

RESENHAS

- CILENSE, Mário. Influência da adição de cobre, cromo e nióbio nos sistemas ternários de alumínio-zinco-magnésio. Tese de Livre-Docência. Instituto de Química, UNESP, 1988.

RESUMO: Utilizando medidas de dureza e resistividade elétrica, além de micrografias, foi verificada a influência da adição de cobre, cromo e nióbio no sistema Al-Zn-Mg, nos fenômenos de precipitação e recristalização e na formação das zonas de Guinier-Preston. O cobre, por ser mais solúvel nesse sistema, influencia os processos de nucleação e precipitação mesmo com baixas velocidades de esfriamento após a solubilização. O cromo forma complexos insolúveis, que funcionam como armadilhas para vacâncias, controlando a concentração das mesmas nos processos de nucleação e precipitação, desempenhando importante papel no processo de recristalização. A ação do nióbio ainda não é muito bem conhecida, mas verificou-se que, na concentração estudada, ele se dissolve no sistema e apresenta alguma influência no fenômeno de recristalização, quando adicionado na ausência do cromo.

- IONASHIRO, Massao. Termodecomposição dos selenitos de lantanídeos e ítrio. Tese de Livre-Docência. Instituto de Química, UNESP, 1988.

RESUMO: Selenitos de lantanídeos e ítrio foram preparados e caracterizados e foi estudado o seu comportamento térmico. Através dos resultados obtidos, foi possível estabelecer a estequiometria dos compostos preparados bem como sua estabilidade térmica e propor os mecanismos de termodecomposição.

- VARELA, José Arana. Evolução de tamanho de poros durante o estágio inicial de sinterização de óxidos cerâmicos. Tese de Livre-Docência. Instituto de Química, UNESP, 1988.

RESUMO: Foram considerados os efeitos das impurezas e da atmosfera de MgO, SnO₂ e ZnO. O progresso da sinterização foi observado através de medidas de distribuição de tamanhos de poros, área de superfície, densidade aparente e tamanho de cristais. Pressões parciais de vapor de água adicionado ao argônio afetam a taxa de sinterização e evolução de poros nesses compactos. O mecanismo de interação química com dissociação da água na superfície dos óxidos, formando grupos hidroxilas e prótons ligados aos cátions e aos íons de oxigênio da rede, foi confirmado através de cálculos semi-empíricos, utilizando o método CNDO/2. Esses cálculos permitem estabelecer modelos que explicam os resultados experimentais sobre a dependência da taxa de sinterização do MgO. A sinterização do SnO₂ é controlada por evaporação/condensação, levando ao crescimento de poros e de grãos sem densificação do compacto. Adição de 2% em mol de CuO provoca a densificação do SnO₂ sinteriza-

entre 900 e 1 100°C, em ar seco. A atmosfera de oxigênio acelera as taxas de densificação e retração de poros em compactos de ZnO sinterizados entre 600 e 700°C, quando comparadas com atmosfera de argônio.

— BARELLI, Nilso. Contribuição ao estudo químico e geotécnico das reações solo-cal hidratada. Tese de Livre-Docência. Instituto de Química, UNESP, 1988.

RESUMO: Nas regiões tropicais e subtropicais, onde os solos altamente intemperizados predominam, existe falta de informações sobre o tratamento de solos com cal, particularmente em relação às reações químicas envolvidas a aos produtos formados. Tal tratamento leva a um apreciável ganho de resistência mecânica ao material (solo) natural, possibilitando o uso da técnica na construção de estradas de rodagem, principalmente na estabilização da base e sub-base da rodovia. Com o emprego de vários métodos de investigação (resistência à compressão simples, difratometria de raios-X, microscopia eletrônica de varredura e análise de cal reagida), foi possível verificar em corpos de prova moldados, os reais benefícios da cal adicionada ao solo, para emprego em construções civis.

— NAKAZATO, Roberto Zenhei. Estudo potenciodinâmico da liga Cu-Al-Ag em NaOH 0,5 M. Dissertação de Mestrado. Instituto de Química, UNESP, 1989.

RESUMO: O estudo eletroquímico da liga Cu-Al-Ag em três composições, em NaOH 0,5 M a 30°C, foi feito a partir de voltametria cíclica em conjunto com outras técnicas: AA, MEV e EED. Os picos de corrente observados no intervalo de -0,5 a 1,7 V foram atribuídos à adsorção e dessorção de espécies oxigenadas sobre cobre, formação e redução de espécies de Cu (I), Cu (II) e Cu (III) e de Ag (I) e Ag (II). Em condições especiais de pré-tratamento eletroquímico, os picos de oxidação de espécies de Cu (I) e Cu (II) e redução de Ag (I) mostraram-se compostos. Os resultados foram interpretados comparativamente aos obtidos para os metais puros e com dados da literatura.

Orientador: Prof. Dr. Assis V. Benedetti.

— LUIZ, José Marques. Oxissulfetos de Lantânio e de Ítrio ativados por Európio: $(Ln_{1-x}Eu_x)_2O_2S$ - Síntese e caracterização. Dissertação de Mestrado. Instituto de Química, UNESP, 1989.

RESUMO: Os oxissulfetos de Lantânio e de Ítrio ativados por Európio foram obtidos através da termod decomposição dos respectivos oxalatos em atmosfera de argônio e enxofre em temperaturas variando entre 600 e 850°C. Os compostos obtidos foram caracterizados pelas seguintes técnicas: análise complexométrica de metais, espectroscopia vibracional na região do infravermelho, difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia eletrônica de emissão e análise térmica diferencial. Os resultados obtidos indicam que o método de síntese proposto é bom, sendo

que as propriedades luminescentes e as características estruturais dos compostos obtidos são concordantes com as informações da literatura.

Orientador: Prof.^a. Dr.^a. Elizabeth B. Stucchi.

— RIBEIRO, Clóvis Augusto. Preparação, caracterização e estudo do comportamento térmico dos selenatos duplos de lantanídeos, ítrio e de Berílio. Dissertação de Mestrado. Instituto de Química, UNESP, 1988.

RESUMO: Os selenatos duplos de lantanídeos (III), de Ítrio (III) e Berílio foram estudados com o auxílio de métodos analíticos por via úmida, espectrofotometria de absorção atômica, difração de raios X, espectrofotometria de absorção no infravermelho, termogravimetria (TG) e análise térmica diferencial (DTA). Estes compostos foram preparados a partir da mistura de solução aquosa dos selenatos de lantanídeos e de Ítrio com solução aquosa do selenato básico de Berílio, obedecendo uma relação equimolar com os cátions. Os resultados obtidos permitiram supor que os compostos obedecem a fórmula geral $Ln_2(SeO_4)_3BeSeO_4 \cdot nH_2O$. As curvas TG-DTA obtidas simultaneamente permitiram estabelecer conclusões com respeito à caracterização, comportamento térmico e mecanismos de termod decomposição dos compostos preparados.

Orientador: Prof. Dr. Massao Ionashiro.

— KUBOTA, Lauro Tatsuo. Propriedades da Sílica Gel modificada com grupos Iminosalicilaldeído e sua utilização na extração de íons metálicos.

RESUMO: Em dois tipos de Sílica Gel com área específica de 464 metros quadrados-grama⁻¹, foram imobilizados grupos Iminosalicilaldeído, obtendo-se uma ótima densidade média de 10 grupos imobilizados por nanômetro² apesar da significativa diminuição da área específica em torno de 50%. Os estudos das capacidades adsorptivas em meio etanólico e acetônico dos cloretos metálicos de Fe (III), Co (III), Ni (II), Cu (II) e Zn (II) mostraram que estes são melhor adsorvidos pela sílica funcionalizada (Si-ISA), quando em meio acetônico. Dos experimentos de extração desses cátions pela Si-ISA e eluição com solução alcoólica de ácido cítrico em coluna, foi possível a recuperação quantitativa dos íons metálicos.

Orientador: Prof. Dr. José Celso Moreira.

— MENEZES, Manoel Lima de. Determinação dos valores RF na cromatografia em papel e em camada delgada, usando as fases móveis DIAA, Óxidos de Mesitilo puros e em mistura com ácido clorídrico e sua aplicação na análise qualitativa de minerais metálicos. Dissertação de Mestrado. Instituto de Química, UNESP, 1988.

RESUMO: A partir da determinação dos valores de RF são propostas tabelas, curvas de espectros cromatográficos e de RF em função do número atômico para os cátions Al^{3+} , As^{3+} , Ba^{2+} , Bi^{3+} , Ca^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Hg_2^{2+} , K^+ , Li^+ ,

Mg²⁺, Mn²⁺, Na⁺, Ni²⁺, Pb²⁺, Sb³⁺, Sn²⁺, Sr²⁺, Ti³⁺, Zn²⁺, empregando-se os sistemas de fases móveis diacetona-álcool/HCl xM (x = 1,0, 6,0 e 12,0); óxidos de mesitilo/HCl xM (x = 1,0 e 5,0) e acetona/HCl xM (x = 1,0, 6,0 e 12,0) em cromatografia de partição em papel (técnicas ascendente e descendente) e em camada delgada de celulose microcristalina. Os resultados obtidos, particularmente os determinados para a cromatografia em papel, foram usados para a identificação dos cátions Al³⁺, Ca²⁺, Cu²⁺, Fe³⁺, Mg²⁺, em minérios brasileiros de ferro e cobre.

Orientador: Prof. Dr. Joaquim T. S. Campos.

— FERTONANI, Fernando Luís. Estabilidade termodinâmica de sistemas binários envolvendo cobre (II), íons de metais alcalino-terrosos e benzalpiruvatos em solução aquosa. Dissertação de Mestrado. Instituto de Química, UNESP, 1988.

RESUMO: Foram determinadas potenciometricamente as constantes de protonação do 4-dimetilaminobenzalpiruvato (DMBP), 2-cloro-4-dimetilaminobenzalpiruvato (2Cl-DMBP), em meio aquoso, a 25°C e força iônica 2,00 M. Foram abordados espectrofotometricamente, nas mesmas condições experimentais, os sistemas binários M-L⁻, onde M = Cu(II), Mg(II), Ca(II), Sr(II) ou Ba(II) e L⁻ = DMBP ou 2Cl-DMBP. Entre os complexos de íons de metais alcalino-terrosos constatou-se parcela significativa de complexos de esfera interna e externa. Apresentaram-se algumas perspectivas objetivando trabalhos futuros.

Orientador: Prof. Dr. Cristo B. Melios.

— MURAOKA, Tereza Kazuko. Complexos de metais do grupo 2B, síntese e estrutura. Dissertação de Mestrado. Instituto de Química, UNESP, 1988.

RESUMO: Foram realizados as sínteses e o estudo por espectroscopia na região do infravermelho de complexos envolvendo metais do grupo 2B e a determinação da estrutura de dois deles por difração de raios X. Os complexos [Hg(CN)₂(tmen)] e [Cd(SCN)₂(tmen)] foram sintetizados através da interação de seus respectivos pseudo-haletos com N,N,N',N' - tetrametileno-diamina (tmen) e suas estruturas foram determinadas. Foram sintetizados também complexos que apresentam ligação metal-metal (W-Hg), como [WScN(bipy)(CO)₃(HgSCN)] e [W(bipy)(CO)₄2Hg(OAc)₂], através da reação de [W(bipy)(CO)₄] com Hg(OAc)₂. Investigou-se a interação do composto [WCl(bipy)(CO)₃(HgCl)] frente a várias tiouréias (L = tiouréia, N-metil-tiouréia e N,N-dimetiltiouréia), o que levou à obtenção de espécies [WCl(bipy)(CO)₃(HgCl)(L)]. O complexo [WCl(bipy)(CO)₃(HgCl)CuCl(bipy)(PPh₃)] foi preparado fazendo-se reagir [WCl(bipy)(CO)₃(HgCl)] com [CuCl(bipy)(PPh₃)]. Um outro complexo o [CuCl(phen)(PPh₃)HgCl₂] foi sintetizado através da reação entre [CuCl(phen)(PPh₃)] e HgCl₂.

Orientador: Prof. Dr. Antonio E. Mauro.

— NAKAGAKI, Shirley. Perclorato de [5, 10, 15, 20-tetrakis(4-N-metilpiridil) porfirinaferro(III)] como composto modelo de citocromo P-450, ferroporfirinas de alta valência. Dissertação de Mestrado. Instituto de Química, UNESP, 1988.

RESUMO: A partir do estudo das reações de hidroxilação de ciclohexano, tendo como doador de oxigênio iodobenzeno, onde o papel do citocromo P-450 é mimetizado pela ferroporfirina FeTMPyP(ClO₄)₅, perclorato de 5, 10, 15, 20-tetrakis(4-N-metilpiridil) porfirinaferro (III) como modelo sintético, foram obtidos resultados de hidroxilação baixos. Em condições otimizadas foram obtidos rendimentos de cerca de 5% em misturas de solventes metanol/diclorometano (1,0/1,2), sugerindo que num meio mais polar como em metanol, existem interações entre estas ferroporfirinas e o solvente que podem impedir a atividade catalítica. Foram feitos também estudos por espectroscopia eletrônica e de RPE para caracterizar esta ferroporfirina nos diversos sistemas solventes e em presença de ácido ou base e para caracterizar espécies intermediárias da reação da ferroporfirina e iodobenzeno.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Yassuko Yamamoto.

— ROVERI, Márcia Regina. Estudo de complexos de cobre em baixo estado de oxidação. Síntese e estrutura. Dissertação de Mestrado. Instituto de Química, UNESP, 1988.

RESUMO: Foram sintetizados dois tipos de compostos com Cu(I): [CuBr(PPh₃)₂L], onde L = ligantes nitrogenados e [LCu₂Fe(CO)₄], onde L são aminas polidentadas. Os complexos [CuBr(PPh₃)₂L] são obtidos pela reação do tetramero [CuBr(PPh₃)₄] com os respectivos ligantes nitrogenados. Os compostos [LCu₂Fe(CO)₄] são obtidos a partir de interações de Fe(CO)₅ com CuCl na presença de amina. Todos os compostos foram caracterizados por espectroscopia no infravermelho, sendo que dois deles, o [CuBr(PPh₃)₂py] e o [CuBr(PPh₃)₂bipy], tiveram suas estruturas determinadas por difração de raios X.

Orientador: Prof. Dr. Antonio E. Mauro.