

ПРОЦЕССЫ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В ФАЗЕ ПОЛИАМФОЛИТОВ ПРИ СОРБЦИИ ИОНОВ НИКЕЛЯ ИЗ СЛОЖНЫХ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ РАСТВОРОВ

М. Ю. Хазель¹, В. Ф. Селеменев¹, О. В. Слепцова², Н. В. Соцкая¹

¹ Воронежский государственный университет,

² Воронежский государственный архитектурно-строительный университет

Поступила в редакцию 14.02.2008 г.

Аннотация. Исследован процесс сорбции ионов никеля, связанных в комплексы с аминокислотой, из растворов химического никелирования в широком интервале pH. В качестве сорбентов использованы полиамфолиты АНКБ-2 и АНКБ-35, способные к ионообменному и координационному взаимодействию. Установлено существенное влияние pH на комплексообразование в растворе и фазе полиамфолитов. В результате взаимодействия с активными группами амфолитов достаточно прочный комплекс никеля с аминокислотой в растворе химического никелирования при определенных условиях преобразуется в новый более прочный комплекс с карбоксильной группой и азотом сорбентов. На основе данных ИК-спектроскопии предложено строение смешанных комплексов в фазе ионитов, в координационную сферу которых входят не только активные группы полимерной матрицы, но и молекулы аминокислоты и воды.

Ключевые слова: никель, сорбция, полиамфолиты

Abstract. The sorption process of nickel glycinate complexes from electroless nickel deposition solutions was investigated in wide pH range. Polyampholytes ANKB-2 and ANKB-35 which are capable of ion-exchange and coordinating interactions was used as sorbents. It was established that pH substantially affected the complexation in solution and in polyampholyte phase. Under certain conditions sufficiently strong nickel-glycine complex in the solution transforms to the new stronger complex with carboxyl groups and nitrogen atom of sorbents as a result of interaction with ampholyte active groups. On the basis of IR-spectroscopy data the structure of mixed complexes in ionite phase was suggested. In the coordinating sphere of such complexes active groups of polymer matrix as well as glycine and water molecules are situated.

Key words: nickel, sorption, polyampholytes

ВВЕДЕНИЕ

Отработанные электролиты химического никелирования содержат в больших количествах комплексообразующий агент, например, аминокислоту (глицин), связывающий ионы металла в растворе в довольно прочные комплексы и препятствующий выпадению в осадок гидроксида никеля. По этой причине извлечение ионов никеля из таких сложных многокомпонентных систем как раствор химического никелирования методом ионного обмена затруднено. Целесообразным оказывается использование амфотерных ионообменников (полиамфолитов), содержащих функциональные группы кислотного и основного характера, которые способны не только к ионизации, но и к координационному взаимодействию с ионами переходных металлов [1, 2]. Говоря о комплексообразующих свойствах никеля, следует

отметить, что у него наиболее ярко проявляется способность к образованию комплексных соединений, свойственная всем переходным металлам. Немаловажную роль, помимо дефектности *d*-оболочки, играет то, что атомный и ионный радиусы Ni одни из наименьших среди *d*-элементов, в силу чего увеличивается поляризующее действие, и образуются более прочные связи с лигандами. При этом наибольшей прочностью обладают хелатные и внутрикомплексные соединения [3].

Процесс извлечения ионов никеля из многокомпонентных растворов химического никелирования сопровождается процессами комплексообразования и в растворе, и, по всей видимости, в фазе полиамфолита.

Известно, что в растворах аминокислоты никель образует комплексы, состав которых, согласно [4–7], меняется в зависимости от pH раствора. В растворах химического никелирования pH поддерживается на уровне 4–7 для получения высококачественных покрытий. В данной области

© Хазель М. Ю., Селеменев В. Ф., Слепцова О. В., Соцкая Н. В., 2008

pH при избытке глицина по мере увеличения щелочности наиболее устойчивы комплексы $[\text{NiGly}]^+$ ($pK = 5,76$), $[\text{NiGly}_2]^0$ ($pK = 10,57$) и $[\text{NiGly}_3]^-$ ($pK = 15,18$). Далее с повышением pH происходит образование более устойчивых комплексов с хелатной структурой.

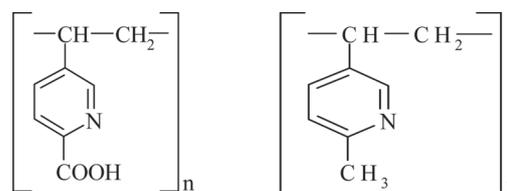
В фазе амфолитов устойчивость ионитных комплексов никеля из-за энергетических затрат на деформацию полимерной матрицы для образования координационных центров определенной стехиометрии меньше устойчивости комплексов низкомолекулярных аналогов [2]. С другой стороны, амфотерные смолы занимают меньшее число вакантных координационных мест центрального атома (у никеля координационное число равно 4 или чаще 6). Это приводит к образованию фиксированных смешанных комплексов с дополнительными лигандами. В присутствии воды в достаточно кислой среде образуются исключительно смешанные аквакомплексы, хотя координационная сфера металла может заполняться лигандами и других более сильных комплексообразующих агентов, присутствующих в растворе. Такие смешанные фиксированные комплексы обладают, как правило, большей устойчивостью.

Цель настоящей работы заключалась в изучении процессов, протекающих в фазе полиамфолитов типа АНКБ при сорбции ионов никеля, образующих в растворе в комплексе с аминокислотой. При этом конкретными задачами являлись оценка сорбционной способности амфолитов АНКБ-2 и АНКБ-35 по отношению к ионам никеля, связанным в глициновые комплексы в модельных растворах химического никелирования с различным pH, и выяснение характера взаимодействия иона Ni^{2+} с ионогенными группами сорбента методом инфракрасной спектроскопии.

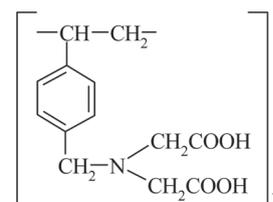
МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве объекта исследования были выбраны макропористые полиамфолиты полимеризационного типа АНКБ-2 и АНКБ-35. АНКБ-2 — амфолит на основе сополимера 2-метил-5-винилпиридина с дивинилбензолом, который получают при обработке низкоосновного пористого анионита АН-251 формальдегидом с последующим окислением азотной кислотой. АНКБ-35 получают аминированием хлорметилированного сополимера стирола и дивинилбензола уротропином с последующей обработкой продукта хлоруксусной кислотой.

Предполагаемое строение элементарных звеньев [1]:



АНКБ-2



АНКБ-35

Кислотная группа данных амфолитов представлена карбоксильной группой $-\text{COOH}$, основной характер у АНКБ-2 имеет азот пиридинового кольца, а у АНКБ-35 — азот аминогруппы.

Для получения H-Cl-формы амфолиты обрабатывали 0,5 М раствором HCl до насыщения, отмывали дистиллированной водой до pH = 3. Для получения Na-OH-формы ионит обрабатывали 0,5 М раствором NaOH и отмывали дистиллированной водой до pH = 7. Удельный объем измеряли пикнометрическим методом [8]. Для определения динамической емкости ДОЕ в колонку диаметром 5 мм помещали навеску массой 1 г воздушно-сухого кондиционированного амфолита, через слой которого с постоянной скоростью 1 мл/мин пропускали 100 мл модельного раствора с определенным значением pH. Состав модельного раствора (г/л): $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — 20; NaH_2PO_2 — 25; $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ — 15; CH_3COONa — 10. ДОЕ для абсолютно сухого ионита рассчитывали по изменению концентрации ионов никеля, определяемой комплексометрически [9] в исходном растворе и фильтрате. Для определения статической емкости СОЕ пользовались методом многих навесок. Величину СОЕ по ионам никеля рассчитывали для образцов ионита, контактировавших с раствором соли никеля и модельным раствором в течение семи суток. Для снятия выходных кривых в динамических условиях использовали колонки с внутренним диаметром 9 мм, в которые помещали 10 мл кондиционированной набухшей смолы. Через слой сорбента пропускали отработанный раствор химического никелирования со скоростью 1 мл/мин. Для снятия ИК-спектров на спектрофотометре Specord IR75

отдельные навески ионитов обрабатывали растворами сульфата никеля, модельными растворами с различной величиной рН. Затем согласно [10] готовили и исследовали таблетки с КВт.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

КИСЛОТНО-ОСНОВНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ АМФОЛИТОВ

Исследуемые сорбенты обладают амфотерным характером, поэтому активность кислотных и основных группировок должна зависеть от рН раствора.

Исследования проводили методом потенциометрического титрования (рис. 1). По кривым потенциометрического титрования определена область рН, в которой проявляют активность слабокислотные и низкоосновные группировки ионита. В интервале рН от 3 до 12 способны к обмену слабокислотные группировки, а в интервале рН от 2 до 7 действуют низкоосновные группировки. Влияние рН также отмечается на сорбционные свойства амфолитов: для слабокислотной карбоксильной группы максимальная емкость составляет 7,1 мг-экв/г, а для низкоосновной группы пиридинового цикла — 5,4 мг-экв/г.

Проведена была также оценка динамической (ДОЕ) и статической (СОЕ) емкости по ионам никеля (табл. 1, 2) для Н-Сl- и Na-ОН-форм амфолитов АНКБ-2 и АНКБ-35 в зависимости от рН модельного раствора.

Из анализа значений динамической обменной емкости ДОЕ следует, что наибольшая сорбция ионов никеля происходит в интервале рН = 4÷6 (что соответствует рН отработанных растворов хими-

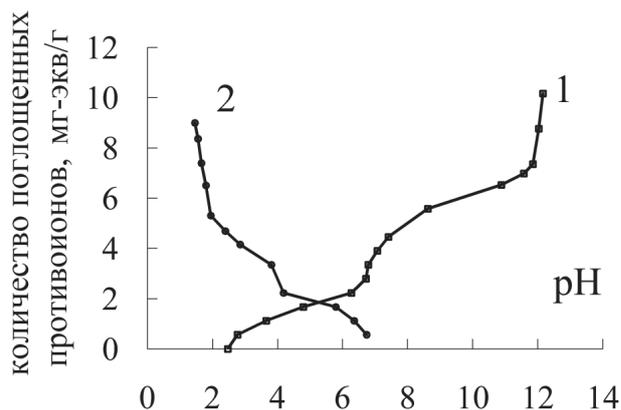


Рис. 1. Кривые потенциометрического титрования амфолита АНКБ-2 в H-SO₄- (1) и Na-OH-формах (2)

Таблица 1

Динамическая обменная емкость амфолитов АНКБ-2 и АНКБ-35 в зависимости от рН модельного раствора

рН	ДОЕ, мг-экв/г			
	АНКБ-2		АНКБ-35	
	НСl-форма	NaOH-форма	НСl-форма	NaOH-форма
2.0	1.48	1.41	0.94	1.27
3.0	1.60	1.49	1.63	1.54
4.0	1.83	2.49	1.95	1.90
5.0	2.68	2.48	2.30	2.20
6.0	2.38	2.40	2.22	1.76
7.0	2.00	1.75	2.19	1.57
8.0	1.88	1.70	1.58	1.47
9.0	1.77	1.29	1.46	1.47

Таблица 2

Статическая обменная емкость амфолитов АНКБ-2 и АНКБ-35 в зависимости от состава и рН раствора

рН	СОЕ, мг-экв/г					
	АНКБ-2			АНКБ-35		
	Na-OH-форма		НСl-форма	Na-OH-форма		НСl-форма
	раствор NiCl ₂	модельный раствор		раствор NiCl ₂	модельный раствор	
2.0	1.57	1.39	1.86	1.94	1.15	1.14
3.5	2.88	1.54	2.80	2.83	3.28	2.65
4.5	3.35	1.75	3.17	2.96	3.90	3.27
5.5	3.66	1.96	3.27	3.41	2.99	3.18
6.0	3.19	2.99	3.27	3.36	2.89	3.18
7.0	—	2.27	3.17	—	2.69	3.18
7.5	—	1.83	2.89	—	2.01	3.10
8.0	—	1.57	2.89	—	1.81	3.00
9.0	—	1.31	2.70	—	1.30	2.65

ческого никелирования) и достигает значений 2,2—2,7 мг-экв/г для различных форм амфолитов при pH = 5. Значения статической обменной емкости по ионам никеля, полученные при сорбции из модельных растворов, выше, чем значения ДООЕ. Максимальные значения СООЕ для АНКБ-2 достигаются при pH = 6 (2,99 мг-экв/г и 3,27 мг-экв/г для H-Cl- и Na-OH-форм соответственно), а для АНКБ-35 при pH = 4,5 (3,9 мг-экв/г и 3,27 мг-экв/г для H-Cl- и Na-OH-форм соответственно).

Достаточно высокие значения обменной емкости по ионам никеля при сорбции из модельных растворов, содержащих аминокислоту в качестве комплексообразующего агента, достигаются, очевидно, благодаря большей устойчивости комплексов в фазе ионитов по сравнению с устойчивостью аминокислотных комплексов никеля в растворе.

Таким образом, сорбционные свойства амфолитов закономерно изменяются с увеличением pH растворов. В кислых средах (pH = 1—2) азот полимерной матрицы лишен способности к комплексообразованию, а неионизированная группа -COOH с трудом вступает в реакции ионного обмена. С увеличением pH раствора (pH = 4—6) карбоксильные группы ионизируются и могут участвовать в ионообменном взаимодействии, снижается кватернизация азота, что ведет к дополнительному связыванию за счет образования координационной связи N→Ni. В этих условиях обменная емкость амфолитов максимальна. При дальнейшем росте pH (pH = 8—9) увеличивается прочность аминокислотного комплекса в самом растворе, усиливается конкурирующее взаимодействие ионогенных групп с OH⁻, вследствие чего сорбционная емкость амфолитов по ионам никеля понижается.

Выходные кривые сорбции из модельных растворов и десорбции ионов никеля (рис. 2—4) свидетельствуют о наличии процессов комплексообразования в фазе ионита. Это характеризуется размытым фронтом сорбции.

Кроме того, вследствие образования достаточно прочных комплексов в фазе ионитов затруднены процессы десорбции. По выходным кривым регенерации амфолитов концентрированной 3 M HCl (рис. 4) видно, что десорбция наиболее эффективно осуществляется на амфолите АНКБ-35, насыщенном ионами никеля в исходной H-Cl-форме, что свидетельствует об образовании менее прочных комплексов никеля с данным амфолитом. Если учесть, что для данного амфолита значения

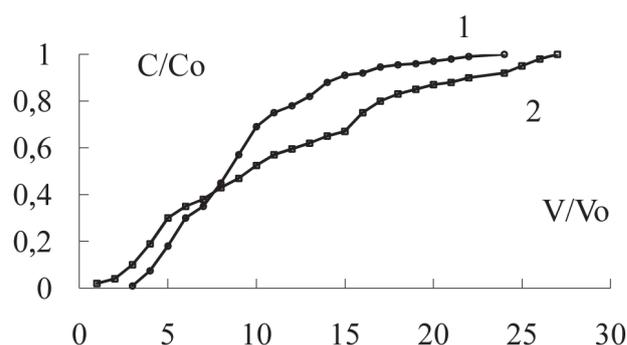


Рис. 2. Выходные кривые сорбции ионов никеля из модельного раствора амфолитами АНКБ-2 (1) и АНКБ-35 (2) в Na-OH-форме

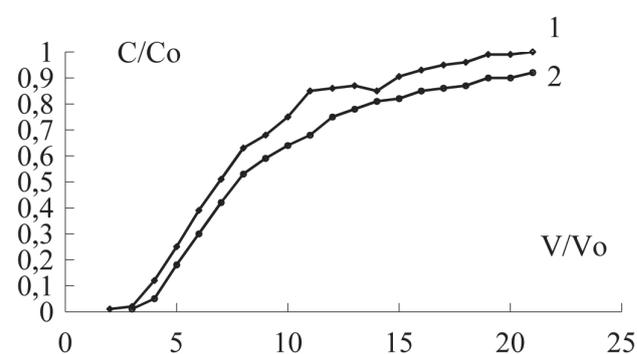


Рис. 3. Выходные кривые сорбции ионов никеля из модельного раствора амфолитами АНКБ-2 (1) и АНКБ-35 (2) в H-Cl-форме

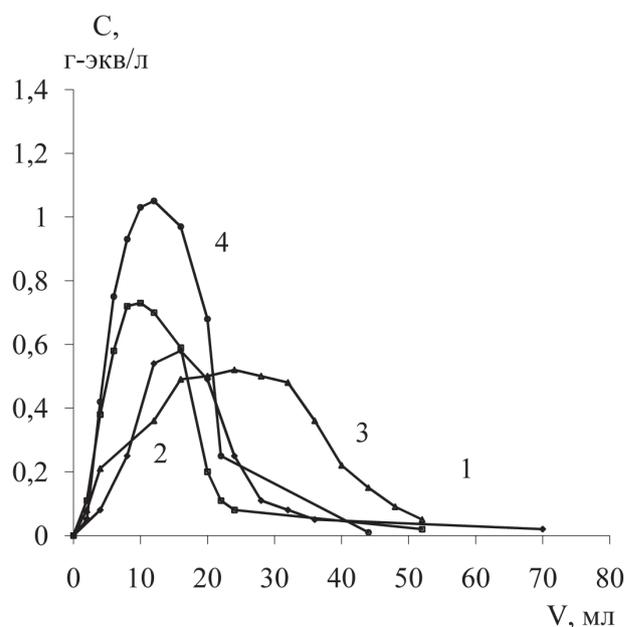


Рис. 4. Выходные кривые регенерации амфолитов в никелевой форме: 1 — АНКБ-2, исходная Na-OH-форма; 2 — АНКБ-2, исходная H-Cl-форма; 3 — АНКБ-35, исходная Na-OH-форма; 4 — АНКБ-35, исходная H-Cl-форма

СОЕ наибольшие, резонно предложить о существенном вкладе в данном случае ионообменного взаимодействия. К тому же, судя по строению амфолитов, карбоксильные группы амфолита АНКБ-35 находятся в более ионизированном состоянии. Однако особенности положения и взаимного влияния функциональных групп в матрице амфолитов свидетельствуют, что способность к комплексообразованию азота аминогруппы в АНКБ-35 должна быть выше, чем азота пиридинового цикла в АНКБ-2. Свободная электронная пара азота пиколиновой кислоты в матрице АНКБ-2 сопряжена с π -электронной системой пиридинового кольца, "втянута в кольцо", поэтому способность азота пиридинового цикла к комплексообразованию понижена. В связи с этим представляется необходимым выяснение характера взаимодействия иона Ni^{2+} с ионогенными группами сорбента на основе строения образующихся комплексов в фазе полиамфолитов.

КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЕ СВОЙСТВА АМФОЛИТОВ

Для объяснения сорбционных свойств амфолитов с позиций строения и относительной прочности образующихся комплексных соединений были получены ИК-спектры исходных и насыщенных ионами никеля образцов амфолитов. Самыми интенсивными в ИК-спектрах амфолитов АНКБ-2 и АНКБ-35 в Н-Сl-форме являются максимумы поглощения группы $>C=O$ (1721 см^{-1}), а также бензольного и пиридинового колец в области $1620\text{—}1580\text{ см}^{-1}$ (рис. 5, 6). При обработке амфолитов раствором NaOH карбоксильные группы переходят в ионизированное состояние, поэтому в спектрах исчезают полосы поглощения группы $>C=O$ неионизированного карбоксила, и появляются новые, обусловленные асимметричными и симметричными колебаниями групп COO^- ($\nu_s^{COO^-} = 1374\text{ см}^{-1}$; $\nu_{as}^{COO^-} = 1534\text{ см}^{-1}$).

На спектрограммах образцов, полученных после сорбции ионов никеля из водных растворов $NiSO_4$ (рис. 7), появляются полосы поглощения, обусловленные асимметричными ($1574, 1581\text{ см}^{-1}$) и симметричными ($1384, 1401\text{ см}^{-1}$) колебаниями ионизированной группы COO^- . Наличие этих полос поглощения свидетельствует о том, что образуются два типа комплексов с разной степенью ионности связи Ni-O. Появление полосы поглощения 548 см^{-1} , а также частоты, соответствующие валентным колебаниям пиридина (1627 см^{-1}) и аминогруппы (1601 см^{-1}), говорят об образовании связи Ni-N.

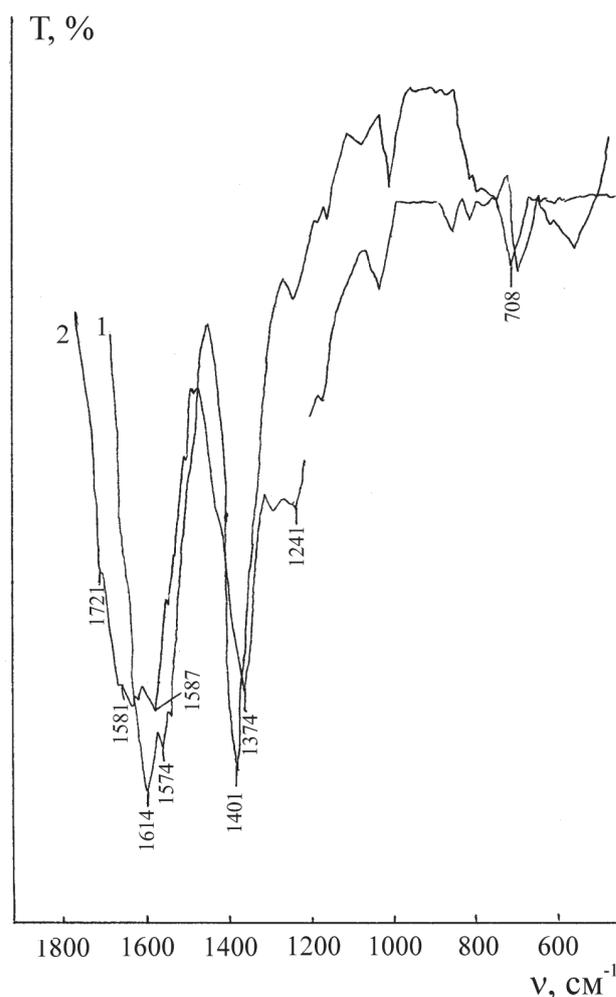


Рис. 5. ИК-спектры образцов АНКБ-2: 1 — Na-OH-форма; 2 — H-Cl-форма

В ИК-спектрах образцов амфолитов выделяются полосы поглощения, вызванные асимметричными (1587 см^{-1}) и симметричными (в области 1380 см^{-1}) валентными колебаниями ионизированной группы COO^- , связанной с ионами никеля. В области 1650 см^{-1} наблюдаются полосы поглощения, соответствующие асимметричным колебаниям координированной группы COO^- (рис. 8).

Для карбоксильных групп амфолита АНКБ-2 разность $\Delta\nu$ составляет 200 см^{-1} для ионной и 280 см^{-1} для координационной связи. Значения $\Delta\nu$ для амфолита АНКБ-35 ниже: 173 см^{-1} и 254 см^{-1} для ионной и координационной связи соответственно. Это свидетельствует о большей прочности комплексов никеля с амфолитом АНКБ-2. Следует отметить, что на спектрограммах амфолита АНКБ-35 присутствуют две полосы поглощения, соответствующие симметричным колебаниям координированной группы COO^- , что свидетельствует о раз-

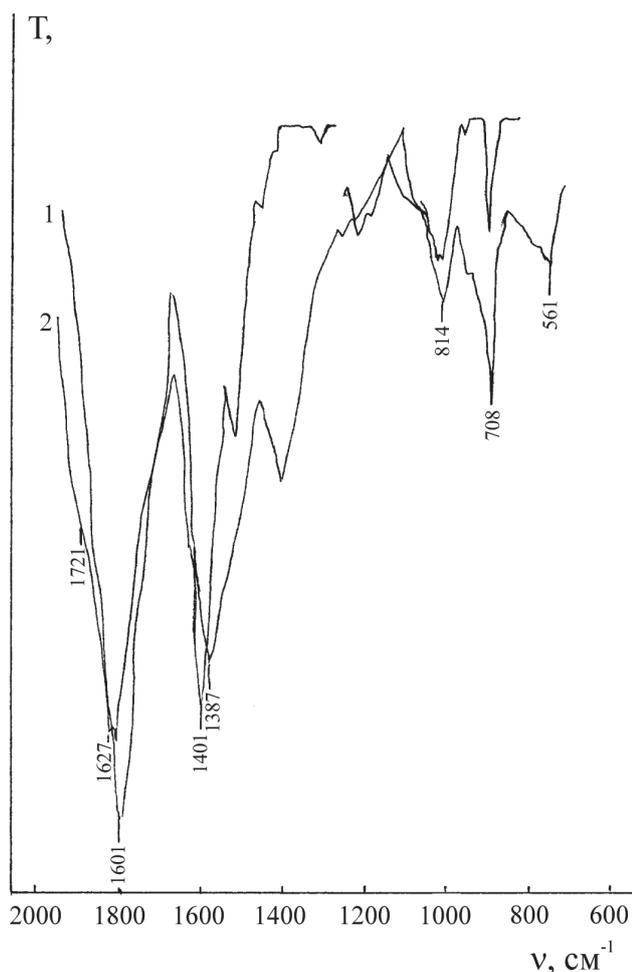


Рис. 6. ИК-спектры образцов АНКБ-35: 1 — Na-ОН-форма; 2 — H-Cl-форма

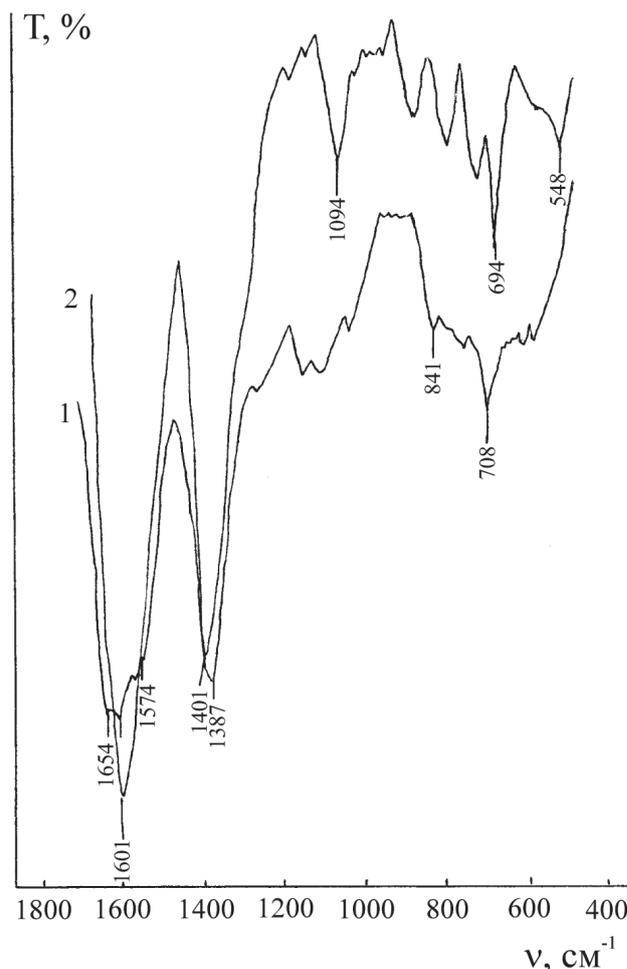


Рис. 7. ИК-спектры образцов амфолитов после сорбции из водных растворов NiSO₄: 1 — АНКБ-2, Na-ОН-форма; 2 — АНКБ-35, Na-ОН-форма

личной координации по двум карбоксильным группам аминокислотной кислоты.

При рассмотрении спектрограмм АНКБ-35 в Na-ОН-форме обнаруживается, что полоса поглощения 548 см⁻¹, соответствующая валентным колебаниям связи Ni-N, присутствует при определенных значениях pH = 3,5—6,0. Таким образом, образование связи Ni-N наиболее вероятно в кислых средах. Подтверждением координационного взаимодействия азот амфолита — металл являются полосы поглощения в области 1600—1620 см⁻¹. С увеличением pH происходит сдвиг этих частот поглощения в коротковолновую область, что может свидетельствовать о преобладании ионной связи.

В спектре чистой аминокислотной кислоты наиболее интенсивной является полоса поглощения 1561 см⁻¹, соответствующая валентным колебаниям ионного карбоксилата аминокислоты. Наблюдаемая на всех спектрограммах (рис. 6—8)

полоса поглощения 1561 см⁻¹ имеет максимальную интенсивность при pH = 7,0 и 9,0, что связано с увеличением содержания аминокислотной кислоты в фазе ионитов.

Это может быть результатом не только присутствия аминокислотной кислоты в координационной сфере никеля, но и межмолекулярного взаимодействия аминокислоты с функциональными группами амфолитов. На ИК-спектрах наблюдается также размытый максимум поглощения в области 2700 см⁻¹, соответствующий колебаниям молекул воды, связанных с аминокислотой, координированной металлом.

Представленные результаты позволяют предположить строение ионитных комплексов в амфолитах, обработанных модельным раствором. При низком значении pH, когда карбоксильные группы ионитов находятся в недиссоциированном состоянии, в обмене участвует только азот, а свободная

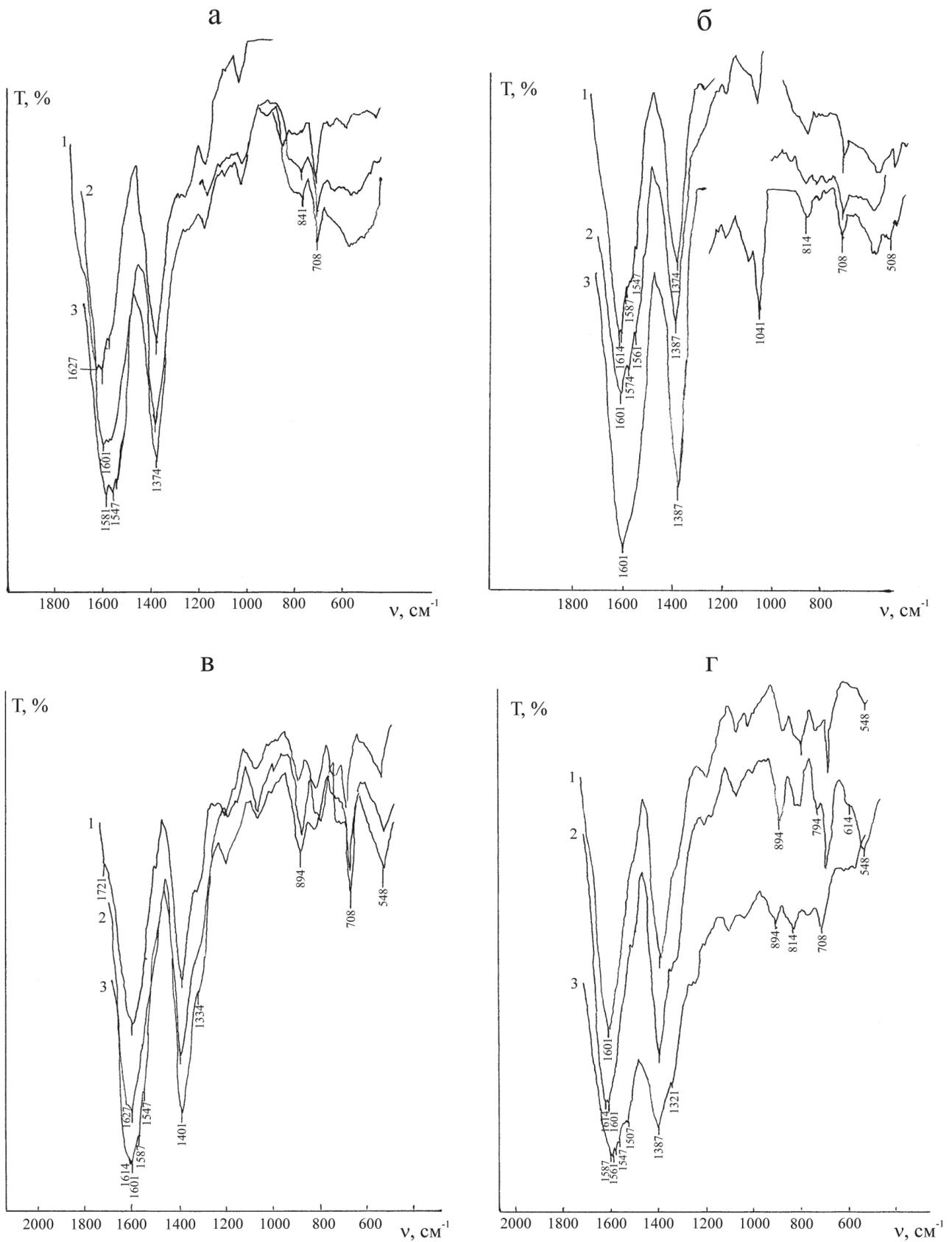
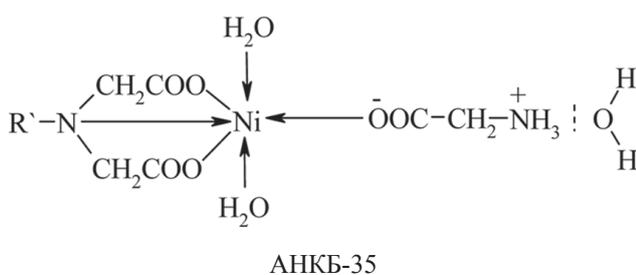
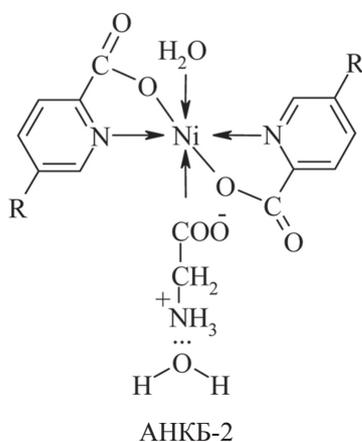


Рис. 8. ИК-спектры образцов амфолитов АНКБ-2 в исходной Na-OH- (а) и H-Cl-формах (б), АНКБ-35 в исходной H-Cl- (в) и Na-OH-формах (г) после сорбции ионов никеля из модельного раствора: 1 — pH = 3,5; 2 — pH = 5,0; 3 — pH = 9,0

валентность Ni^{2+} компенсируется связыванием с карбоксильными группами глицинат-иона. С возрастанием pH карбоксильные группы ионитов переходят в диссоциированное состояние и также участвуют в образовании ионитных комплексов. Достройка координационной сферы иона никеля до координационного числа 6 происходит за счет присоединения молекул воды и аминокислоты. Сорбция протекает как за счет ионных, так и координационных взаимодействий. С этой точки зрения предполагаемое строение комплексов в фазе полиамфолитов, образовавшихся при сорбции никеля из аминокислотных растворов химического никелирования (pH \approx 5.5), будет выглядеть следующим образом:



Таким образом, достаточно прочный комплекс никеля с аминокислотой в растворе химического никелирования в результате взаимодействия с активными группами амфолитов при определенных условиях превращается в новый более прочный комплекс с карбоксильной группой и азотом в фазе сорбентов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследован процесс сорбции ионов никеля из аминокислотных растворов химического никелирования на полиамфолитах АНКБ-2 и АНКБ-35 в широком интервале pH. Наибольшая обменная емкость наблюдается при pH = 4—6, что отвечает реальным растворам химического никелирования, достигается она за счет ионообменного взаимодействия ионов никеля с ионизированными карбоксильными группами и координационного взаимодействия с азотом аминокислоты (для АНКБ-35) или азотом пиридинового кольца (для АНКБ-2). Данные предположения подтверждены методом инфракрасной спектроскопии. ИК-спектры показали наличие молекул воды и аминокислоты в координационной сфере никеля. Устойчивость таких смешанных ионитных комплексов с никелем оказывается выше, чем глициновых комплексов в растворе химического никелирования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иониты: номенклатурный каталог. — Черкассы, 1980. — 32 с.
2. Салдадзе К.И., Копылова-Валова В.Д. Комплексообразующие иониты. — М.: Химия, 1980. — 336 с.
3. Угай Я.А. Общая и неорганическая химия. — М.: Высш. шк., 1984. — 440 с.
4. Соцкая Н.В., Демина Л.Ю., Шамарина Ю.Б., Бочарова О.В. Кинетика электрохимического восстановления комплексов никеля с глицином // Вестник Воронеж. гос. ун-та. Серия хим., биология. — 2001. — №3. — С. 177—181.
5. Яцимирский К.Б., Крисс Е.Е., Гвяздовская В.Л. Константы устойчивости комплексов металлов с биолгандами. Справочник. — Киев: Наукова Думка, 1979. — 225 с.
6. Справочник химика. — М.-Л.: Химия, 1964. Т.3. — С. 160.
7. Булавин А.А., Соцкая Н.В., Кравченко Т.А. Влияние комплексообразования на электроперенос ионов никеля через катионообменную мембрану // Электрохимия. — 1993. — Т.29, № 7. — С. 923—925.
8. Полянский Н.Г., Горбунова Г.В., Полянская Н.Л. Методы исследования ионитов. — М.: Химия, 1976. — 208 с.
9. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. — М.: Химия, 1970. — С. 244.
10. Углянская В.А., Чикин Г.А., Селеменев В.Ф., Завьялова Т.А. Инфракрасная спектроскопия ионообменных материалов. — Воронеж: Изд-во ВГУ, 1989. — 208 с.

Хазель Михаил Юрьевич — научный сотрудник кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета; тел.: (4732) 719-520

Селеменев Владимир Федорович — профессор, зав. кафедрой аналитической химии Воронежского государственного университета; тел.: (4732) 424-704, e-mail: common@chem.vsu.ru

Слепцова Ольга Валентиновна — доцент кафедры химии Воронежского государственного архитектурно-строительного университета; тел. (4732) 754-870

Соцкая Надежда Васильевна — доцент кафедры физической химии Воронежского государственного университета; тел.: (4732) 208-538

Khazel Mikhail Yu. — researcher, analytical chemistry department, Voronezh State University; tel.: (4732) 719-520

Selemenev Vladimir F. — professor, head of analytical chemistry faculty, Voronezh State University; tel.: (4732) 424-704, e-mail: common@chem.vsu.ru

Sleptsova Olga V. — assistant professor, Voronezh State University of Architecture and Civil Engineering; tel.: (4732) 754-870

Sotskaya Nadezhda V. — associate professor, physical chemistry department, Voronezh State University; tel.: (4732) 208-538