 3-propilimidazol: Estudo do Sistema e Aplicação em Preconcentração de Metais". Tese de Doutorado, Instituto de Química, Unicamp, Campinas(1985).
 52. V.V Skopenko, A.K. Trofimchuk and V.N. Zaitsev, Zh. Neorg. Khim., 27, 2579(1982).
 53. V.N. Zaitsev, V.V. Skopenko and A.K. Trofimchuk, Zh. Neorg. Khim., 29, 1222(1984).
 54. L.W. Burggraf, D.S. Kendall, D.E. Leyden and F.P. Perns, Anal. Chim. Acta, 129, 19(1981).
 55. S. Shinoda and Y. Saito, Inorg. Chim. Acta, 63, 23(1982).
 56. G.M. Ort and J.S. Fritz, Anal. Chem., 50, 1328(1978).
 57. T.I. Tikhomirova, I.M. Loskutova, V.I. Fadeeva, I.R. Zmievs kaya and G.V. Kudryavtsev, Zh. Anal. Khim., 39, 1630(1984).
 58. V.M. Vdovin, V.E. Fedorov, N.A. Pritula and G.K. Fedorova, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim., 181(1982).
 59. V.Z. Sharf, A.S. Gurorets, L.P. Finn, I.B. Slinyakova, V.N. Krutii and L.Kh. Freidlin, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim., 104(1979).
 60. D.E. Leyden, D.S. Kendall and T.G. Wadell, Anal. Chim. Acta, 126, 207(1981).
 61. V.V. Skopenko, T.P. Lishko, T.A. Sukhan and A.K. Trofimchuk, Ukr. Khim. Zh., 50, 566(1984).
 62. V.N. Zaitsev, A.K. Trofimchuk and V.V. Skopenko, Teoret. Eksp. Khim., 19, 632(1983).
 63. S.B. Grinenko, V.M. Belousov, A.M. Noskov, N.N. Lysova, E.F.

- Bugerenko and E.A. Chernyshev, Ukr. Khim. Zh., 49, 136 (1983).
64. V.V. Skopenko, V.N. Zaitsev and A.K. Trofimchuk, Ukr. Khim. Zh., 51, 3 (1985).
65. M. Gimpel and K. Unger, Chromat., 16, 117 (1982).
66. M. Kobayashi, K. Saitoh and N. Suzuki, Chromat., 18, 441 (1984).
67. F. Vernon and M. Rayanakorn, Chromat., 13, 611 (1980).
68. R.S. Field, D.E. Leyden and R.S.S. Murthy, Anal. Chim. Acta, 186, 123 (1986).
69. C. Fulcher, M.A. Crowell, R. Bayliss, K.B. Holland and J.R. Jezorek, Anal. Chim. Acta, 129, 29 (1981).
70. M.D. Matteenci and M.H. Caruthers, Tetrahedron Lett., 21, 719 (1980).
71. J.X. Khym, "Analytical Ion-Exchange Procedure in Chemistry and Biology", Prentice-Hall, Englewood Cliffs, (1974).
72. J.S. Fritz, D.T. Gjerde and C. Pohlandt, "Ion Chromatography", Huthig, New York (1982).
73. R.W. Grimshaw and C.E. Harland, "Ion-Exchange: Introduction to Theory and Practice", The Chemical Society, London, (1975).
74. C.C. Valenzuela, R.A. García and F.S. Vega, An. Quím., 78, 5 (1982).
75. D. Nandan and A.R. Gupta, J. Chem. Soc. Faraday. Trans., 78, 971 (1982).
76. A. Dyer and S.A. Malik, J. Inorg. Nucl. Chem., 43, 2975 (1981).
77. R.P. Bhatnagar and D.D. Mishra, J. Indian Chem. Soc., 58, 804 (1981).
78. C.J. Suckling, J. Chem. Soc. Rev., 6, 215 (1977).
79. I.M. Gimanova, V.N. Postnov and V.B. Aleskovskii, Dokl. Akad.

- Nauk SSSR, 278, 362 (1984).
80. P.R. Moses, L. Wier and R.W. Murray, *Anal. Chem.*, **47**, 1882 (1975).
81. J.R. Lenhard and R.W. Murray, *J. Electroanal. Chem.*, **78**, 195 (1977).
82. C.M. Elliot and R.W. Murray, *Anal. Chem.*, **48**, 1247 (1977).
83. W.C. Moreira, "Propriedades de Troca Ionica do Cloreto de Piridinio Imobilizado Sobre Sílica Gel", Tese de Mestrado, Instituto de Química, Unicamp, Campinas (1986).
84. P. Tundo, P. Venturello and E. Angeletti, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 6547 (1982).
85. J.R. Mc Divitt and G.L. Humphrey, *Spectrochim. Acta*, **30A**, 1021 (1974).
86. M. Gerloch and M.R. Manning, *Inorg. Chem.*, **20**, 1051 (1981).
87. J.V. Quagliano, A.K. Banerjee, V.L. Goedken and L.M. Vallarino, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 482 (1970).
88. B.B. Garrett, V.L. Goedken and J.V. Quagliano, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 489 (1970).
89. L.M. Vallarino, V.L. Goedken and J.V. Quagliano, *Inorg. Chem.*, **11**, 1466 (1972).
90. V.L. Goedken, J.V. Quagliano and L.M. Vallarino, *Inorg. Chem.*, **8**, 2331 (1969).

"PROPRIEDADES DO 1,4 - DIAZABICICLO [2,2,2]
OCTANO IMOBILIZADO SOBRE SÍLICA.

ERRATA

Paginas

32 Na Expressão MA_N^{m-N} e Na Equação 4
Leia-se Cl em Vez de A.

33 Na Expressão MA_N^{m-N} Leia-se Cl em Vez
de A.