

BR 7331363
INIS - BR - - 3156

UNESP — UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“Júlio de Mesquita Filho”
INSTITUTO DE QUÍMICA DE ARARAQUARA

**“EXTRAÇÃO DE ÍONS LANTANÍDEOS(III) DE SOLUÇÃO
AQUOSA PELO SAL DE SÓDIO DA N(4-AMINOBENZOATO)-
PROPIL-SÍLICA GEL”**

REGINA CÉLIA RETAMERO

Dissertação para a obtenção do Título
de Mestre em Química Analítica

Orientador: Prof. Dr. JOSÉ CELSO MOREIRA

ARARAQUARA — SP
1991

UNESP — UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“Júlio de Mesquita Filho”
INSTITUTO DE QUÍMICA DE ARARAQUARA

*Média 10,0
com distinção*

**“EXTRAÇÃO DE ÍONS LANTANÍDEOS(III) DE SOLUÇÃO
AQUOSA PELO SAL DE SÓDIO DA N(4-AMINOBENZOATO)-
PROPIL-SÍLICA GEL”**

REGINA CÉLIA RETAMERO

**Dissertação para a obtenção do Título
de Mestre em Química Analítica**

Orientador: Prof. Dr. JOSÉ CELSO MOREIRA

ARARAQUARA — SP
1991

Aos meus pais ,
irmãos e
sobrinhos

D E D I C O

AGRADECIMENTOS

- A Deus pela minha vida
- Ao Prof. Dr. José Celso Moreira pela orientação e confiança depositada no decorrer do trabalho.
- A Prof.^a Dr.^a Elizabeth Berwerth Stucchi pelos óxidos de lantanídeos fornecidos, pelas discussões e sugestões.
- Ao Prof. Dr. Joaquim Theodoro de Souza Campos pela sugestão do tema, pelas discussões e sugestões e pelo paciente trabalho no auxílio da redação.
- A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo suporte financeiro.
- Aos Professores do Departamento de Química Analítica pelo Curso de Pós-Graduação.
- Ao Instituto de Química da UNICAMP pelos Espectros de Infravermelho.
- A Nelde Felício Perrucci do Departamento de Físico Química pelas medidas de área superficial específica (BET).

- A *Luisa Theruko Utumi* pelo paciente trabalho de datilografar os manuscritos e ao *Ernesto Gasparotto Júnior* pelas figuras.
- A *Tracema Benedetti* pela amizade e auxílio no laboratório.
- A *Maria do Carmo Luiz* pela amizade e apoio nas horas difíceis.
- Aos professores, funcionários e alunos do Departamento de Tecnologia pela acolhida, amizade e convivência fraterna.
- Aos amigos *Pedro, Natal, Manoel* e monografistas pelo convívio no laboratório.
- Aos demais amigos do Instituto.
- A todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

A sílica gel 60 de área superficial específica $486 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ foi modificada quimicamente com o ligante 4-amino benzoato de sódio em meio etanol-água (1:1). Em consequência da funcionalização, a área superficial específica diminuiu de $188 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ em relação ao material de partida.

A análise de nitrogênio forneceu uma quantidade de grupos ligantes presentes na superfície da sílica gel igual a $0,99 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$.

A adsorção de íons metálicos foi efetuada partindo-se de soluções aquosas aproximadamente $2 \times 10^{-3} \text{ M}$ dos cloretos de Pr(III), Nd(III), Eu(III), Dy(III) e Ho(III). Nestes experimentos verificou-se que o sistema atinge o equilíbrio de adsorção muito rapidamente e que o pH do meio tem grande influência no processo de adsorção, sendo que o número de moles do metal adsorvido na matriz variou entre $10,00$ e $17,00 \times 10^{-5}$ moles $\cdot \text{g}^{-1}$ em $\text{pH} \approx 5$ para todos os lantanídeos, onde as curvas de adsorção atingem o patamar de equilíbrio.

Observou-se que a adição de um excesso de cloreto de sódio para acertar a força iônica do meio, provoca uma diminuição acentuada da capacidade de adsorção dos íons lantanídeos(III).

Verificou-se ainda que em experimentos de pré-concentração em batelada onde o número de moles de metal inicial se manteve constante e igual a $4,45 \times 10^{-6}$ moles ocorre praticamente 100% de adsorção do íon metálico pela fase sólida em $\text{pH } 3,7$.

ABSTRACT

The silica gel 60 of specific superficial area $486 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ was modified chemically with the ligand 4-amino-benzoato of sodium in water-ethanol environment (1:1). Because of the functionalization, the specific superficial area diminished from $188 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ in relation to the material from the beginning.

The nitrogen analysis supplied a quantity of groups bounded that occurred on the silica gel surface corresponding to $0,99 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$.

The adsorptions of metallic ions were from water solutions at approximately $2 \times 10^{-3} \text{ M}$ of chloride of Pr(III), Nd(III), Eu(III), Dy(III) and Ho(III). In these experiments we could see that the system gets the equilibrium of adsorption rapidly and that the pH of the environment has a great influence on the process of adsorption, being that the number of metal mols adsorpted in the matrix varied between $10,00$ and $17,00 \times 10^{-5} \text{ mols} \cdot \text{g}^{-1}$ with a pH of approximately 5 for all the lanthanides, where the adsorption curves reach equilibrium.

We observe that the addition in one excess of sodium chloride to achieve the ionic force of the environment, it provokes a great diminution of adsorption capacity from the lanthanides ions(III).

We verified that in experiment of preconcentration where the number of initial metal mols maintained constantly and the same at $4.45 \times 10^{-6} \text{ mols}$ occurs practically 100% of adsorption of metallic ions by the solid phase in pH 3,7.

I N D I C E

	Página
RESUMO -----	i
ABSTRACT -----	ii
CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO E OBJETIVOS -----	01
I.1. SÍLICA GEL -----	01
I.1.1. Considerações Gerais sobre a Sílica Gel --	01
I.1.2. Propriedades da Sílica Gel -----	02
I.1.3. Composição da Sílica Gel -----	03
I.1.4. A Química da Superfície da Sílica Gel ----	07
I.2. ADSORÇÃO SOBRE A SUPERFÍCIE DA SÍLICA GEL -----	07
I.2.1. Adsorção em Fase de Vapor -----	08
I.2.2. Adsorção em Solução Não-Aquosa -----	08
I.2.3. Adsorção em Solução Aquosa -----	09
I.3. MODIFICAÇÃO DA SUPERFÍCIE DA SÍLICA GEL -----	09
I.3.1. Ligação do Tipo ($\equiv\text{Si-O-C}\equiv$) -----	11
I.3.2. Ligação do Tipo ($\equiv\text{Si-NH-C}\equiv$)-----	11
I.3.3. Ligação do Tipo ($\equiv\text{Si-C}\equiv$)-----	12
I.4. COMPLEXO METÁLICO SUPORTADO -----	13
I.5. APLICAÇÕES DA SÍLICA GEL FUNCIONALIZADA -----	16
I.5.1. Aplicações em Cromatografia -----	16
I.5.2. Aplicações em Pré-Concentração de Íons Metálicos -----	16

I.6.	ASPECTOS GERAIS SOBRE TERRAS RARAS -----	19
I.7.	OBJETIVOS -----	24
CAPÍTULO II - PARTE EXPERIMENTAL -----		25
II.1.	REAGENTES -----	25
II.2.	SOLVENTES -----	25
II.3.	PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES -----	26
II.4.	PREPARAÇÃO DO 4-AMINOBENZOATO DE SÓDIO -----	28
II.5.	PREPARAÇÃO DA 3-CLOROPROPIL-SÍLICA GEL -----	28
II.6.	PREPARAÇÃO DO SAL DE SÓDIO DA N(4-AMINOBENZOATO)-PROPIL-SÍLICA GEL -----	28
II.7.	CARACTERIZAÇÃO DA SÍLICA GEL FUNCIONALIZADA ---	29
II.7.1.	Análise de Nitrogênio pelo Método de Kjeldahl -----	29
II.7.2.	Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho -----	29
II.7.3.	Medida de Área Superficial Específica pelo Método de BET -----	30
II.8.	ADSORÇÃO DE IONS METÁLICOS NA SUPERFÍCIE DA SÍLICA GEL MODIFICADA -----	30
II.8.1.	Influência do Tempo de Agitação na Adsorção -----	30

II.8.2. Influência do pH na Adsorção dos Íons Lantanídeos (III) -----	31
II.8.3. Influência do Cloreto de Sódio na Adsorção dos Íons Lantanídeos(III)-----	31
II.8.4. Prê-Concentração de Íons Lantanídeos (III) em Batelada -----	32
 CAPÍTULO III - RESULTADOS E DISCUSSÃO -----	 33
III.1. PREPARAÇÃO DA 3-CLOROPROPIL-SÍLICA GEL -----	33
III.2. PREPARAÇÃO DO SAL DE SÓDIO DA N-(4-AMINOBENZO <u>A</u> TO) PROPIL-SÍLICA GEL -----	33
III.3. ANÁLISE DE NITROGÊNIO PELO MÉTODO DE KJELDHAL-	34
III.4. ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO -----	34
III.5. DETERMINAÇÃO DA ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA(S _{BET}) ----	38
III.6. ADSORÇÃO DE ÍONS LANTANÍDEOS(III) NA SUPERFÍ CIE DA Na(4-AB-SG) -----	39
III.6.1. Influência do Tempo de Contato na Adsorção -----	40
III.6.2. Influência do pH na Adsorção -----	41
III.6.3. Influência da Adição de Cloreto de Sódio na Adsorção -----	48
III.6.4. Prê-Concentração de Íons Lantanídeos (III) em Batelada -----	52
 CAPÍTULO IV - CONCLUSÕES -----	 59
 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS -----	 61

1. INTRODUÇÃO

1.1. SÍLICA GEL

1.1.1. Considerações Gerais sobre a Sílica Gel.

Pode-se considerar a sílica gel como uma rede tridimensional rígida constituída por partículas contíguas de sílica gel coloidal, formadas pela polimerização do ácido silícico, $\text{Si}(\text{OH})_4$ e por agregação de partículas de sílica coloidal^(1,2). O material polimérico apresenta características amorfas, mas admite-se a presença de uma estrutura regular organizada, embora parcial, devido sua porosidade e área superficial⁽³⁾.

Convencionalmente prepara-se a sílica pela adição de ácido sulfúrico⁽¹⁾ ou clorídrico⁽²⁾ ou mesmo de dióxido de carbono⁽²⁾ a uma solução de silicato de sódio^(1,3). Nesta etapa os íons silicato (SiO_4^{4-}) transformam-se em ácido silícico, $\text{Si}(\text{OH})_4$ monomérico o qual se polimeriza formando macromoléculas, como as do ácido dissilícico e trissilícico, formando uma solução coloidal de partículas esféricas de ácido polissilícico com diâmetro de aproximadamente 10nm ^(1,4).

As partículas se agrupam após completar a polimerização e se separam da água mãe, formando um hidrogel que se contrai sendo posteriormente lavado e purificado. Por aquecimento a 393K ocorre uma condensação adicional entre as partículas com a conversão do hidrogel em xerogel^(3,4).

Entre os fatores que afetam o tamanho, o volume dos poros e área superficial^(2,3,5) deve-se destacar o pH do meio reacional e o tratamento posterior do hidrogel.

Unger e Sharf^(4,6) desenvolveram um método para a obtenção de sílica gel utilizando como material de partida tetraetoxisilano (TES) dissolvido em etanol e uma pequena quantidade

de de água e ainda um catalisador ácido. Para obter esferas de sílica porosa, polietoxisiloxano foi emulsificado em uma mistura etanol/água sob agitação vigorosa. Por adição de amônia (utilizada como catalisador) há a conversão para hidrogel. Após lavagem e secagem um produto poroso é obtido. Os parâmetros de estrutura de poro podem ser variados pela concentração do catalisador na reação de policondensação. O diâmetro das partículas resultantes pode ser variado (1-100 μ m) pela variação da viscosidade do PES (que é determinada pelas condições de hidrólise) e pela velocidade de agitação durante emulsificação. Utiliza-se este método apenas quando se deseja obter um material extremamente puro, pois ele é muito dispendioso.

I.1.2. Propriedades da Sílica Gel.

A sílica gel é constituída por um material resistente, poroso e amorfo, que forma partículas irregulares, que se podem triturar e selecionar granulometricamente. Dependendo do método de preparação pode-se obter as partículas de sílica na forma esférica o que permite seu uso como fase estacionária em cromatografia ou como suporte de catalisadores⁽⁴⁾.

Os tipos de sílica gel geralmente utilizados em laboratório, possuem área superficial específica entre 300-800 m². g⁻¹, com diâmetro médio de poro entre 20 - 150 Å⁽²⁾ e contém como impurezas íons Na(I), Ca(II), Al(III), Fe(III) e Ti(IV) em níveis de 0,01 a 0,05% cada⁽¹⁾.

Um material poroso geralmente difere de outros sólidos na sua capacidade em adsorver gases, vapores ou solutos, permitindo assim o seu uso em diversas áreas, como: catálise, cromatografia⁽⁴⁾, etc.

Do ponto de vista físico, as propriedades superficiais da sílica gel associadas aos fenômenos de adsorção são: área superficial específica, tamanho das partículas e diâmetro médio dos poros, distribuição do tamanho dos poros e volume específico dos poros⁽⁴⁾.

A área superficial específica dá uma idéia da extensão da superfície do material disponível a interações químicas e físicas e se exprime em relação a massa do material ($m^2 \cdot g^{-1}$).

Os métodos mais utilizados para sua medida se baseiam na adsorção de gases e entre estes podemos citar o de Brunauer, Emmett e Teller⁽⁷⁾, conhecido como BET, que consiste na determinação do volume de nitrogênio adsorvido pelo material sob diversas pressões na temperatura do nitrogênio líquido (77K).

Pode-se classificar a sílica gel em função da porosidade em 2 grupos⁽¹⁾:

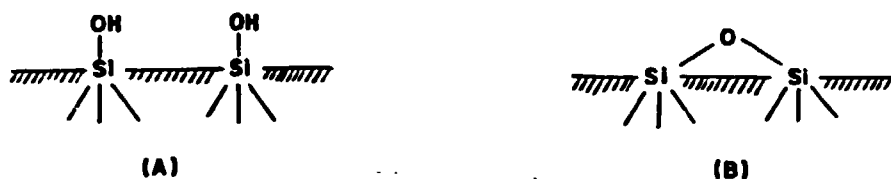
a. de poros pequenos, com diâmetro médio de poro de 2,5 nm, área superficial específica da ordem de $700 m^2 \cdot g^{-1}$ e volume de poro de aproximadamente $0,4 cm^3 \cdot g^{-1}$.

b. de poros grandes, com diâmetro de poro de cerca de 14 nm, área superficial específica aproximada de $300 m^2 \cdot g^{-1}$ e volume de poro da ordem de $1,0 cm^3 \cdot g^{-1}$.

As propriedades superficiais, juntamente com a estrutura química da superfície da sílica gel são os fatores que governam os fenômenos físicos e químicos que ocorrem no material, daí o grande interesse em seu estudo^(8,9).

1.1.3. Composição da Sílica Gel

A superfície da sílica gel apresenta grupos silanóis (A), moléculas de água e em seu interior grupos siloxanos (B) como pode-se ver a seguir:



A Figura 1 ilustra os vários tipos de grupos hidroxilas presentes na sílica gel⁽²⁾.

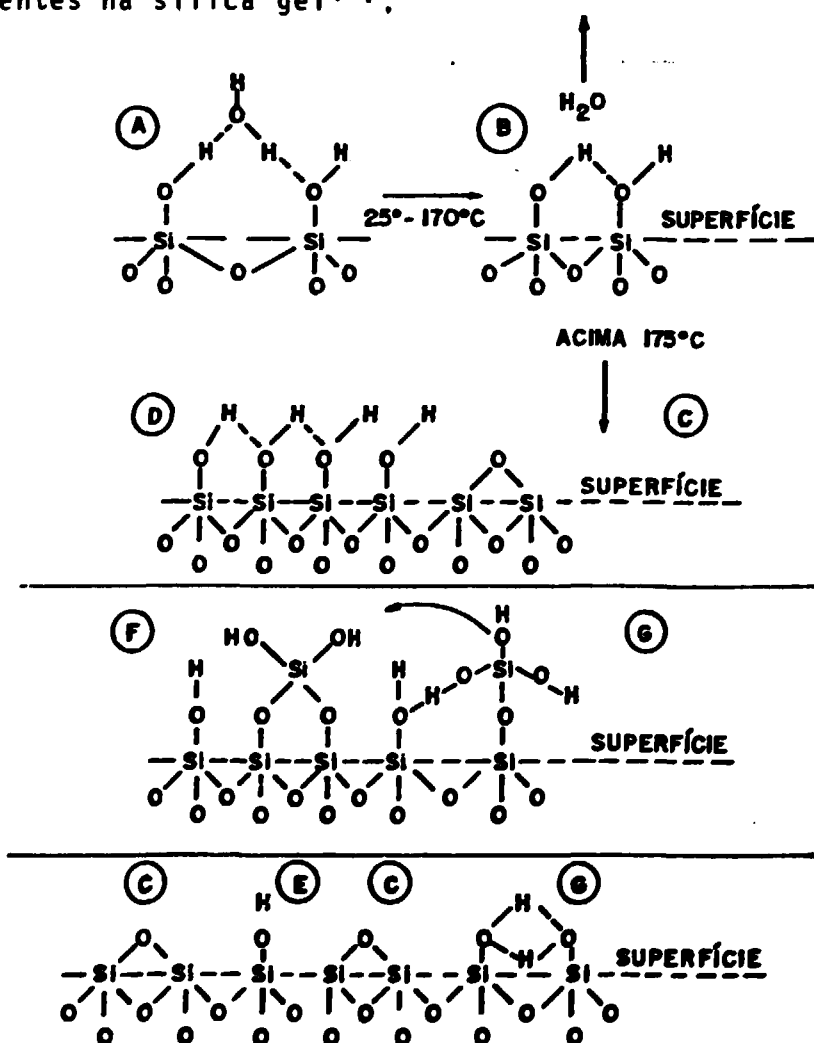


Fig. 1 - Tipos de grupos hidroxilas existentes sobre a superfície da sílica gel: A - vicinal hidratado; B - vicinal anidro; C - siloxano; D - superfície hidroxilada; E - isolado; F - geminal, G - vicinal ligado por pontes de hidrogênio; F e G não existem em superfície que foi hidratada.

O tratamento t ermico   um dos fatores que afeta a constitui o da superfície. Alguns autores, baseados em estudos de desidrata o, propuseram a existência de moléculas de água ligadas aos grupos hidroxilas através de pontes de hidrogênio e outras por liga o es coordenadas⁽¹⁰⁾ entre um par de elétrons livres do oxig nio da molécula de água e os orbitais vazios do átomo de silício como se pode ver na Figura 2. Essas moléculas se ligariam mais fortemente a superfície, sendo removidas somente a temperaturas acima de 473K⁽¹⁰⁾.

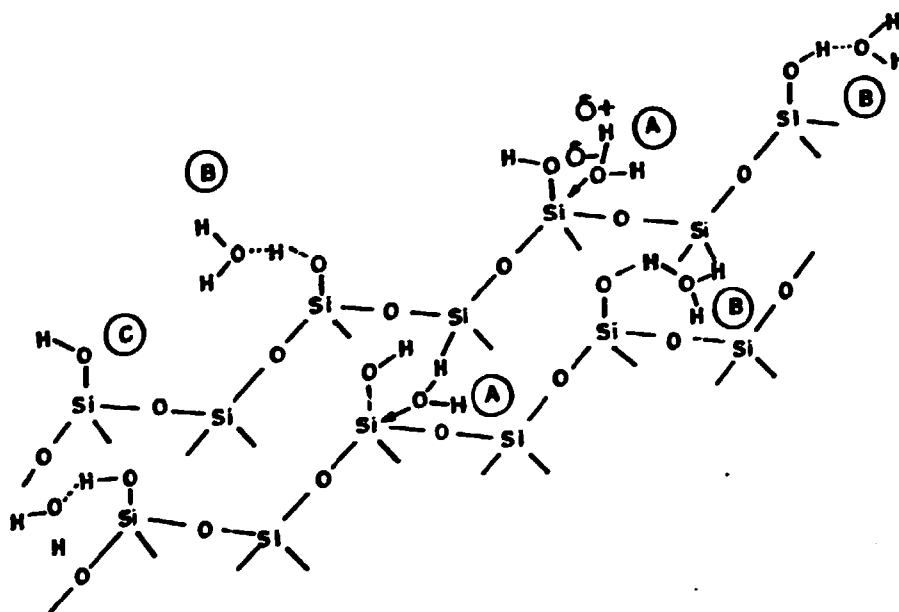


Figura 2 - Superfície hidratada da sílica gel (indicam-se as intera o es coordenativas (pontos A), as intera o es com moléculas de água por pontes de hidrogênio (pontos B) e os grupos hidroxilas livres (ponto C)).

Para que o material apresente uma superfície adsorvente, deve-se ter um número máximo de grupos hidroxilas por unidade de área e deve-se remover⁽¹¹⁾ a água adsorvida fisicamente ou ligada por pontes de hidrogênio, sendo que esta remo o o ocorre

re entre 373 - 423 K^(2,4,10). A condensação dos grupos silanóis, com a conseqüente liberação de moléculas de água e formação de grupos siloxanos inicia-se em torno de 443K⁽²⁾. A Figura 3 ilustra uma superfície de sílica gel aquecida a 473K⁽²⁾ na qual se removeu a água ligada por pontes de hidrogênio, ocorrendo a formação de novas pontes de hidrogênio entre os grupos silanóis, permanecendo ainda as moléculas de água coordenadas⁽²⁾.

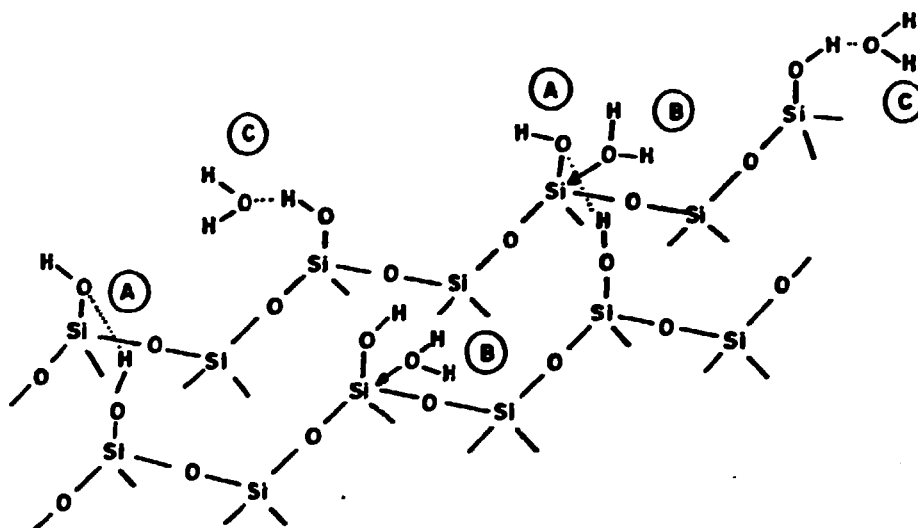


Figura 3 - Superfície da sílica gel ativada a 473K (A - ponte de hidrogênio entre os grupos silanóis; B - água coordenada; C - ponte de hidrogênio com água).

Um aquecimento entre 473 e 773K conduz a um aumento na quantidade de sítios A e o desaparecimento dos sítios B e C. A 670K remove-se quase a metade dos grupos silanóis e os restantes que na maioria são vicinais podem adsorver água, rehidratando a superfície. Acima de 670 - 720K removem-se mais grupos silanóis, aumentando a quantidade de grupos siloxanos promovendo a existência de grupos silanóis isolados, dificultando a rehidratação⁽¹²⁾. Em torno de 1020K estarão presentes somente grupos isolados^(13,14).

Os parâmetros necessários para a descrição das pro-

priedades da superfície⁽¹⁵⁾ são a concentração, a coordenação e a estereoquímica dos grupos silanóis. Os métodos mais utilizados nestes estudos são: espectroscopia na região do infravermelho^(9,16-18,19), ressonância magnética nuclear protônica⁽²⁰⁾ e aqueles que envolvem modificações da superfície com agentes químicos^(9,15,21).

Através destes estudos, os valores encontrados para a concentração de grupos silanóis na superfície variaram de 4,5 - 8,0 grupos OH/nm², dependendo do tipo de sílica, quando submetida a aquecimento à 393 - 423K^(2,4,9,15,22). A quantidade de grupos ^{OH} na sílica gel se situa entre 4 e 5 por nm²^(1,23).

I.1.4. A Química da Superfície da Sílica Gel.

Os grupos silanóis existentes na superfície da sílica gel se comportam como um ácido fraco, com pK_a em torno de 9,0 e formam pontes de hidrogênio fortes com moléculas de água, álcoois e éteres, interagindo fracamente com benzeno e olefinas⁽¹⁾. Estes grupos determinam o comportamento químico da superfície, permitindo a adsorção física de várias substâncias e as interações químicas com substituições dos grupos OH por moléculas orgânicas⁽²⁴⁾.

I.2. ADSORÇÃO SOBRE A SUPERFÍCIE DA SÍLICA GEL.

O principal fator envolvido na adsorção de moléculas na fase vapor ou em solventes não-aquosos sobre superfícies do gel são as pontes de hidrogênio formadas entre as moléculas de água e os grupos silanóis⁽²⁾.

A porosidade da superfície adsorvente e a polaridade da molécula afetam a adsorção. Como regra geral pode-se dizer que os adsorventes não-polares adsorvem melhor solutos não-polares, enquanto que os adsorventes polares adsorvem melhor solutos polares.

As dimensões dos poros e o tamanho das moléculas do soluto influenciam a porosidade. O aumento da porosidade do material adsorvente provoca um aumento na adsorção de moléculas menores. Por outro lado, quando as moléculas maiores não conseguem penetrar nos poros a adsorção decresce, ou em alguns casos torna-se lenta.

1.2.1. Adsorção em fase de Vapor.

Vários estudos realizados em fase de vapor indicaram que para a adsorção ser máxima a superfície da sílica deve estar isenta de água adsorvida e possuir uma concentração máxima de grupos silanóis⁽²⁾. Assim, a sílica gel deve ser desidratada previamente à aproximadamente 453K⁽²⁵⁾.

1.2.2. Adsorção em Solução Não-Aquosa.

Numerosos são os estudos de adsorção realizados em solventes não-aquosos, sendo que a adsorção de moléculas orgânicas abrange diversos aspectos, como o posicionamento estereoquímico das mesmas sobre a superfície⁽²⁾, estudos espectroscópicos⁽²⁶⁾, destinados a determinação do grau de interação dessas moléculas com os grupos silanóis, bem como a influência do solvente na adsorção⁽²⁷⁾.

A adsorção de sais inorgânicos solúveis em solventes orgânicos ocorre em presença de pequena quantidade de água onde ocorre a adsorção tanto do cátion quanto do ânion. Na presença de grande quantidade de água ou álcool não ocorre a adsorção do sal devido ao aumento da solubilidade do sal no solvente (água) e ao bloqueio dos grupos silanóis da superfície por formação de pontes de hidrogênio com o álcool⁽²⁸⁾.

I.2.3. Adsorção em Solução Aquosa.

Há vários trabalhos na literatura sobre a adsorção na sílica de íons metálicos a partir de solução aquosas⁽²⁾. Entre os fatores que influenciam esta adsorção podem-se citar o pH e a força iônica do meio, utilizando-se o primeiro como um fator de controle em processos de separação⁽²⁹⁾.

I.3. MODIFICAÇÃO DA SUPERFÍCIE DA SÍLICA GEL.

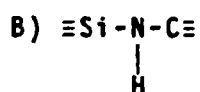
Nos últimos anos têm-se desenvolvido muitos trabalhos visando a síntese, investigação e uso de materiais modificados quimicamente para diversas finalidades. Os suportes sólidos empregados para tal finalidade devem possuir uma superfície com certa reatividade à qual se podem ligar quimicamente compostos orgânicos⁽³⁰⁾.

Os suportes utilizados para tais modificações compreendem materiais orgânicos como celulose, poliestireno, silicinas, polímeros acrílicos e inorgânicos como sílica gel, aluminas, dióxido de titânio, óxido de estanho(IV), zeólitos^a

e vidro^(31, 32). O adsorvente inorgânico mais empregado como suporte é a sílica gel, pelo fato de existir uma grande variedade de sílicas com diferentes superfícies específicas e dimensões de poros, além de sua superfície ter sido completamente estudada e poder ser modificada facilmente⁽³⁰⁾. Sua reatividade se deve à presença de grupos silanóis superficiais, que possibilitam a introdução de grupos funcionais orgânicos ligados covalentemente à superfície do material.

O uso destes materiais em diversas áreas tem estimulado o seu estudo. Entre as principais aplicações podemos citar: a adsorção de substâncias orgânicas da água e ar^(33,34), como fase estacionária em cromatografia^(23,35-37), na pré-concentração de traços de elementos^(38,42), na modificação de superfície de eletrodos⁽⁴³⁾, na indústria de vidros⁽⁴⁴⁾, em catalisadores suportados^(31,45,46).

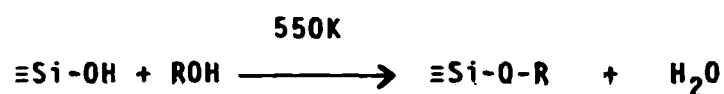
Os principais tipos de ligações existentes entre a superfície da sílica gel e as moléculas orgânicas ancoradas são:



As estabilidades térmicas, hidrolíticas e as dificuldades na preparação de materiais que contenham estes tipos de ligação aumentam na seguinte ordem: A < B < C^(35,36).

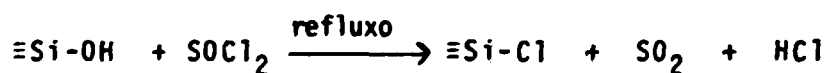
I.3.1. Ligação do Tipo ($\equiv\text{Si-O-C}\equiv$)

A superfície da sílica gel é constituída por grupos silanóis de caráter fracamente ácido, que podem reagir diretamente com álcoois à temperaturas elevadas^(35,36) formando alcóxidos:



O álcool metílico é o único que consegue reagir praticamente com todos os grupos silanóis; isto se deve ao facto de que ele possui uma pequena cadeia linear, que gera um pequeno impedimento estérico⁽²⁾.

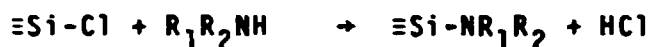
Uma outra maneira de se obter o derivado alcóxido é clorar primeiramente a superfície do adsorvente com clorato de tionila e em seguida proceder a reação com álcool^(35,47).



Deve-se observar que as ligações tipo $\equiv\text{Si-O-C}\equiv$ hidrolisam facilmente^(35, 36) e quando isto ocorre há regeneração do álcool dando origem a siloxano⁽²⁾.

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

Forma-se este tipo de ligação pela reação entre sílica clorada e aminas (primárias ou secundárias)^(35,48).



As fases estacionárias que contêm este tipo de ligação são estáveis no intervalo de pH entre 4 e 8, sendo utilizadas em cromatografia líquida de alta eficiência^(35,48).

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

Este tipo de ligação é a mais difícil de obter em comparação com as anteriores. No entanto, é a que apresenta maior estabilidade térmica e hidrolítica.

A literatura registra vários métodos para a obtenção deste tipo de ligação :

1) Tratamento da Superfície Clorada com um reagente de Grignard⁽³⁶⁾ :



onde:

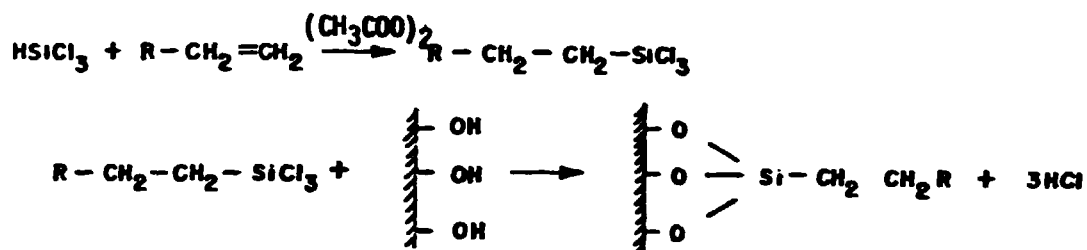
R = radical orgânico e

X = Cl, Br, I.

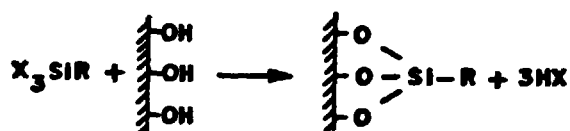
2) Reação da Sílica Clorada com Compostos Organometálicos de Lítio⁽⁴⁷⁾



3) Reação de Triclorossilano com Olefinas⁽⁴⁹⁾



4) Reação de alcoxissilanos com os grupos silanóis da sílica gel^(1,50)



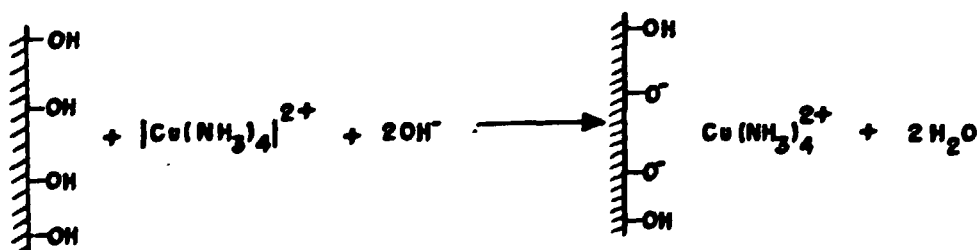
onde:

X = -OCH₃ , -OC₂H₅ e

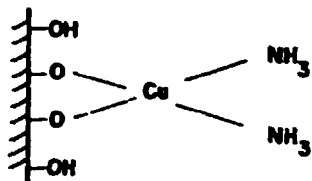
R = radical orgânico ligado a um grupo funcional.

1.4. COMPLEXO METÁLICO SUPORTADO

Podem-se obter complexos metálicos imobilizados utilizando-se as propriedades ácidas do suporte; como se pode ver no seguinte exemplo⁽¹⁾:



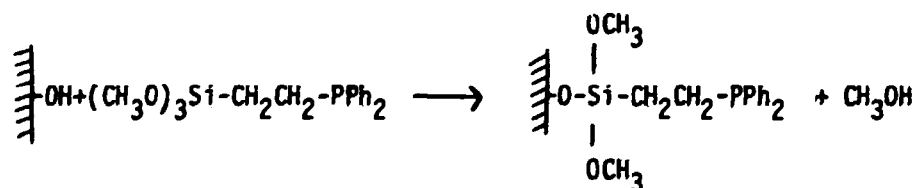
Devido à labilidade dos ligantes NH_3 , pode-se formar a seguinte espécie^(1,4?).



Realiza-se a regeneração da sílica gel com consequente separação dos íons Cu(II) pela adição de ácido diluído⁽⁵¹⁾.

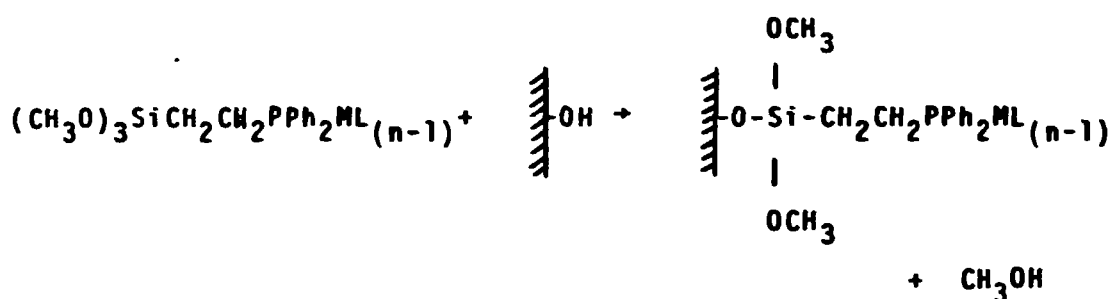
Podem-se obter complexos metálicos mais estáveis com a introdução de grupos funcionais orgânicos na superfície da sílica. Existem dois caminhos pelos quais se podem obter complexos suportados contendo grupo funcional orgânico⁽³¹⁾:

1) **Fixação do Grupo Funcional Coordenante na Superfície do Suporte, seguida de Complexação**^(31,50)



2) **Formação do Complexo com Metoxilano com consequente fixação à Superfície**^(31,50)





A primeira rota apresenta algumas vantagens, como:

a) Possibilita a preparação de complexos que são instáveis em solução, pois a rigidez da estrutura evita interações moleculares^(31,50).

b) Torna possível a preparação de compostos com grupos funcionais orgânicos ligados à superfície a partir de um grupo orgânico anteriormente ligado, utilizando-se métodos que não seriam possíveis através de outra via⁽⁵⁰⁾.

Exemplo: A reação entre $\begin{array}{c} | \\ | \\ | \\ | \\ | \end{array} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ e 4-picolil-lítio (4-LiCH₂C₅H₄N) produz $\begin{array}{c} | \\ | \\ | \\ | \\ | \end{array} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$, ao passo que a reação com (CH₃O)₃SiCH₂CH₂CH₂Cl não ocorre, devido a reatividade do grupo metoxílico.

c) A superfície da sílica gel após a reação com os grupos ligantes poderia continuar reativa devido a presença de grupos silanóis que não reagiram. No entanto, podem-se removê-los por meio de uma reação de sililação, diminuindo assim a polaridade da superfície. Isto possibilita o controle do microambiente do centro catalítico e em consequência o da atividade e da seletividade do catalisador que será suportado⁽⁵⁰⁾.

A principal desvantagem do primeiro caminho apresentado é a dificuldade de uma caracterização precisa do complexo formado na superfície do suporte e no caso de catalisadores, de seus sítios ativos. O segundo método, ao contrário, per-

mite caracterizar o complexo fora do suporte por meio das técnicas analíticas convencionais com a vantagem de controlar a razão metal-ligante. No entanto, não se podem isolar cristais de muitos complexos deste tipo.

I.5. APLICAÇÕES DA SÍLICA GEL FUNCIONALIZADA

Além das inúmeras aplicações da sílica gel, a sua utilização se concentra nas mais diversas áreas, como por exemplo: na incorporação em materiais odontológicos, como em resinas compostas⁽⁵²⁾, no reforçamento de sólidos orgânicos, como é o caso da borracha⁽²⁾, em catálise⁽³¹⁾, em cromatografia, em pré-concentração de íons metálicos, etc. Neste trabalho, dar-se-á uma atenção especial a sua utilização em cromatografia e em pré-concentração de íons metálicos.

I.5.1. Aplicações em Cromatografia

Halász e Sebastian⁽³⁵⁾ foram os primeiros a estudar a preparação de fases quimicamente ligadas e sua utilização em cromatografia.

As fases estacionárias quimicamente ligadas apresentam algumas vantagens em relação as fases estacionárias convencionais, como⁽³⁵⁾:

1) Permitem uma variação da seletividade da fase estacionária pelo uso de diferentes grupos funcionais imobilizados na superfície.

2) Geralmente se obtêm os cromatogramas com uma linha base bastante estável, o que permite obter excelentes resultados em cromatografia gasosa de fluxo programado; conse

quentemente, podem-se separar e detectar quantidades muito pequenas da amostra o que aumenta a precisão da análise.

As fases mais utilizadas em cromatografia líquida são: aminas $|-(CH_2)_nNH_2|$, nitrilas $|-(CH_2)_nCN|$, fenila $|-(CH_2)_nC_6H_5|$, octadecila $|-(CH_2)_{17}CH_3|$, além de várias resinas trocadoras de íons (23).

As fases ligadas mais utilizadas na cromatografia gasosa são as resinas polietilenoglicólicas, os grupos alquila e organosilano poliméricos (23). Os estudos nesta área, mostram que solutos não-polares interagem com o alcano ligado à superfície através de um mecanismo de adsorção o que ocasiona sua retenção na coluna (53).

Têm-se utilizado a sílica gel funcionalizada contendo grupos coordenados ancorados para a complexação de íons metálicos (39) e também como trocador iônico (54). As resinas de troca iônica frequentemente usadas contêm sais de amônio quaternário (55) ou grupos sulfônicos.

1.5.2. Aplicações em Pré-Concentração de Íons Metálicos.

Uma das aplicações mais interessantes da sílica gel funcionalizada com grupos quelantes é na pré-concentração de íons metálicos em soluções, nas quais as concentrações de metais encontram-se reduzidas até mesmo a níveis de traços. Grande parte destes trabalhos se refere à pré-concentração de íons metálicos em amostras de águas naturais (40, 56-58). Pode-se determinar a quantidade de íons metálicos retida na resina por meio da espectrometria de Raios-X ou após eluição, pelo emprego de métodos instrumentais de análise em solução, como por exemplo a absorção atômica (58), complexação com EDTA, etc.

Em 1974, Sugawara e colaboradores⁽⁵⁹⁾ imobilizaram a 8-hidroxiquinolina em vidro poroso e utilizaram para a adsorção de Ni(II), Co(II), Cu(II), Fe(III), Al(III), Ti(IV), Zr(IV) e V(V) em diferentes valores de pH sob a ação de agentes complexantes, utilizando solução de cloreto de sódio na eluição, efetuando experimentos em batelada e em coluna.

No seguinte, Leyden e Luttrell⁽³⁸⁾ imobilizaram aminas, diaminas e ditiocarbamatos em sílica gel, utilizando-os na adsorção de Mn(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Hg(II), Pb(II) e Eu(III). Determinaram-se os metais por meio da titulação com EDTA após eluição com HCl 4N.

Em 1978, Leyden e colaboradores⁽⁶⁰⁾ imobilizaram a etilenodiamina em sílica gel visando sua utilização na pré-concentração dos ânions molibdato e tungstato.

Em 1981, Sturgeon e colaboradores⁽⁴¹⁾ imobilizaram a 8-hidroxiquinolina em sílica gel, para utilização na pré-concentração de Mn(II), Ni(II), Co(II), Cu(II), Zn(II), Fe(III), Cd(II) e Pb(II) existentes na água do mar, com posterior eluição usando uma mistura de HCl e HNO₃ 0,1N.

Entre os vários trabalhos publicados em 1983^(61,62), destaca-se o de Nakajima e colaboradores⁽⁶¹⁾, que imobilizaram grupos poliéteres macrocíclicos (éteres coroa) em sílica gel, para a separação de haletos de metais alcalinos e alcalinos terrosos.

Em 1984, Terada e colaboradores⁽⁶³⁾ utilizaram a 2-mercapto-N-2-naftilacetamida (tionalida) imobilizada em sílica gel na pré-concentração de arsênio e paládio. No ano seguinte, Sutthivaiyakit e Kettrup⁽⁶⁴⁾ imobilizaram 5-metileno-2-(2'tiazolilazo)-anisol em sílica gel utilizando-a na pré-concentração seletiva de paládio.

Howard e colaboradores⁽⁶⁵⁾ em 1987, utilizaram o

grupo mercapto imobilizado em sílica gel na pré-concentração de arsenito.

Em 1988, Hool e Nieman⁽⁶⁶⁾ imobilizaram Luminol, reagente quimiluminescente, empregando-o na determinação de peróxido de hidrogênio.

Recentemente, Kantipuly e colaboradores⁽⁶⁷⁾ publicaram um trabalho de revisão sobre os polímeros quelantes e suportes utilizados para a separação e pré-concentração de metais traço em águas de oceanos e rios.

Quanto aos trabalhos envolvendo a adsorção de lantanídeos, Leyden e Luttrell⁽³⁸⁾ em 1975 estudaram a adsorção do íons Eu(III) por etilenodiamina, ditiocarbamato, aminas primárias e secundárias imobilizadas em sílica gel.

Em 1979 Freiser e Jezorek⁽⁶⁸⁾ imobilizaram 8-hidroxiquinolina em sílica, utilizando-a na separação de La-Gd-Yb, usando ácido nítrico como eluente.

Voronina e colaboradores⁽⁶⁹⁾ em 1985, estudaram a adsorção de lantânio(III) e európio(III) em sílica quimicamente modificada com ácido iminodiacético, em diferentes valores de pH, em regime estático.

I.6. ASPECTOS GERAIS SOBRE TERRAS RARAS.

Dã-se o nome de lantanídeos (ou terras raras) aos 15 elementos de número atômico entre 57 e 71 da tabela periódica. Encontram-se depósitos substanciais de terras raras em diversos países, tais como: Escandinávia, Índia, União Soviética e Estados Unidos. ^{Brasil} Muitos minerais contêm as terras raras, sendo o mais importante a monazita que é essencialmente um ortofosfato de lantanídeo, que também contêm tório⁽⁷⁰⁾.

O Brasil possui uma das maiores reservas mundiais de terras raras encontradas principalmente nos depósitos de praias ao longo da costa marítima e em determinados trechos de rios interiores que se estendem desde o litoral do Rio Grande do Norte até o Rio de Janeiro, que são explorados desde 1886, nos estados do Rio de Janeiro, Bahia e Espírito Santo⁽⁷¹⁾.

Com relação às propriedades destes elementos, podemos destacar as seguintes^(70,72,73):

1) O tamanho dos íons lantanídeos diminui grandemente do lantânio ao lutécio, constituindo a contração lantanídea.

2) A basicidade dos hidróxidos diminuem com o aumento do número atômico. A adição de amônia aquosa fornece um precipitado gelatinoso do respectivo hidróxido metálico.

3) O estado de oxidação +3 é característico nos compostos de lantanídeos tanto no estado sólido como também em soluções em água e em outros solventes. Apesar disso, espécies contendo o íon cério(IV) são suficientemente estáveis para existir em compostos sólidos e em solução aquosa. Também conhecem-se compostos de íons +2 limitados a samário, európio, itérbio e túlio.

4) Quanto a solubilidade os compostos solúveis em água são os cloretos, brometos, iodetos, nitratos, bromatos, percloratos e acetatos. Os insolúveis em água incluem os óxidos, hidróxidos, fluoretos, carbonatos, fosfatos, cromatos e oxalatos. A precipitação dos oxalatos de solução ácida diluída é um procedimento de separação quantitativa para os lantanídeos, os

quais se utilizam para determinar gravimetricamente após a ignição aos respectivos óxidos.

Classificam-se os íons terras raras como aceptores tipo-a de acordo com Ahrlund, Chatt e Davies ou como ácidos duros na designação de Pearson. Estes íons se ligam às bases duras, principalmente às que contêm oxigênio e nitrogênio como átomo doador e se ligam fracamente às bases moles, por exemplo, as que contêm enxofre como átomo doador⁽⁷⁴⁾.

Estes íons formam uma variedade de tipos de complexos em solução. O ímpeto inicial para os estudos em solução foi centrado no desenvolvimento de ligantes mais eficientes para uso em separação por troca iônica e em extração por solvente⁽⁷⁴⁾.

Os quelatos contendo íons de terras raras constituem os compostos mais comuns e estáveis. Assim têm-se utilizado muito hidroxycarboxilatos, aminopolycarboxilatos, hidroxíácidos como tartárico ou cítrico nas separações por troca iônica, bem como as diferenças em estabilidade para um dado tipo de quelato em relação aos cátions não-complexados^(70, 75).

A formação de espécies complexas encontram grande aplicação em processos de separação. Dos processos existentes podemos citar os de cristalização e precipitação fracionada tidos como clássicos; os de extração por solventes não-aquosos e os baseados em resinas trocadoras de cátions.

Normalmente necessita-se de um tratamento prévio ao processo de separação das terras raras individualmente a fim de separá-las em conjunto do minério onde se encontram. Usualmente separam-se estes elementos juntamente com tório após a digestão da monazita com ácido sulfúrico concentrado a quente seguido pela precipitação com ácido oxálico. Dissolve-se o tório com solução saturada à quente de oxalato de amônio. Após

isto calcinam-se os oxalatos de terras raras livres de tório com o que se obtêm os respectivos óxidos⁽⁷²⁾.

Os processos de cristalização e precipitação fracionada envolvem a repetição de operações de cristalização ou precipitação inúmeras vezes até que se possa isolar uma terra rara individual. Sendo assim, os estudos de desenvolvimento de outros métodos de separação tornaram-se necessários decorrentes dessa dificuldade, resultando nos processos de troca iônica e de extração por solventes⁽⁷⁵⁾.

Pode-se dizer que os processos baseados em resinas de troca iônica, com conseqüente eluição dos íons terras raras com agentes complexantes, constituem provavelmente os melhores métodos para a separação destes elementos. A eluição com um agente quelante apropriado deve remover os cátions na ordem de estabilidade dos quelatos resultantes.

Os dois tipos mais comuns de agentes quelantes estudados utilizados como agentes de eluição, são os ácidos hidroxicarboxílicos e os aminopolicarboxílicos. Assim, tem-se utilizado extensivamente o ácido cítrico, assim como os ácidos glicólico, láctico e α -hidroxíisobutírico⁽⁷⁵⁾.

Os primeiros sucessos na separação de terras raras por troca iônica datam de 1947, com os trabalhos de Spedding e colaboradores⁽⁷⁶⁾. Estes autores descreveram as condições para a separação de cério e ítrio utilizando colunas com resina Amberlite IR-1 eluídos com solução de ácido cítrico a 5%.

Posteriormente realizaram-se estudos para a separação de neodímio e praseodímio utilizando o mesmo eluente. Os fatores analisados nestes experimentos foram : pH, concentração de citrato no eluente e comprimento da coluna⁽⁷⁷⁾.

O exemplo anterior marca apenas o início da utilização de agentes complexantes na eluição dos íons terras raras. No entanto, realizaram-se muitos outros estudos no sentido de aperfeiçoar o método, empregando para isso, diferentes agentes de eluição.

Com relação aos métodos de extração por solventes⁽⁷⁵⁾, os ésteres de vários ácidos orgânicos contendo fósforo são os agentes de extração mais investigados e entre eles podemos citar o tri-n-butil-fosfato. Define-se a extração por solvente como a distribuição de um sal metálico (complexo ou quelato) entre dois líquidos imiscíveis que estão em contato (água e solvente orgânico), sendo esta distribuição governada pela solubilidade do sal em cada fase. Na década de 60 houve grandes avanços desta técnica, com o uso de agentes de extração mais seletivos.

A areia monazítica do Brasil foi exportada para os Estados Unidos e Alemanha desde o início da sua exploração. No entanto, a partir da proposta do tório para aplicações nucleares, procurou-se incentivar o processamento do material no país. Atualmente, a Nuclemon é a empresa brasileira que realiza pesquisa, industrialização e comercialização. Além do tório, produz-se óxidos, cloretos, carbonatos de terras raras para exportação. No entanto, ainda não se produzem no país compostos de alta pureza em escala comercial. Com as reservas minerais existentes no Brasil, torna-se necessário o desenvolvimento de métodos de separação destes elementos que possuem aplicação em diversos campos tais como: eletrônica, cerâmica, metalurgia, óptica e catálise⁽⁷³⁾.

I.7. OBJETIVOS

O interesse pelo estudo da modificação de superfícies de adsorventes porosos (como a sílica gel), via ligação química com grupos funcionais orgânicos vem aumentando muito, tendo em vista o grande número de aplicações destes materiais. No entanto, apesar do grande número de estudos realizados até agora, pouco se conhece em relação aos fatores que governam o processo de adsorção ou troca iônica nestes materiais. Sendo assim, este trabalho tem por objetivos:

- Introduzir o ^{u.}p-aminobenzoato de sódio na superfície da sílica gel previamente modificada com 3-cloropropiltrimetoxisilano.

- Caracterizar o material funcionalizado através da análise de nitrogênio pelo método de Kjeldhal, espectroscopia vibracional na região do infravermelho e determinação da área superficial específica pelo método de B.E.T.

- Estudar a influência de tempo de agitação, pH e força iônica do meio nos processos de interação de soluções aquosas de Pr(III), Nd(III), Eu(III), Dy(III) e Ho(III) com a sílica funcionalizada.

II. PARTE EXPERIMENTAL

Neste capítulo descreveremos os reagentes, os processos de purificação dos solventes, as soluções, os métodos de síntese do composto em estudo, bem como os métodos utilizados na caracterização do material.

II.1. REAGENTES

- a) **Sílica gel** : Utilizou-se a sílica gel 60 da MERCK na granulometria 0,05 - 0,20mm.
- b) **3-cloropropiltrimetoxilano**: Produto da Aldrich Chemical Co.
- c) **Ácido μ -aminobenzóico**: Utilizou-se o produto da Riedel - de Haen.
- d) **Óxidos dos lantanídeos** : Pr_6O_{11} , Nd_2O_3 , Eu_2O_3 , Dy_2O_3 e Ho_2O_3 de 99,9% de pureza obtidos por recuperação de óxidos puros importados.

II.2. SOLVENTES

- a) **éter etílico**: O produto foi utilizado sem tratamento.
- b) **xileno** : Destilou-se o produto Reagen, recolhendo-se a fração de ponto de ebulição $130^{\circ}C$, conservando-o em frasco contendo flocos de sódio.

- c) Etanol:** Refluxou-se etanol comercial durante 6 horas com óxido de cálcio (recém calcinado em mufla a 800°C, por 6 horas) e em seguida procedeu-se a uma destilação recolhendo a fração de ponto de ebulição 76°C.

II.3. PREPARO DAS SOLUÇÕES

- a) Ácido Clorídrico:** Utilizou-se produto da MERCK para preparar uma solução aproximadamente 1M.
- b) Hidróxido de sódio:** Empregou-se produto da MERCK para preparar solução a 40%.
- c) Cloreto de sódio:** Preparou-se uma solução ≈3M a partir de reagente do Grupo Química.
- d) Solução tampão pH 6,0 :** Em um balão volumétrico de 500 ml dissolveu-se 7,78 g de acetato de sódio anidro (Reagen) e 0,3 ml de ácido acético glacial (MERCK) completando o volume com água bidestilada.

- e) **EDTA** : Utilizou-se o produto Reagen para a preparação de solução 0,01M, aquecendo-se previamente à temperatura de 80°C durante 6 horas.
- f) **1-[Piridil-(2)-azo] -naftol-(2)(PAN)**: Empregou-se produto da MERCK, para preparar uma solução 0,1% em metanol.
- g.) **Solução tampão pH 10** : Em um balão volumétrico de 1 litro dissolveu-se 54g de cloreto de amônio (Grupo Química) e 350 ml de amônia aquosa concentrada(MERCK), completando o volume com água bidestilada.
- h) **Alaranjado de xilenol**: Solução sólida a 0,1% em KNO_3 .
- i) **Cloretos de Pr, Nd, Eu , Dy e Ho(III)**: Inicialmente procedeu-se a calcinação dos óxidos dos lantanídeos em mufla à 800°C por 2 horas; em seguida tratou-se com ácido clorídrico(=1M) em cápsula de porcelana. Posteriormente evaporou-se repetidas vezes a solução com adições sucessivas de água bidestilada. Completaram-se volumes das soluções em balões volumétricos de tal forma a obter uma concentração final da ordem de $5,0 \times 10^{-3}$ M. Tamponaram-se alíquotas destas soluções com 25,00 ml de tampão ácido acético / acetato de sódio (pH =6) e titulou-se com EDTA(0,01M), utilizando microbureta(METHRON) e alaranjado de xilenol como indicador⁽⁷⁸⁾.

II.4. Preparação do 4-Aminobenzoato de Sódio.

Neutralizaram-se cerca de 0,15 moles de ácido 4-aminobenzóico (20g) com 100 ml de uma solução contendo um excesso de 10% de hidróxido de sódio. Manteve-se a solução em ebulição até evaporação de parte da água. A seguir cristalizou-se o sal em banho de gelo e posteriormente o mesmo foi filtrado em funil de placa porosa.

II.5. Preparação da 3-Cloropropil-Sílica Gel.

Procedeu-se inicialmente a ativação da sílica gel a 423K, a vácuo, durante 8 horas ⁽²⁾. Em seguida fez-se a preparação da 3-cloropropil-sílica gel, utilizando-se 50g de sílica gel e 21,86 g de 3-cloropropiltrimetoxilano (0,11 moles) dissolvido em 200 ml de xileno. Manteve-se a suspensão em refluxo por 12 horas sob agitação mecânica. Filtrou-se e lavou-se o produto com etanol e depois com éter etílico seco.

II.6. Preparação do Sal de Sódio da N(4-Aminobenzoato) - Propil-Sílica Gel, Na(4-AB-SG).

A 200ml de uma mistura álcool-água(1:1) adicionou-se p-aminobenzoato de sódio até obter uma solução saturada. Em seguida adicionaram-se 30g de 3-cloropropil sílica gel. Manteve-se o sistema em refluxo durante 24 horas sob agitação mecânica. Filtrou-se o material e procedeu-se a uma extração com álcool etílico em extrator de Soxhlet. Em seguida, efetuou-se a secagem do produto a vácuo a temperatura de 80°C durante 8 horas.

II.7. CARACTERIZAÇÃO DA SÍLICA GEL FUNCIONALIZADA, Na(4-AB-SG)

II.7.1. Análise de Nitrogênio pelo Método de Kjeldhal.

Determinou-se o teor de nitrogênio do grupo funcional orgânico imobilizado na superfície da sílica gel.

Primeiramente procedeu-se a digestão da amostra usando um bloco de aquecimento da Tecnal Modelo 40-25 com ácido sulfúrico, sulfato de potássio, sulfato de cobre e água oxigenada. Em seguida, alcalinizou-se a mistura com hidróxido de sódio, destilando-se a amônia formada com o micro destilador de Kjeldhal da Tecnal - Modelo TE -036 e se recolheu em uma solução de ácido bórico 0,5% contendo o indicador vermelho de metila. Titulou-se posteriormente a solução de borato com solução de ácido clorídrico.

II.7.2. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho.

Para a obtenção dos espectros, trituram-se amostras de sílica gel pura e de sílica gel funcionalizada, as quais foram prensadas na forma de pastilhas, registrando-se os espectros na região de $4000-1200\text{ cm}^{-1}$ usando um Espectrofotômetro Specord M80 do Instituto de Química da UNICAMP de Campinas.

II.7.3. Medida de Área Superficial Específica pelo Método de BET.

A área superficial específica fornece a extensão da superfície e é expressa em relação à massa do material ($m^2 \cdot g^{-1}$). O método utilizado⁽⁷⁾ consiste na determinação do volume de nitrogênio adsorvido em diversas pressões na temperatura do nitrogênio líquido. Realizamos a determinação da área específica da sílica gel pura e da imobilizada utilizando o medidor de área superficial Modelo CG 2000, empregando uma mistura de aproximadamente 10% de nitrogênio em hélio.

II.8. ADSORÇÃO DE IONS METÁLICOS NA SUPERFÍCIE DA SÍLICA GEL MODIFICADA, Na(4-AB-S6).

II.8.1. Influência do Tempo de Agitação na Adsorção.

Diluiu-se uma alíquota de 20,00 ml da solução estoque de $DyCl_3$ aproximadamente $5 \times 10^{-3} M$ em balão volumétrico de 50,00 ml e transferiu-se para um frasco termostatizado a $25,0 \pm 0,1^\circ C$ que contém 60 mg de sílica gel funcionalizada usando um termostato MK 70. Procedeu-se a agitação magnética do sistema por 1 minuto. Em seguida retiraram-se alíquotas de solução que foram tituladas com EDTA para determinação da concentração de metal no sobrenadante. Procedeu-se da mesma maneira após agitação por 5, 10 e 30 minutos.

II.8.2. Influência do pH na Adsorção dos Ions Lantanídeos(III).

Diluiu-se em balão volumétrico a 50,00 ml com água bidestilada uma alíquota de 20,00 ml da solução estoque aproximadamente $5,0 \times 10^{-3}M$ de cada íon lantanídeo(III). Realizou-se a variação de pH pela adição de amônia aquosa ou solução de ácido clorídrico, ambas diluídas. Transferiram-se as soluções para os frascos termostatizados já contendo 60mg de sílica gel funcionalizada e agitou-se magneticamente durante 30 minutos. Retiraram-se alíquotas e titulou-se em triplicata com EDTA para determinar a concentração do íons Ln(III) no sobrenadante. Utilizou-se o pHmetro B 371 da Micronal em todos os experimentos deste trabalho.

II.8.3. Influência do Cloreto de Sódio na Adsorção dos Ions Lantanídeos(III).

Acertou-se o pH de 20,00 ml de solução estoque de cada Ln(III) aproximadamente $5 \times 10^{-3}M$ com amônia aquosa ou solução de ácido clorídrico. Em seguida adicionou-se determinado volume de solução de cloreto de sódio 3,0M de forma a manter constante e igual a 1,0 a força iônica do meio, mantendo-se o volume final da solução igual a 50,00 ml. Agitaram-se cada solução durante 30 minutos com 60mg de sílica gel funcionalizada e depois titularam-se alíquotas do sobrenadante.

II.8.4. Pré-concentração de Íons Lantanídeos(III) em Batedada.

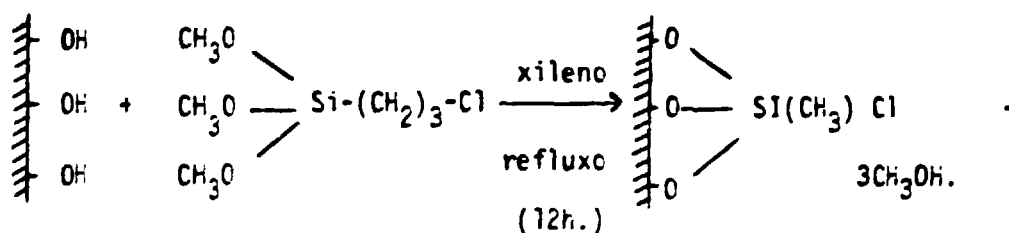
Adicionou-se em um frasco termostatizado contendo 60 mg de sílica gel funcionalizada 50,00 ml de uma solução contendo $4,45 \times 10^{-6}$ moles do íon Ln(III). Variou-se o pH das soluções de tal forma que houvesse a adsorção de todo o íons metálico. Agitaram-se as soluções durante 30 minutos. Determinou-se a concentração do íon metálico no sobrenadante por espectrofotometria⁽⁷⁹⁾. Transferiu-se alíquota do sobrenadante para o funil de separação e diluiu-se com água bidestilada até 20 ml aproximadamente. Em seguida adicionou-se 1ml de solução de PAN 0,1% e 5 ml de solução tampão $\text{NH}_4\text{OH} | \text{NH}_4\text{Cl}$ pH 10. Espera-se 10 minutos. A seguir efetuou-se uma extração com 10,00 ml de éter e determinou-se a absorbância do extrato etéreo em 530 nm utilizando o Espectrofotômetro digital B 342 II da Micronal.

Utilizou-se este procedimento para todas as determinações de lantanídeos(III), exceto para o hólmio que se utilizou solução tampão pH 9,5.

III. RESULTADOS E DISCUSSÃO

III.1. Preparação da 3-Cloropropil-Sílica Gel.

A síntese da sílica gel funcionalizada com o 4-aminobenzoato de sódio consta de 2 etapas. Na primeira reagiu-se a sílica gel previamente ativada com 3-cloropropiltrimetoxilano. Os grupos silanóis da matriz reagem com os grupos metoxilas do reagente. Pode-se ilustrar a reação que ocorre pela equação:

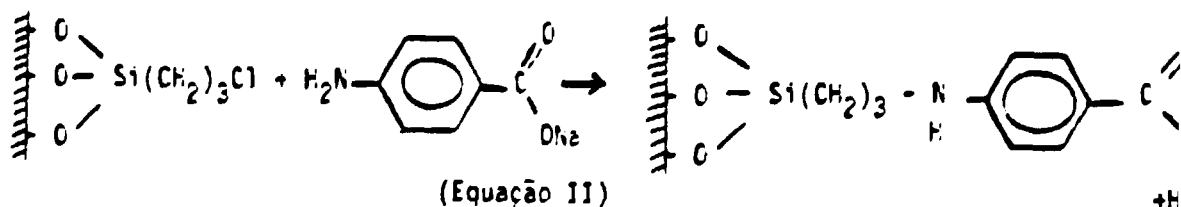


(Equação I)

III.2. Preparação do Sal de Sódio da N(4-Aminobenzoato) Propil-Sílica Gel, Na(4-AB-SG).

A segunda etapa do processo consiste na imobilização do 4-aminobenzoato de sódio na matriz, Na(4-AB-SG).

A equação II ilustra a reação que deve ocorrer na imobilização do 4-aminobenzoato de sódio:



III.3. Análise de Nitrogênio pelo Método de Kjeldhal.

A análise de nitrogênio da sílica gel funcionalizada obtida a partir da reação de 3-cloropropil-sílica gel e 4-aminobenzoato de sódio permitiu calcular o número de moles de nitrogênio por unidade de massa do material funcionalizado, encontrando-se $0,99 \text{ mmol.g}^{-1}$. Pode-se considerar este valor relativamente elevado, em comparação com os obtidos com outros grupos imobilizados registrados na literatura (80).

III.4. Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho.

Têm-se estudado bastante a sílica gel por meio da espectroscopia de infravermelho (81). Porém existem algumas dificuldades na interpretação do espectro de infravermelho do material funcionalizado e entre elas podem-se citar a afinidade da sílica por vapor de água e as absorções da matriz que se sobrepõem às do grupo funcional em algumas regiões do espectro (81,82).

A comparação das Figuras 4 e 5 permitem observar algumas diferenças entre os espectros de infravermelho da sílica gel pura e da funcionalizada:

- A sílica gel apresenta uma banda aguda na frequência de 3745 cm^{-1} que se atribui as vibrações de estiramento OH, devido aos grupos silanóis da superfície (15).

- A sílica gel apresenta uma banda larga que aparece na região de $3700 - 2500 \text{ cm}^{-1}$ que se atribui ao estiramento

OH da água adsorvida na superfície⁽⁸³⁾.

- A sílica gel pura apresenta absorções entre 2000-1870 cm^{-1} que se atribuem as combinações do esqueleto da sílica e também podemos observá-las no espectro da sílica gel funcionalizada.

- A sílica gel pura apresenta em 1630 cm^{-1} uma banda larga que se atribui à deformação angular H-OH⁽⁸¹⁾. Não se pode observar esta banda no espectro da sílica funcionalizada devido à sobreposição de bandas de absorção.

- Não se pode obter nenhuma informação espectral na região abaixo de 1300 cm^{-1} para a sílica gel funcionalizada, devido a fortes absorção originárias provavelmente pelo espalhamento da radiação infravermelha pela matriz da sílica gel⁽⁸¹⁾.

Comparando-se o espectro de infravermelho da sílica gel pura (Figura 4) com o da sílica gel funcionalizada (Figura 5), observa-se o aparecimento de 3 novas bandas fortes nas frequências de 1685, 1520 e 1390 cm^{-1} , que se podem atribuir respectivamente às vibrações de estriamento do grupo carbonila e as duas últimas às vibrações de estiramento do ânion carboxilato. Bellamy⁽⁸⁴⁾ fornece os seguintes intervalos de absorção:

Frequência	Atribuições*
1700-1680 (F)	Vibração estiramento da carbonila
1610-1550(F)	Vibração estiramento do ânion carboxilato
1420-1300(F)	Vibração estiramento do ânion carboxilato

* Ref. 84.

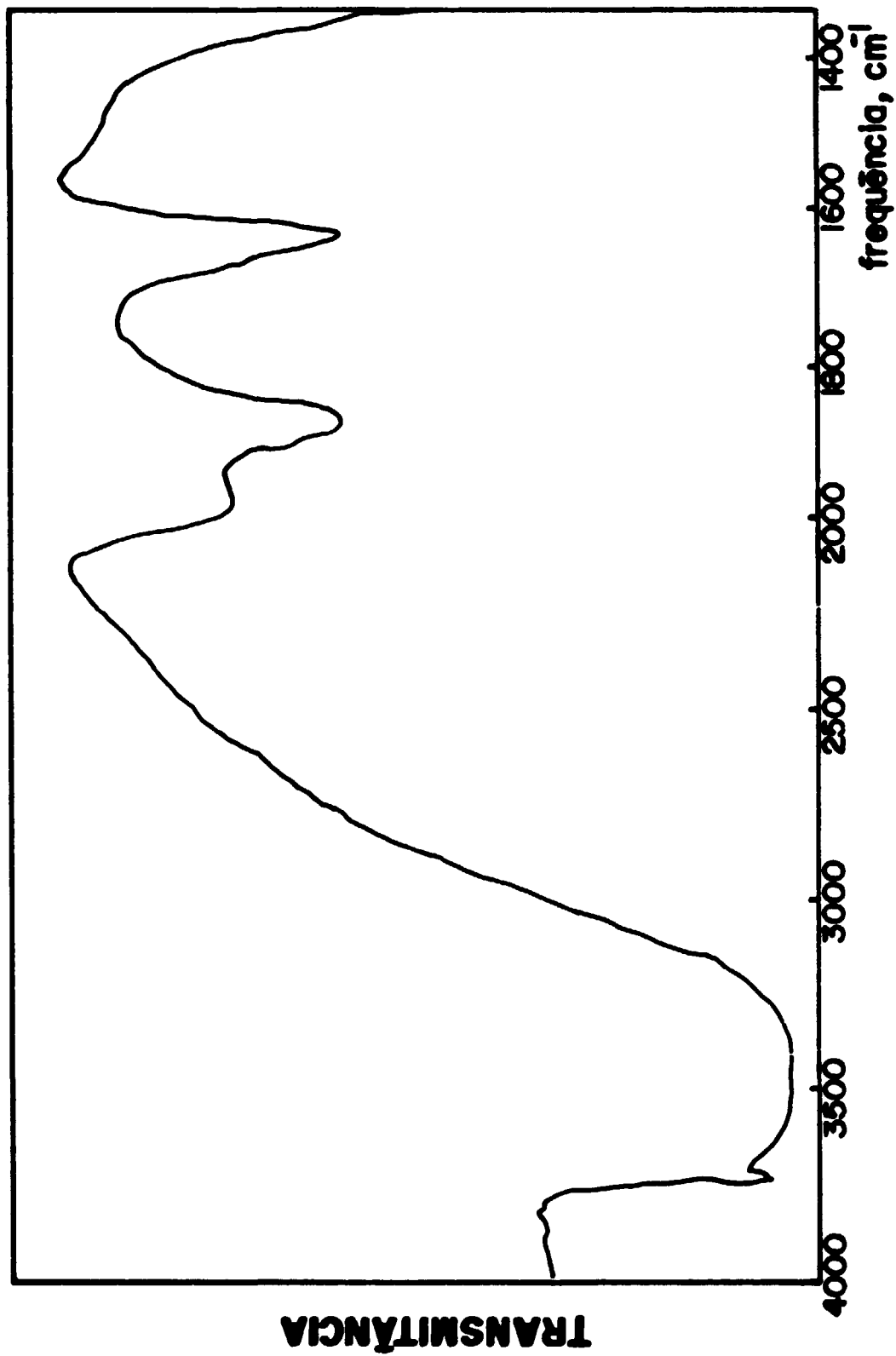


Figura 4 - Espectro de Infravermelho da Sílica Gel Pura.

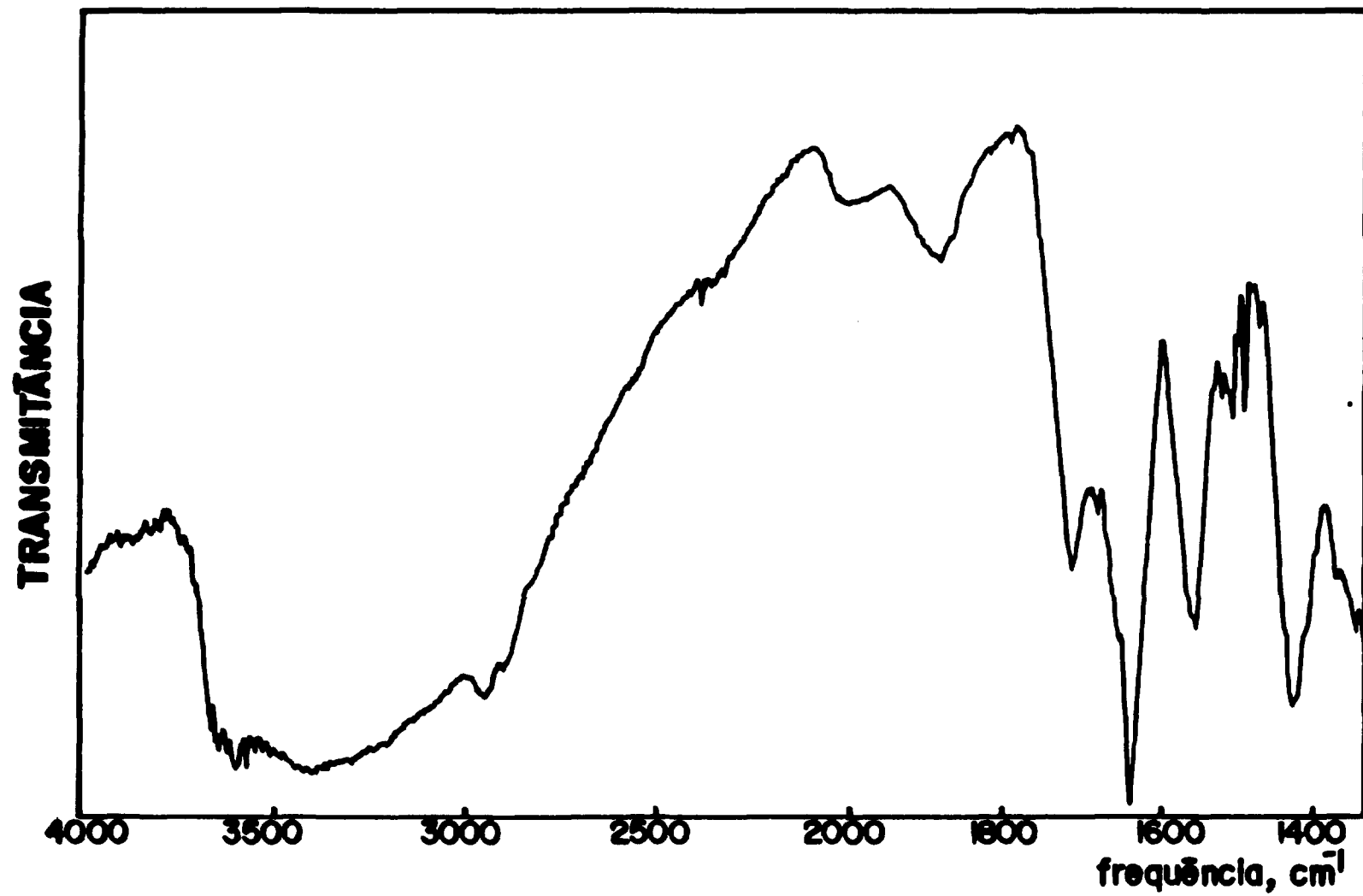


Figura 5 - Espectro de Infravermelho da Sílica Gel Funcionalizada

III.5. Determinação da Área Superficial Específica (S_{BET}).

A Tabela 1, apresenta os resultados obtidos para as determinações da área específica da superfície das sílica gel ativada e da funcionalizada.

Tabela 1 - Área Superficial Específica das Sílicas (S_{BET})

SÍLICA GEL	S_{BET} ($m^2 \cdot g^{-1}$)	ΔS_{BET} ($m^2 \cdot g^{-1}$)
Pura	486 \pm 25	188 \pm 40
Na(4-AB-SG)	298 \pm 15	

A análise dos resultados da tabela acima, mostra que a deposição dos grupos funcionais orgânicos na superfície da sílica gel produz uma diminuição da área superficial específica. Pode-se explicar esta redução pelo recobrimento dos poros da superfície da sílica gel provocada pela introdução dos grupos funcionais orgânicos que dificultam o acesso das moléculas de nitrogênio gasoso durante a medida da área⁽⁸⁵⁾.

Muitos pesquisadores têm observado este fato⁽⁸⁵⁻⁸⁸⁾, entretanto, a literatura também registra sílica gel funcionalizada que não apresentou variação da área superficial específica⁽⁸⁹⁾.

As modificações da superfície específica podem ocasionar alterações nos diâmetros e volumes dos poros bem como um aumento na massa do material funcionalizado em relação ao de partida.

III.6. ADSORÇÃO DOS ÍONS LANTANÍDEOS(III) NA SUPERFÍCIE DA Na(4-AB-SG).

Quando coloca-se uma solução contendo os íons Ln(III) em contacto com a Na(4-AB-SG), ocorre adsorção do íon metálico na superfície do material devido à presença dos grupos orgânicos que, em princípio devem atuar como ligantes bidentados, havendo a coordenação do íon metálico pelo átomo de nitrogênio e pelo íon carboxilato do 4-aminobenzoato.

A adsorção do íon metálico sobre a sílica modificada quimicamente é um processo complexo e, portanto, depende de diversos fatores. Assim, fizeram-se as seguintes determinações:

a) Tempo necessário para o sistema atingir o equilíbrio de adsorção.

b) Influência do pH na adsorção.

c) Influência da presença de cloreto de sódio na adsorção.

Calculou-se a quantidade de metal adsorvido (N_f) através da expressão:

$$N_f = \frac{N_a - N_s}{m}$$

onde:

N_a = Número de moles do metal adicionado

N_s = Número de moles do metal no sobrenadante

m = Massa de sílica gel funcionalizada utilizada na adsorção.

III.6.1. Influência do Tempo de Contato na Adsorção.

Realizou-se alguns experimentos para determinar o tempo necessário para que o sistema atinja o equilíbrio de adsorção. A Tabela 2 e a Figura 6 apresentam os resultados obtidos.

Tabela 2 : Velocidade de remoção do íon Dy(III) de soluções de $DyCl_3$ equilibradas com Sílica Gel modificada, Na(4 - AB-SG).

TEMPO (min.)	$N_f \times 10^5$ (mol. g^{-1})
1	15,33
5	14,83
10	14,83
30	14,60

A partir dos resultados apresentados na Tabela 2, podemos concluir que o sistema atinge o equilíbrio de adsorção em tempo inferior a 1 minuto. Esta velocidade rápida sugere que se possa utilizar a sílica gel funcionalizada para a pré-concentração de íons Ln(III) em meio aquoso.

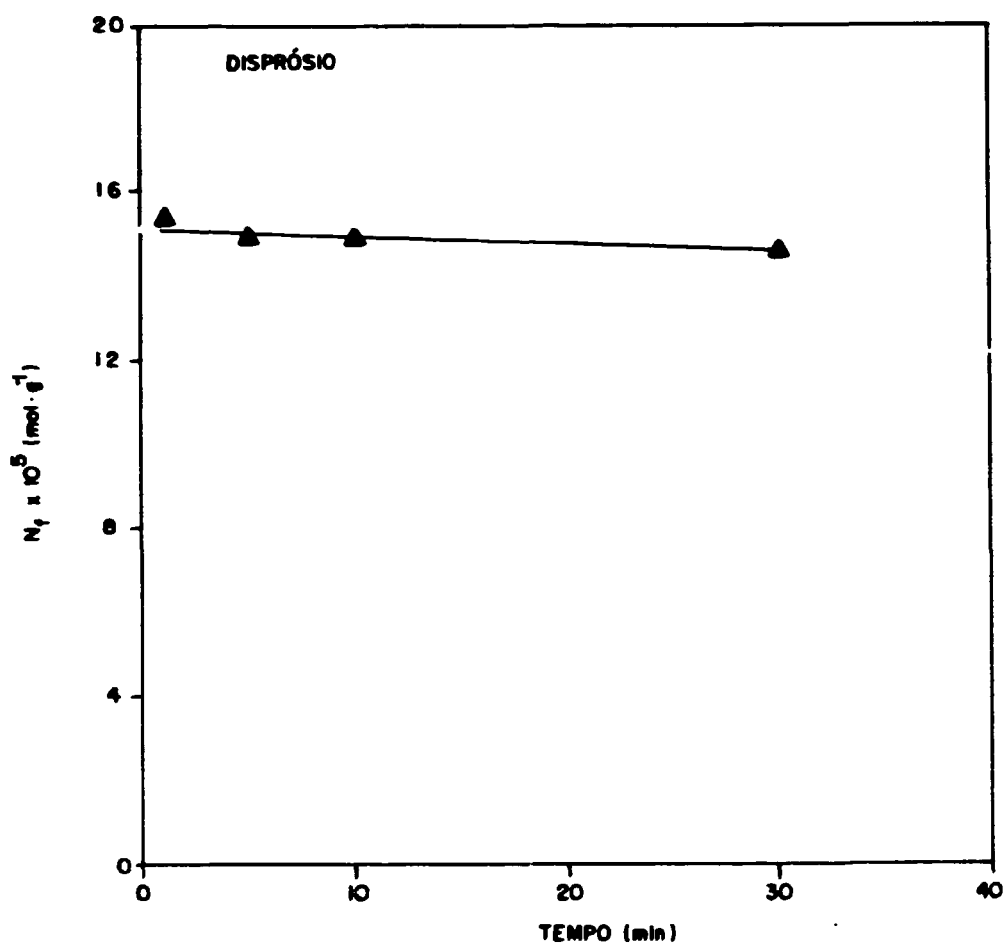


Figura 6 - Curva de tempo de agitação em função da adsorção.

III.6.2. Influência do pH na Adsorção.

O pH do meio é um dos fatores de fundamental importância nos processos de adsorção em meio aquoso. Assim, realizaram-se experiências para estudar tal dependência. As Tabelas 3 - 7 e as Figuras 7 - 11 apresentam os resultados obtidos.

Tabela 3 - Efeito do pH na remoção de Pr(III) a partir da solução aquosa de PrCl_3 pela sílica gel funcionalizada, Na (4-AB-SG).

pH	$N_f \times 10^5$ (mol . g ⁻¹)
1,0	1,83
2,0	1,50
2,8	3,17
3,4	8,00
4,9	10,00 ✓
5,9	13,00

Tabela 4 - Efeito do pH na remoção de Nd(III) a partir de solução aquosa de NdCl_3 pela sílica gel funcionalizada, Na(4-AB-SG).

pH	$N_f \times 10^5$ (mol . g ⁻¹)
1,0	3,33
2,0	4,17
3,0	4,33
4,0	14,42
6,0	15,70

Tabela 5 - Efeito do pH na remoção de Eu(III) a partir de solução aquosa de EuCl_3 pela sílica gel funcionalizada, Na(4-AB-SG)

pH	$N_f \times 10^5$ (mol . g ⁻¹)
0,8	5,33
2,0	4,00
2,9	5,00
4,0	15,00
5,0	15,83 ✓

Tabela 6 - Efeito do pH na remoção de Dy(III) a partir de solução aquosa de DyCl_3 pela sílica gel funcionalizada, Na (4-AB-SG).

pH	$N_f \times 10^5$ (mol . g ⁻¹)
0,6	0,66
0,9	0,33
2,7	2,50
3,7	13,67
4,7	16,50
5,5	17,83 ✗
6,0	20,33 ✓

Tabela 7 - Efeito do pH na remoção de Ho(III) a partir de solução aquosa de HoCl_3 pela sílica gel funcionalizada, Na(4-Ab-SG).

pH	$N_f \times 10^5$ ($\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$)
1,0	3,33
2,0	2,67
3,1	5,33
4,0	13,67
4,5	14,83
5,1	14,70 /
5,8	16,50
6,0	18,20 /

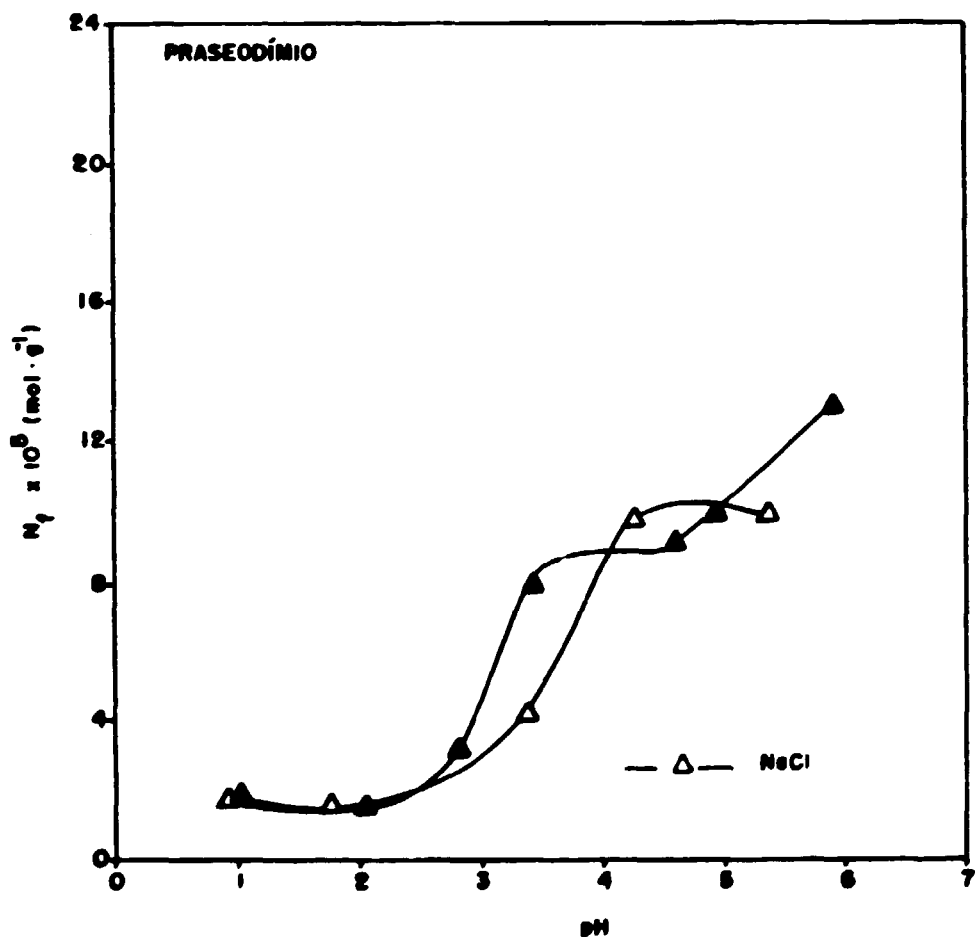


Figura 7 - Curva de pH em função da adsorção.

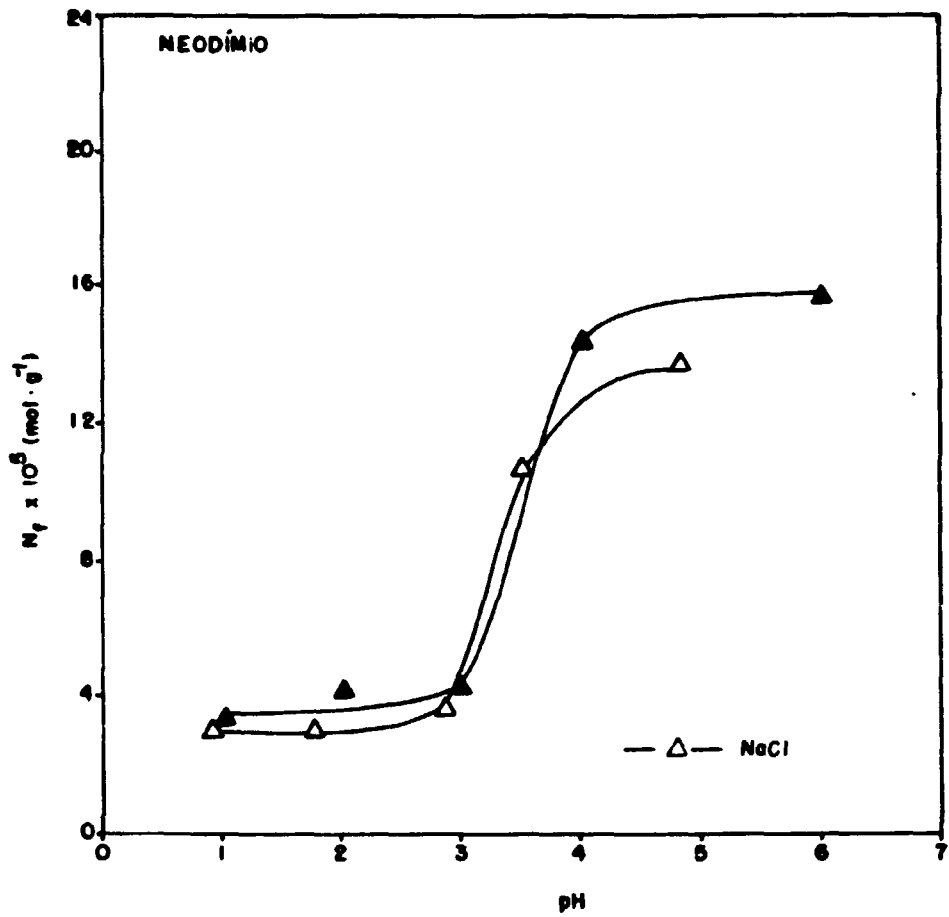


Figura 8 - Curva de pH em função da adsorção

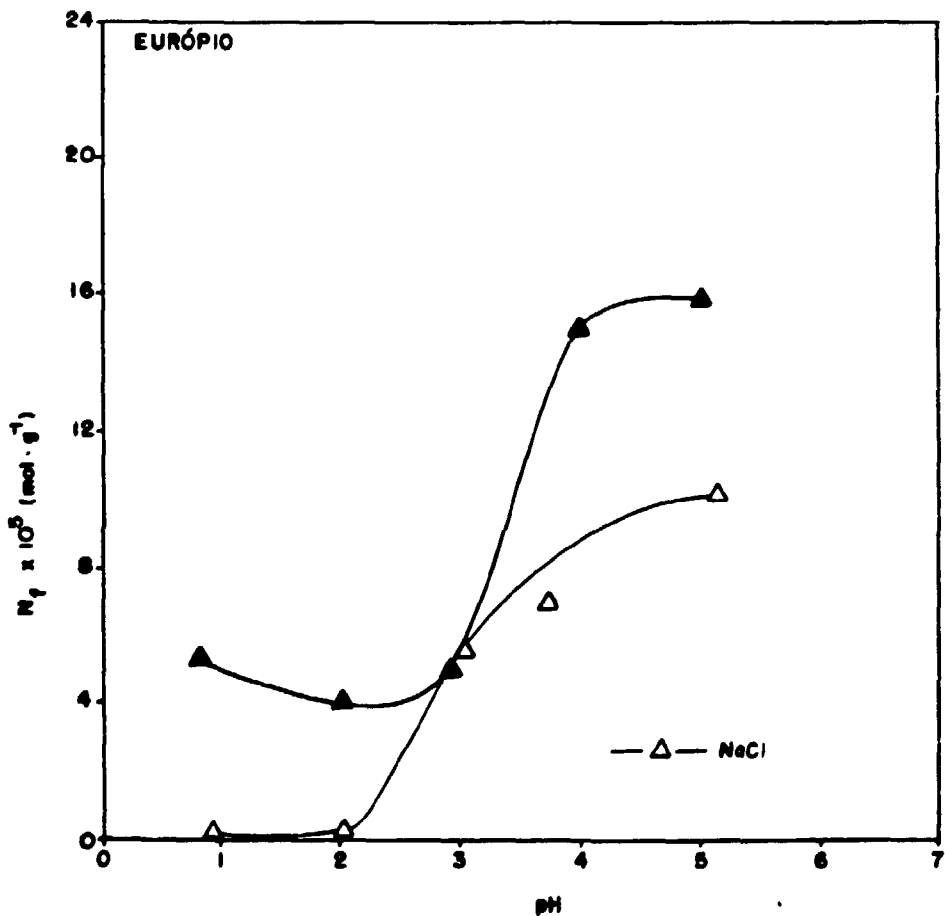


Figura 9 - Curva de pH em função da adsorção.

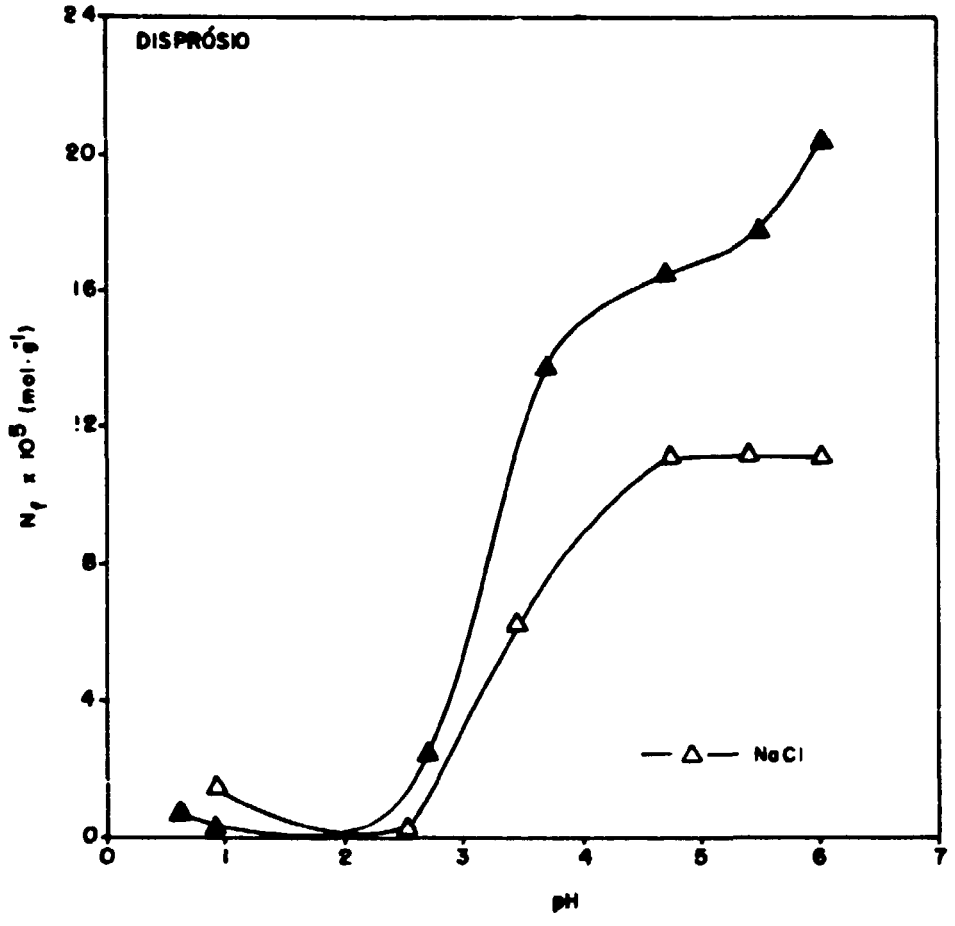


Figura 10 - Curva de pH em função da adsorção

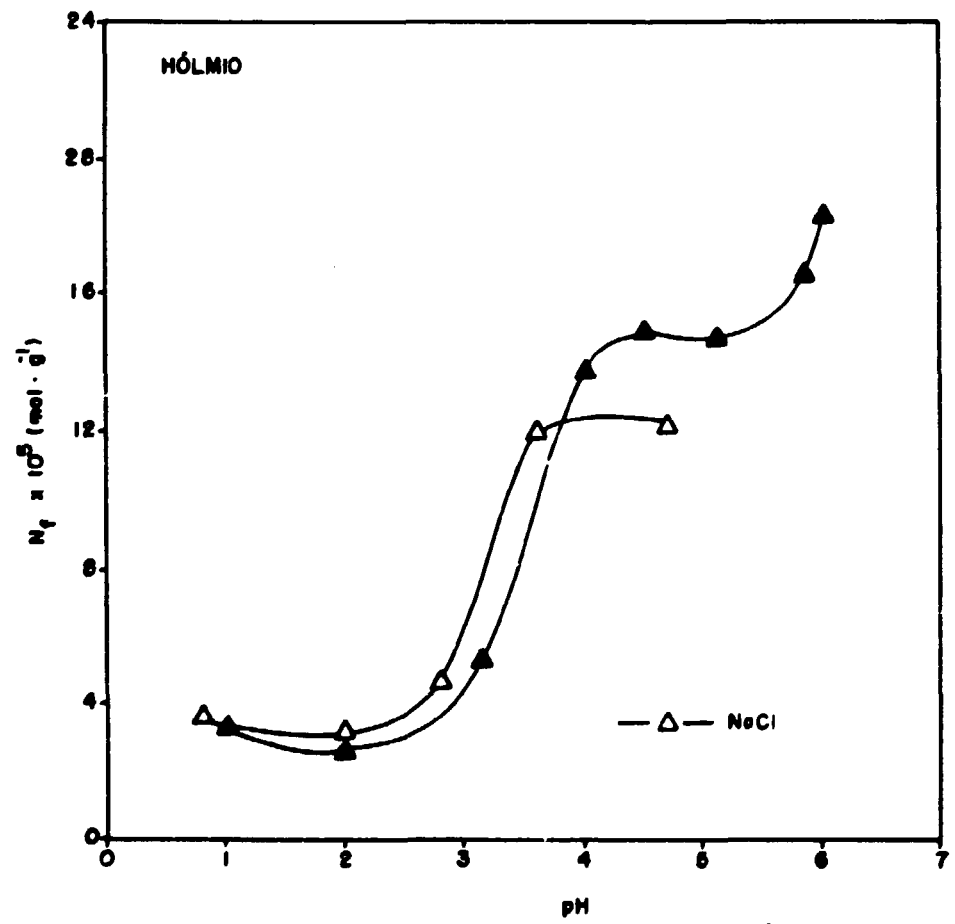


Figura 11 - Curva de pH em função da adsorção.

A análise das curvas de adsorção (Figuras 7-11) mostra que a adsorção aumenta com o aumento do pH da solução. Pode-se atribuir este comportamento a desprotonação dos sítios de coordenação do ligante. Em pH próximo de 5, onde o valor de N_f tende a alcançar o patamar e se manter constante encontra-se a seguinte ordem de adsorção para os íons Ln(III): $Dy^{3+} > Eu^{3+} > Nd^{3+} > Ho^{3+} > Pr^{3+}$, o que possivelmente deve relacionar-se com as respectivas constantes de estabilidade dos complexos formados.

Verificamos que a literatura registra poucos trabalhos sobre a determinação de constante de estabilidade, K_{est} de íons lantanídeos(III) com ácidos aminobenzóicos. Assim, Efremova e colaboradores⁽⁹⁰⁾ investigaram a formação de complexos de íons Ln(III) em solução aquosa com o 4-aminobenzoato.

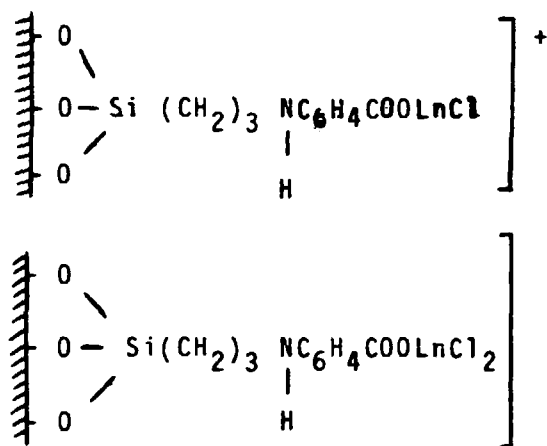
Neste trabalho manteve-se constante a força iônica (0,2) mediante a adição de cloreto de potássio. Os autores verificaram que a estabilidade dos complexos dos Ln(III) aumenta ao longo da série lantanídea, alcançando um máximo no 4-aminobenzoato de európio e em seguida decresce do gadolínio para o lutécio, obtendo os seguintes valores para lgK_{est} : 2,12(La) ; 2,27(Ce); 2,39(Pr); 2,43(Nd); 2,47(Sm); 2,66(Eu) ; 2,54(Gd) ; 2,35(Tb) ; 2,37(Dy); 2,29(Ho); 2,20(Er) ; 2,14(Tm); 2,15(Yb) ; 2,17(Lu).

Os autores deste estudo sobre o ligante 4-aminobenzoato puro admitem que o impedimento estérico impede que o grupo amino localizado na posição para em relação a carboxila participe da formação do complexo. Verificaram que o íon complexo $[Ln(C_6H_4NH_2COO)_2]^{2+}$ forma-se na faixa de pH 3,5 - 5,5.

Por outro lado, os íons lantanídeos(III) em presença de íons haleto, podem formar as espécies complexas dos tí-

pos LnX^{2+} e $\text{LnX}_2^{+(75)}$. Assim, podem-se formar outras espécies complexas quando a solução dos LnCl_3 contém ainda o ligante 4-aminobenzoato.

Utilizamos soluções de LnCl_3 havendo portanto possibilidade de formação de espécies complexas tais como :



III.6.3. Influência da Adição de Cloreto de Sódio na Adsorção.

Realizaram-se experimentos para se verificar a influência do ajuste da força iônica do meio na adsorção do íon Ln(III) pelo Na(4-AB-SG) . As Tabelas 8 - 12 e as Figuras 7-11 apresentam os resultados obtidos.

Tabela 8 - Efeito do pH na adsorção de Pr(III) a partir de solução aquosa de PrCl_3 pelo Na(4-AB-SG) em força iônica ajustada a 1.

pH	$N_f \times 10^5$ (mol.g^{-1})
0,9	1,67
1,7	1,50
3,3	4,17
4,2	9,83
5,3	10,00 ✓

Tabela 9 - Efeito do pH na adsorção de Nd(III) a partir de solução aquosa de NdCl_3 pelo Na (4-AB-SG) em força iônica ajustada a 1.

pH	$N_f \times 10^5$ (mol. g ⁻¹)
0,9	3,00
1,7	3,00
2,8	3,67
3,5	10,67
4,8	13,67 /

Tabela 10 - Efeito do pH na adsorção de Eu(III) a partir de solução aquosa de EuCl_3 pelo Na(4-AB-SG) em força iônica ajustada a 1.

pH	$N_f \times 10^5$ (mol. g ⁻¹)
0,9	0,20
2,0	0,33
3,0	5,60
3,7	7,00
5,0	10,20 /

Tabela 11 - Efeito do pH na adsorção de Dy(III) a partir de solução aquosa de $DyCl_3$ pelo Na(4-AB-SB) em força iônica ajustada a 1.

pH	$N_f \cdot 10^5$ (mol. g ⁻¹)
0,9	1,50
2,5	0,33
3,4	6,17
3,9	7,50
4,7	11,17 ✓
5,4	11,17
6,0	11,17

Tabela 12 - Efeito do pH na adsorção de Ho(III) a partir de solução aquosa de $HoCl_3$ pelo Na (4-AB-SG) em força iônica ajustada a 1.

pH	$N_f \times 10^5$ (mol . g ⁻¹)
0,8	3,58
2,0	3,17
2,8	4,67
3,6	11,92
4,7	12,17 ✓

A adsorção dos íons metálicos sobre a sílica gel modificada quimicamente é um processo complexo e dependente de vários fatores. Os trabalhos existentes na literatura mostram que se conhece pouco sobre os mecanismos deste processo. Desta forma realizaram-se experimentos destinados a examinar os fatores que influenciam o processo de adsorção.

Comparando-se os pares de curvas representados nas Figuras 7 -11, verifica-se que a adição de cloreto de sódio realmente influencia a adsorção. Observa-se que a adição de cloreto de sódio produz uma diminuição no valor de N_f para todos os Ln(III) estudados. É importante ressaltar que, Voronina e colaboradores⁽⁶⁹⁾, observaram o mesmo efeito em um estudo de adsorção de lantânio e európio em sílica gel modificada quimicamente com ácido iminodiacético.

Em princípio, espera-se que não ocorra nenhuma troca iônica quando coloca-se um trocador iônico em contato com uma solução de um eletrólito contendo um íon comum⁽⁹¹⁾.

A partir dos resultados obtidos, pode-se admitir que 2 fatores contribuam. Primeiramente, esperaria-se que houvesse adsorção preferencial dos íons lantanídeos em relação aos íons sódio como consequência da maior carga iônica do íon Ln(III). No entanto, devido à grande diferença dos valores de concentração entre Ln(III) e Na(I) existente na solução, pode ocorrer que a substituição do íon sódio pelo íon lantanídico seja desfavorecida, ocorrendo desta forma uma diminuição no valor de N_f nas curvas de adsorção.

Um segundo fator que se deve considerar é a possibilidade da formação de par iônico em solução do tipo LnCl_2^+ , LnCl_2^+ ⁽⁷⁵⁾, devido a elevada concentração de íons cloreto presentes na solução.

Considerando os fatores apontados anteriormente, podemos admitir que poderia haver uma competição entre os íons sódio e os íons lantanídeos pelo sítio de coordenação do ligante o que resultaria na redução dos valores de N_f observados.

III.6.4. Prê-Concentração de Íons Lantanídeos III em Batelada.

Realizou-se este experimento variando o pH da solução de modo a haver a adsorção de todo o íon lantanídeo(III) existente em solução. As Tabelas 13 - 17 e a Figuras 12 - 16 apresentam os resultados obtidos.

Tabela 13 - Efeito do pH na adsorção de íons Pr(III) a partir de soluções aquosas de $PrCl_3$ pela 4-ABS-SG.

pH	% ADSORÇÃO
1,6	87
2,3	89
2,8	92
3,1	94
3,7	97 /

Tabela 14 - Efeito do pH na adsorção de íons Nd(III) a partir de solução aquosas de NdCl_3 pela 4-ABS-SG.

pH	% ADSORÇÃO
1,6	91
2,3	92
2,8	94
3,1	96
3,7	100 /

Tabela 15 - Efeito do pH na adsorção de íons Eu(III) a partir de soluções aquosas de EuCl_3 pela 4-ABS-SG.

pH	% ADSORÇÃO
1,6	91
2,3	92
2,8	93
3,1	95
3,7	98 /

Tabela 16 - Efeito do pH na adsorção de íons Dy(III) a partir de soluções aquosas de DyCl₃ pela 4-ABS-SG.

pH	% ADSORÇÃO
1,6	93
2,3	92
2,8	92
3,1	94
3,7	100 /

Tabela 17 - Efeito do pH na adsorção de íons Ho(III) a partir de soluções aquosas de HoCl₃ pela 4-ABS-SG.

pH	% ADSORÇÃO
1,6	93
2,3	94
2,8	94
3,1	95
3,7	100 /

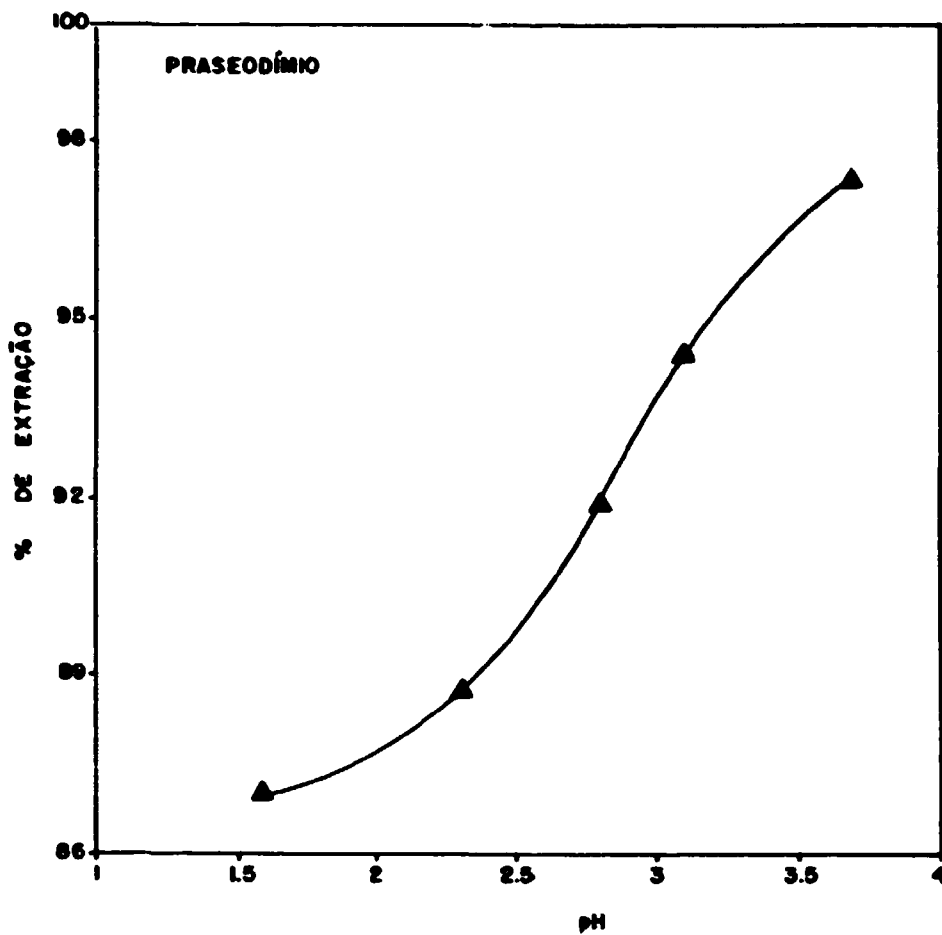


Figura 12 - Curva de pH em função da % de Extração.

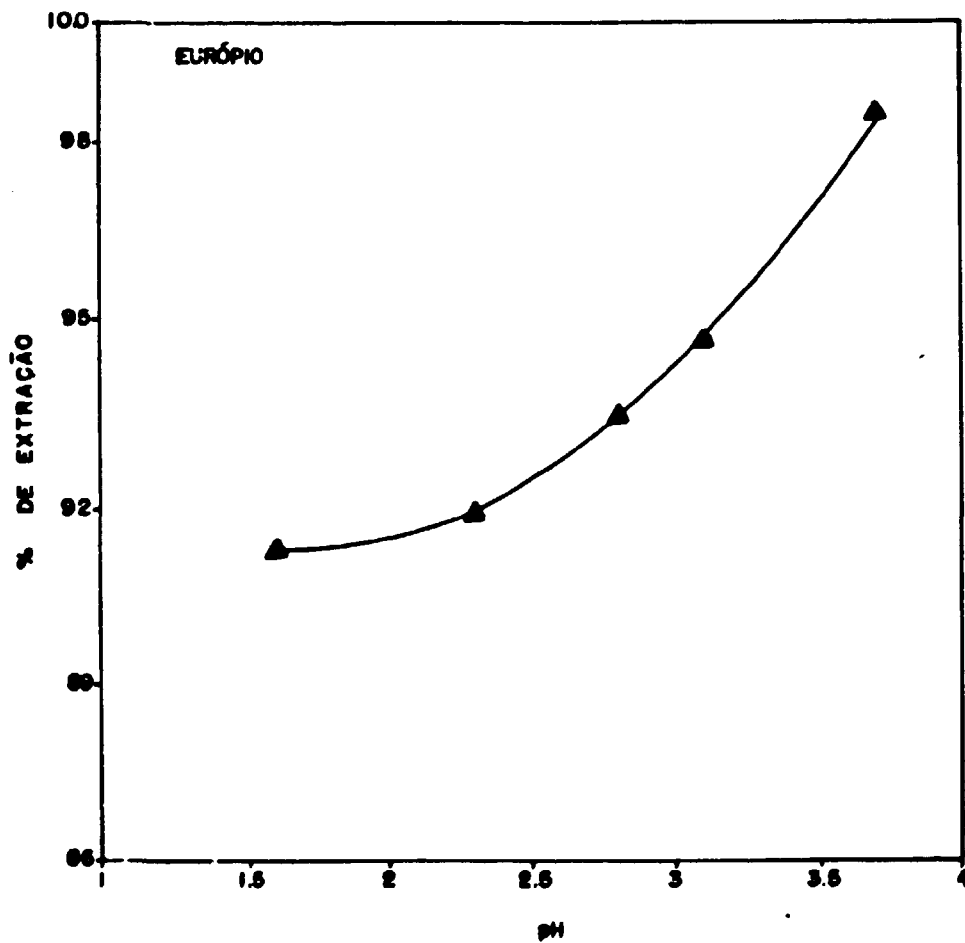


Figura 13 - Curva de pH em Função da % de Extração

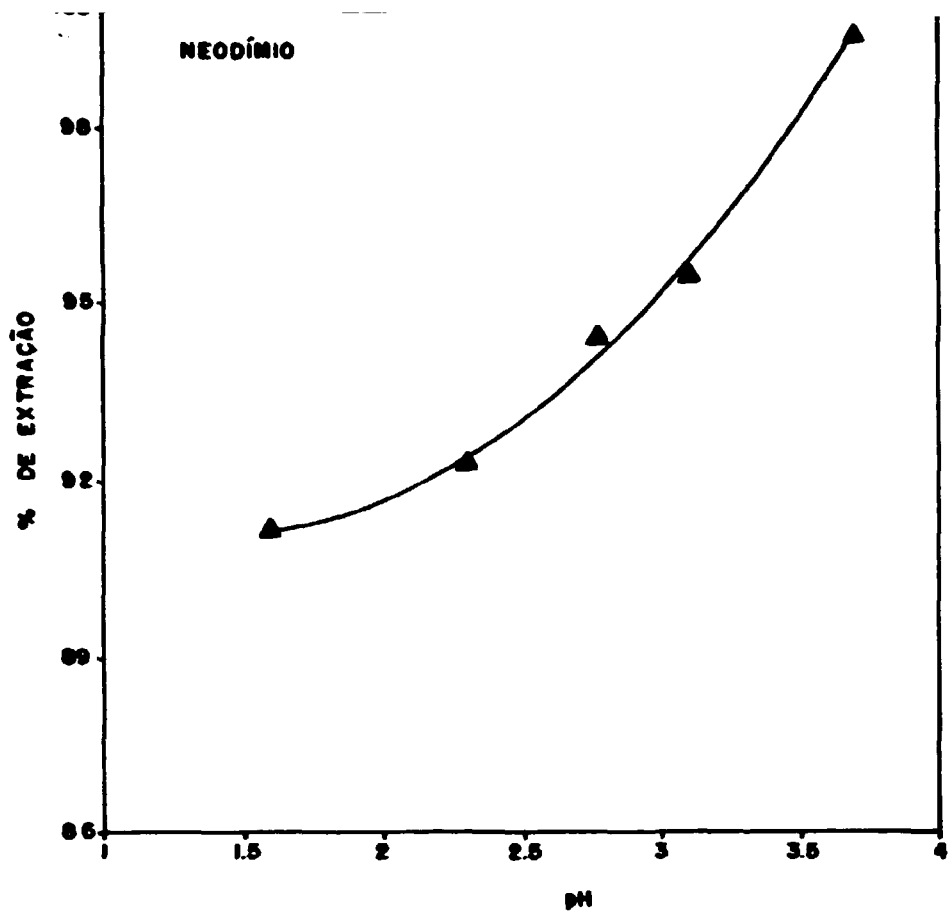


Figura 14 - Curva de pH em função da % da Extração.

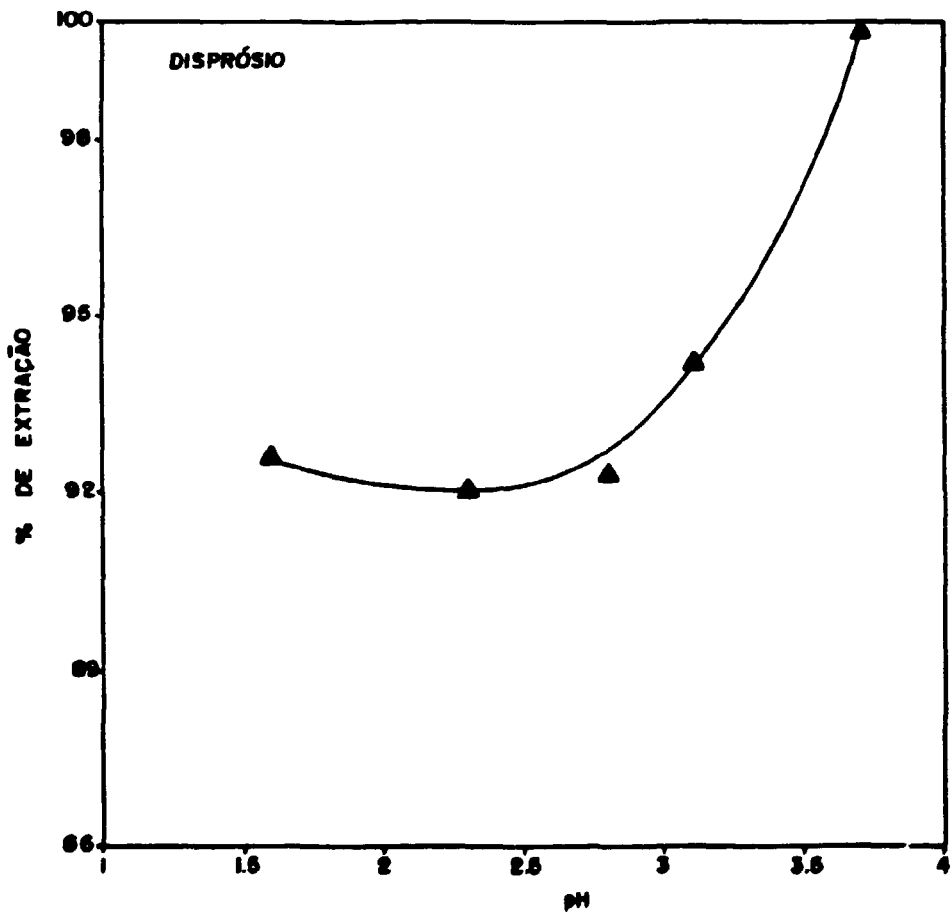


Figura 15 - Curva de pH em função da % de Extração.

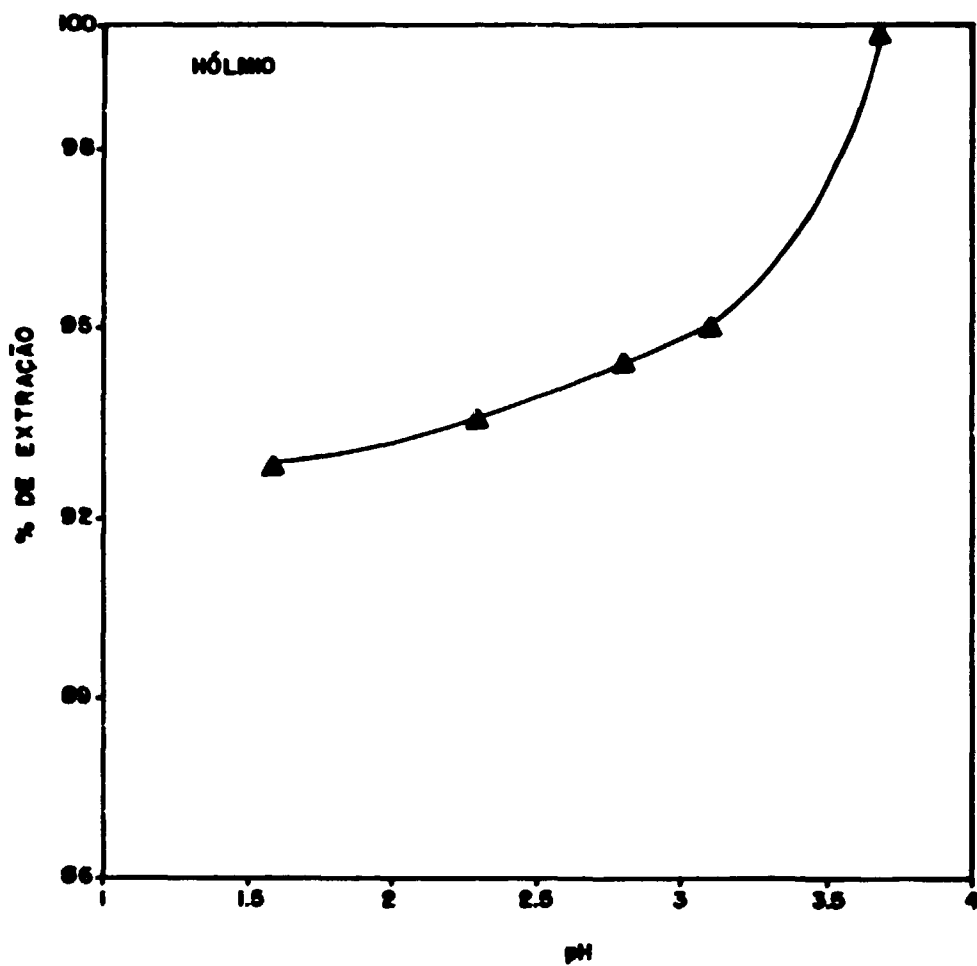


Figura 16 - Curva de pH em função da % de Extração.

O exame dos dados das Tabelas 13 a 17 mostraram que o sal de sódio da N(4-aminobenzoato)-propil-sílica gel é capaz de adsorver rapidamente uma alta porcentagem dos íons Ln^{3+} em solução aquosa muito diluída mesmo em baixos valores de pH, verificando-se que em pH 3,7 há uma adsorção de 100% do íon Ln^{3+} exceto no caso do Pr(97%) e do Eu(98%), o que demonstra a eficiência deste adsorvente para a pré-concentração dos íons Ln^{3+} em solução aquosa.

IV. CONCLUSÕES

Os resultados encontrados a partir dos experimentos possibilitaram obter as seguintes conclusões :

1) Pode-se demonstrar a modificação da superfície da sílica gel pelo decréscimo da área superficial específica após a imobilização, obtendo-se uma diminuição de $188 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ em relação a sílica gel pura.

2) A análise elementar de nitrogênio mostra que o grau de funcionalização da fase quimicamente ligada é da ordem de $0,99 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ do 4-aminobenzoato de sódio ancorado na superfície da sílica gel.

3) O exame dos espectros de infravermelho da sílica gel pura e da funcionalizada, permitem evidenciar a funcionalização devido ao aparecimento de bandas do 4-aminobenzoato de sódio no espectro da sílica gel funcionalizada.

4) Observou-se que o sistema atinge o equilíbrio de adsorção rapidamente ~~e isto sugere que o material deve ser adequado para a pré-concentração dos íons lantanídeos (III).~~ isto sugere que o material deve ser adequado para a pré-concentração dos íons lantanídeos (III).

5) Através dos experimentos realizados em diferentes valores de pH observou-se que a acidez da solução tem grande influência sobre a capacidade de adsorção.

6) Os experimentos realizados em soluções de lantanídeos(III), contendo cloreto de sódio possibilitaram concluir que a adsorção depende da força iônica da solução e que a adição de um excesso de cloreto de sódio provoca uma diminuição acentuada na capacidade de adsorção desses íons pelo Na(4-AB-SG).

7) Os resultados obtidos na pré-concentração dos íons lantanídeos(III) em batelada, permitiram concluir que o material funcionalizado em pH 3,7 adsorve quase que quantitativamente esses íons existentes em solução.⁷⁷

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

01. BOUDART, M. - Chemtech., (1974) 370.
02. ILER, R.K. - "The Chemistry of Silica" , John Willey & Sons, New York (1979).
03. SCOTT, R.P.W. - Adv. Chromatogr., 20 (1982), 167.
04. UNGER, K. - Angew. Chem. Int. Ed. , 11(1972), 267.
05. SING, K.S.W. e MADELEY, J.D. - J. Appl. Chem., 3 (1953), 549.
06. UNGER, K. e SHARF, B. - J. Colloid Interface Sci., 55 (1976) , 377.
07. BRUNAUER, S.; EMMETT, P.H e TELLER, E. - J. Am. Chem.Soc., 60 (1938) , 309.
08. FRIPIAT, J.J. e UYTTERHOEVEN, J. - J. Phys. Chem., 66 (1962), 800.
09. FRIPIAT, J.J.; GASTUCHE, M.C. e BRICHARD, R. - J. Phys. Chem., 66 (1962), 805.
10. CADOGAN, D.F. e SAWYER, D.T. - Anal. Chem., 42 (1970) , 190.

11. UNGER, K.K.; BECKER, N. e ROUMELIOTIS, P. - J. Chromat., 125 (1976), 115.
12. ARMISTEAD, C.G. e HOCKEY, J.A. - Trans. Faraday Soc., 63 (1967), 2549.
13. GUTFIELD, S.K. e THORP, J.M. - Trans. Faraday Soc., 65 (1969), 869.
14. THORP, J.M. - J. Phys. Chem., 66 (1962), 1086.
15. ARMISTEAD, C.G.; TYLER, A.J.; HAMBLETON, F.H.; MITCHELL, S.A. e HOCKEY, J.A. - J. Phys. Chem., 73 (1969), 3947.
16. HAMBLETON, F.H.; HOCKEY, J.A. e TAYLOR, J.A.G. - Transl. Faraday Soc., 62 (1966), 801.
17. DAVYDOV, V.Y.; KISELEV, U.V. e ZHURAVLEV, L.T. - Transl. Faraday Soc., 60 (1964), 2254.
18. KONDO, S.; TOMOI, K. e PAK, C. - Bull. Chem. Soc. Jpn., 52 (1970), 2046.
19. ROCHESTER, C.H. - Chem. Ind., (1981), 175.
20. BERMUDEZ, V.M. - J. Phys. Chem., 75 (1971), 3249.
21. TSUTSUMI, K.; EMORI, H. e TAKAHASHI, H. - Bull. Chem. Soc. Jpn., 48 (1975), 2613.

22. ILER, R.K. - J. Chromat., 209 (1981), 341.
23. GRUSHKA, E. e KIKTA Jr., E. J. - Anal. Chem., 49 (1977), 1004A.
24. GILPIN, R.K. e BURKE, M.F. - Anal. Chem., 45 (1973), 1383.
25. KISELEV, A.V. - Disc. Faraday Soc., 52 (1971), 14.
26. GRIFFITHS, D.M.; MARSHALL, K. e ROCHESTER, C.H. - J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, 70 (1974), 400.
27. DAVIS, K.M.C.; DEUCHAR, J.A. e IBBITSON, D.A. - J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, 69 (1973), 1117.
28. MAATMAN, R.; GEERTSEMA, A.; VERHAGE, H.; BAAS, G. e DU MEZ, M. - J. Phys. Chem., 72 (1968), 97.
29. SCHINDLER, P.W.; FÜRST, B.; DICK, R. e WOLF, P.U. - J. Colloid Interface Sci, 55 (1976), 469.
30. LISICHKIN, G.V.; KUDRYAVTSEV, G.V. e NESTERENKO, P. N. - Russ. J. Anal. Chem., 38 (1983), 1288.
31. HARTLEY, F.R. e VEZEY, P.N. - Adv. Organomet. Chem., 15 (1977), 189.
32. LOWEN, W.K. e BROGE, E.C. - J. Phys. Chem., 65 (1961), 16.
33. AUE, W.A. e TELI, P.M. - J. Chromat., 62 (1971), 15.

34. MELCHER, R.G.; GARNER, W.L.; SEVERS, L.W. e VACCARO, J. R. - Anal. Chem., 50(1978), 251.
35. SEBESTIAN, I. e HALASZ, I. - Adv. Chromat., 14 (1976), 75.
36. LOCKE, D.C.; SCHMERMUND, J.T. e BANNER, B. - Anal. Chem., 44 (1972), 90.
37. LOCKE, D.C. - J. Chromat. Sci., 11 (1973), 120.
38. LEYDEN, D.E. e LUTTRELL, G.H. - Anal. Chem. 47 (1975) , 1612.
39. MOREIRA, J.C. e GUSHIKEM, Y. - Anal. Chim. Acta, 176 (1985), 263.
40. WATANABE, H.; GOTO, K.; TAGUCHI, S.; MCLAREN, J.W.; BERMAN, S.S. e RUSSEL, D.S. - Anal. Chem., 53 (1981), 738.
41. STURGEON, R.E.; BERMAN, S.S.; WILLIE, S.N. e DESAULNIERS, J.A.H. - Anal. Chem., 53 (1981) , 2337.
42. LEYDEN, D.E.; LUTTRELL, G.H.; NOWIDEZ, W.K. e WERHO, D. B. - Anal. Chem., 48 (1976), 67.
43. LEIGH, G.J. e PICKETT, C.J. - J. Chem. Soc. Dalton Trans., (1977), 1797 .
44. RASTOGI, A.K. - Chemtech., (1975) , 353.
45. WHITE, J.M. e CAMPBELL, C.T. - J. Chem. Educ., 57 (1980), 471.

46. BAILEY , D.C. e LANGER, S.H. - Chem. Rev., 81 (1981), 109.
47. DEDEL, H.; WARTMANN, J.; HUTSCHNEKER, K.; SCHOBINGER, U. e
GÜDEL, C. - Helv. Chim. Acta, 42 (1959), 1160.
48. BRUST, O.E.; SEBESTIAN, I e HALASZ, I. - J. Chromat., 83
(1973), 15.
49. SOMMER, L.H.; PIETRUSZA, E.W. e WHITMORE, F.C. - J. Amer.
Chem. Soc., 69 (1947), 188.
50. ALLUN, K.G.; HANCOCK, R.O.; HOWELL, I.V.; MCKENZIE, S. ;
PITKETHLY, R.C. e ROBINSON, P.J. - J. Organometal.
Chem. , 87 (1975), 203.
51. BURWELL, R.L; PEARSON, R.P.; HALLER, G.L.; TJOK, P.B. e
CHOCK, S.P. Inorg. Chem., 4 (1965), 1123.
52. ROTH, F. - Rev. D'Ont. Stomat., 12 (1983), 11.
53. PESEK, J.J. e GRAHAM, J.A. - Anal. Chem., 49 (1977), 133.
54. GUSHIKEM, Y. e MOREIRA, W .C. - Colloids and Surfaces ,25
(1987), 155.
55. TUNDO, P. ; VENTURELLO, P. e ANGELETTI, E. - J. Am. Chem.
Soc., 104 (1982), 6547.
56. COLELLA, M.B.; SIGGIA, S. e BARNES, R.M - Anal. Chem. 52,
(1980), 2347.

57. TERADA, K. e NAKAMURA, K. - Talanta, 28 (1981), 123.
58. TERADA, K.; INOUE, A.; INAMURA, J. e KIBA, T. - Bull. Chem.
59. SUGAWARA, K.F.; WEETALL, H.H. e SCHUCKER, D.G. - Anal. Chem., 46 (1974), 489.
60. LEYDEN, D.E., STEELE, M.L. e JABLONSKI, B.B. e SOMOANO, R.B. - Anal. Chim. Acta, 100(1978) , 545.
61. NAKAJIMA, M.; KIMURA, K. e SHONO, T. - Anal. Chem. , 55 (1983), 463.
62. KUDRYAVTSEV, G.V.; LISICHKIN, G.V. e IVANOV, V.M. - Russ. J. Anal. Chem., 38(1983), 16.
63. TERADA; K.; MATSUMOTO, K. e INABA, T. - Anal. Chim. Acta , 158 (1984), 207.
64. SUTTHIVAIYAKIT, P. e KETTRUP, A. - Anal. Chim. Acta, 169 (1985) , 331.
65. HOWARD, A.G.; VOLKAN, M. e ATAMAN, O.Y. - Analyst., 112(1987), 159.
66. HOOL, K. e NIEMAN, T.A. - Anal. Chem., 60 (1988), 834.
67. KANTIPULY, C.; KATRAGADDA, S.; CHOW, A. e GESSER, H.D. - Talanta, 37 (1990), 491.
68. JEZOREK , J.R. e FREISER, H. - Analytical Chemistry , 51 (1979), 366.

69. VORONINA; R.D.; KUDRYAVTSEV, G.V.; LISICHKIN, G.V. e RUNOV, V.K. - Russ. J. Phys. Chem, 59 (1985), 294.
70. COTTON, F.A.; WILKINSON, G. - "Advanced Inorganic Chemistry". John Wiley & Sons, 1980.
71. PAVANIN, L.A. - "Fatores que Afetam a Separação de Terras Raras pelo Método de Troca Iônica" - Dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto de Química de Araraquara - 1982.
72. OHLWEILER, O.A. - "Química Inorgânica". Editora Edgard Blücher, 1971 - vol.II.
73. MOELLER, T.- "The Chemistry of the Lanthanides". New York, 1963.
74. GSCHNEIDNER, K.A. e EYRING - "Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths". North Holland Publishing Company, 1978.
75. MOELLER, T.; MARTIN; D.F.; THOMPSON, L.C.; FERRÚS, R. ; FEISTEL, G.R. e RANDALL, W.J. - Chem. Rev., 65 (1965), 1.
76. SPEDDING, F.H.; FULMER, E.I.; BUTLER, T.A.; GLADROW, E.M.; GOBUSH, M.; PORTER, P.E.; POWELL, J.E. e WRIGHT, J.M. - J. Am. Chem. Soc., 69 (1947), 2812.

77. SPEDDING, F.H.; VOIGHT, A.F.; GLADROW, E.M.; SLEIGHT, N. R.; POWELL, J.E.; WRIGHT, J.M., BUTLER, T.A. e FIGGARD, P. - J. Am. Chem. Soc., 69 (1947), 27861.
78. OSÓRIO, V.K.L.; FEITOSA, M.L. - Anais do VI Simpósio Anual da ACIESP. Pub.. ACIESP nº 36 - I (1989) 277.
79. SHIBATA, S. - Anal. Chim. Acta, 28 (1963), 388.
80. AIROLDI, C.; GUSHIKEM, Y. e ESPINOLA, J.G.P. - Colloids and Surfaces, 17 (1986), 317.
81. UNGER, K.K. "Porous Silica", Elsevier, New York, 1979.
82. FULCHER, C.; CROWELL, M.A.; BAYLISS, R.; HOLLAND, K.B. e JEZOREK, J.R. - Anal. Chim. Acta, 129 (1981), 29.
83. MASHIMA, M. - Bull. Chem. Soc. Jpn., 35 (1962), 1882.
84. BELLAMY, L.J. "The Infra-red Spectra of Complex Molecules", 1958.
85. KITAHARA, S.; TAKADA, K.; SAKATA, T. e MURAIISHI, H. J. Colloid Interface Sci., 84 (1981), 519 .
86. SORREL, J.B. e ROWAN Jr., R. - Anal. Chem., 42 (1970) , 1712.
87. ROWAN, Jr., R. e SORRELL, J.B. - Anal. Chem. , 42 (1970) , 1716.

88. BALLARD, C.C.; BROGE, E.C.; ILER, R. K.; JOHN, D.S. St. e
MCWHORTER, J.R. - J. Phys. Chem., 65 (1961), 20.
89. TANAKA, K.; SHINODA, S.; TAKAI, N.; TAKAHASHI, H. e SAITO,
Y. - Bull. Chem. Soc. Jpn., 53 (1980), 1242.
90. EFREMOVA, G.I.; BUCHKOVA, R.T.; LAPITSKAYA, A.V.; PIRKES,
S.B. - Russ. J. Inorg. Chem., 22 (1977), 527.
91. SAMUELSON, O. - "Ion Exchange Separations in Analytical
Chemistry", 1963.