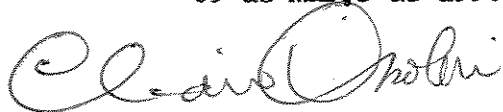


UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

"Este exemplar corresponde a redação final
da tese defendida por Severino Francisco
de Oliveira e aprovado pela Comissão Julga
dora"

09 de março de 1990.



TROCA IÔNICA DE CÁTIOS DIVALENTES COM
SAIS DE TITÂNIO (IV) E TERMOQUÍMICA DA
INTERCALAÇÃO DE AMINAS PRIMÁRIAS EM
FOSFATO DE TITÂNIO CRISTALINO

SEVERINO FRANCISCO DE OLIVEIRA

TESE DE DOUTORADO

Orientador: Prof. Dr. Claudio Airoidi

Campinas - 1990

Dedico este trabalho de tese:

À minha esposa Graça pela compreensão que tem demonstrado durante todos esses anos de convivência, fato que contri
buiu decisivamente para esta realiza
ção. A você meu respeito, meu amor e carinho.

Aos meus filhos Marcos, Suely, Glauce e Gleicy, pelo carinho e amor que nu
trem por mim, pois são vocês a razão principal da minha perseverança para enfrentar os obstáculos da vida.

Aos meus pais, José e Penha, pela minha formação moral, pelo amor e pelo estí
mulo que sempre me dedicaram. A vocês obrigado, por terem me ajudado a reali
zar o sonho de vossas vidas.

Aos meus irmãos Rita, José, Neudimar, Antonio, João, Gilsepp, Gilson e Guia, pelo apoio e pela amizade que nos une.

AGRADECIMENTOS

- Ao Prof. Dr. Claudio Airoidi, pela sua disposição sempre constante em orientar, pela sua compreensão e estímulo, e pela sua amizade.
- Ao Departamento de Química do Centro de Ciências Exatas e da Natureza - UFPB, pela licença concedida para a realização deste curso.
- Ao Instituto de Química da UNICAMP, pela oportunidade que me foi concedida.
- À Coordenação do Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela bolsa de estudo.
- Ao Instituto Agronômico de Campinas - SP, pelas medidas de raio-X, feitas com a aquiescência do Dr. Muniz.
- Ao amigo Prof. Dr. Natarajan Subramanian pelas palavras de estímulo que levaram-me a fazer a pós-graduação.
- A todos os professores e funcionários do Instituto de Química desta Universidade, que contribuíram para a realização deste trabalho.
- Aos colegas do Departamento de Química da UFPB.
- Aos colegas pós-graduandos Edésio, Aluísio, Carlos, Elza, Bete, Edilson, Geraldo, Gunther, Silmara, Júnior, Rita, Margarida, Wânia, Silvana, Eva, Silvia, Edemir, Luiz Carlos, Edegar, Lauro e Dario.
- À Neusa, Claudete, Cássia, Helena, Arlindo, Fontana, Claudio,

Bonani e Célia pela ajuda técnica e amizade.

- Ao Ivan e Clotilde (em memória), pela certeza de que onde es tiverem, estarão felizes com este meu sucesso.

Meus Agradecimentos.

RESUMO

Título: Troca Iônica de Cations Divalentes com Sais Amorfos de Titânio (IV) e Termoquímica da Intercalação de Aminas Primárias em Fosfato de Titânio Cristalino.

Aluno: Severino Francisco de Oliveira

Orientador: Prof.Dr. Claudio Airoidi

Endereço: Instituto de Química - UNICAMP

C.P. 6154 - CEP 13.083 - Campinas - SP - Brasil.

Foram sintetizados e caracterizados os trocadores iônicos amorfos arsenato, fosfato e arsenofosfato de titânio (IV) e o fosfato de titânio cristalino (fase α). Com os trocadores amorfos foram realizados estudos de troca iônica com os cations metálicos divalentes Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Hg e Pb, onde determinaram-se as capacidades de troca e os valores das constantes de seletividades. Estes dados propiciaram a obtenção da seguinte ordem de seletividade:

- arsenato de titânio: $Ni \approx Co < Zn < Mn < Cd < Cu < Pb < Hg$
- fosfato de titânio: $Mn \approx Zn < Cd < Ni < Co < Cu < Pb < Hg$
- arsenofosfato de titânio: $Zn < Mn < Cd < Co \approx Ni < Cu < Hg < Pb$

As separações de cations metálicos foram realizadas em colunas recheadas com os trocadores amorfos. Com este procedimento foi possível separar quantitativamente os cations divalentes Pb e Hg de Co, Ni, Cu, Zn e Cd. Através de entalpias da interação de aminas primárias com o fosfato de titânio cristalino em água, 1,2 dicloroetano e cicloexano, e dos dados de raio-X, verifica-se que a distância interlamelar é expandida, correlacionando-se com o tamanho da cadeia de amina.

ABSTRACT

TITLE: Ionic Exchange of Divalent Cations With Amorphous Titanium(IV) Salts and Thermochemistry of Primary Amines Intercalation Into Crystalline Titanium Phosphate.

Author: Severino Francisco de Oliveira

Superviser: Prof. Dr. Claudio Airoidi

Address: Instituto de Química - UNICAMP, C.P. 6154

CEP 13083 - Campinas - SP - Brasil.

The amorphous ionic exchangers of titanium(IV) arsenate, phosphate and arsenophosphate, and the crystalline titanium phosphate (α -phase) were synthesized and characterized. The ionic exchange involving the amorphous exchangers with the divalent metallic cations Mn, Co, Cu, Zn, Cd, Hg and Pb were studied. The exchange capacities and the selectivity constants values were determined. From these data the following order of selectivity were established:

titanium arsenate: $\text{Ni} \approx \text{Co} < \text{Zn} < \text{Mn} < \text{Cd} < \text{Cu} < \text{Pb} < \text{Hg}$

titanium phosphate: $\text{Mn} \approx \text{Zn} < \text{Cd} < \text{Ni} < \text{Co} < \text{Cu} < \text{Pb} < \text{Hg}$

titanium arsenophosphate: $\text{Zn} < \text{Mn} < \text{Cd} < \text{Co} \approx \text{Ni} < \text{Cu} < \text{Hg} < \text{Pb}$

The metallic cations separations were performed with amorphous exchangers in packed column. With this procedure the divalent cations Pb and Hg, were quantitatively separated from Co, Ni, Cu, Zn and Cd. Through the enthalpies of interaction of primary amines with the crystalline titanium phosphate in water, 1,2 - dichloroethane and cyclohexane, and from the X-ray data, it was found out an expansion of the interlamellar distance. This distance correlated with the amine chain length.

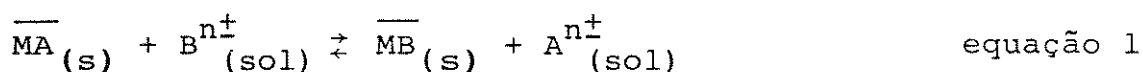
Í N D I C E

1.0 - INTRODUÇÃO.....	01
1.1 - Trocadores Iônicos.....	01
1.1.1 - Trocadores Iônicos Sintéticos.....	02
1.1.2 - Trocadores Iônicos Inorgânicos	04
a - Óxidos Metálicos Hidratados.....	04
b - Sais Ácidos de Metais Polivalentes	06
c - Sais de Heteropoliácidos Insolúveis	13
d - Aluminosilicatos Sintéticos.....	15
e - Outros Trocadores Inorgânicos.....	16
1.2 - Fatores que Afetam o Processo de Troca Iônica.	16
1.3 - Seletividade.....	18
1.4 - Aspectos Gerais deste Plano.....	21
2.0 - OBJETIVOS.....	24
3.0 - PARTE EXPERIMENTAL.....	26
3.1 - Preparação das Soluções.....	26
3.2 - Síntese dos Compostos de Troca Iônica.....	28
3.3 - Caracterização.....	30
3.3.1 - Análises Elementares.....	30
3.3.2 - TGA e DSC.....	31
3.3.3 - Análise de Raio-X.....	32
3.3.4 - Infravermelho.....	32
3.4 - Troca Iônica.....	32
3.4.1 - Troca Iônica nas Superfícies dos Troca dores Inorgânicos em Meio Aquoso.....	33
3.4.2 - Coeficientes de Distribuição (Kd)	35
3.5 - Separações de Cátions.....	37
3.6 - Termoquímica de intercalação de aminas no α -TP	37

4.0 - RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	42
4.1 - Composição Química.....	42
4.2 - Troca Iônica.....	49
4.2.1 - Isotermas de Troca e Coeficientes de Seletividades.....	51
4.2.2 - Coeficientes de Distribuição.....	63
4.2.3 - Troca Iônica em Coluna.....	66
4.3 - Estabilidades dos Trocadores.....	69
4.3.1 - Estabilidade Química.....	69
4.3.2 - Estabilidade Térmica.....	72
4.4 - Separações Catiônicas.....	74
4.5 - Termoquímica da Intercalação de Aminas no α -TP	82
4.6 - Comportamento Térmico do α -TP e dos Compostos de Aminas Intercaladas.....	95
5.0 - CONCLUSÃO.....	109
6.0 - BIBLIOGRAFIA.....	113
APÊNDICE 1 - Programa isoterma versão 120187, usado para o cálculo dos coeficientes de seletividades....	120
APÊNDICE 2 - Tabelas e figuras com resultados de troca iônica e de separações de cátions metálicos....	126

1.0. INTRODUÇÃO

O comportamento de superfícies sensíveis à troca iônica pareceu durante longo período, estar estritamente ligado a um número bem limitado de compostos inorgânicos, encontrados na natureza (1), muito embora este fenômeno de troca já tenha sido constatado desde há muito tempo (2). No processo de troca ocorre a reação química reversível, envolvendo os íons entre as duas fases imiscíveis. Esta reação pode ser representada pela seguinte equação:



Nesta equação, as barras referem-se às espécies na fase do trocador, A e B são os íons de troca na solução e n representa a quantidade de cargas negativas ou positivas, dependendo se o trocador é aniônico ou catiônico. Na troca, a eletroneutralidade deve ser preservada em ambas as fases, na matriz de troca e na solução, assim os íons competidores devem ser trocados em quantidades equivalentes (3).

1.1. Trocadores Iônicos

Um trocador iônico pode ser considerado como uma substância insolúvel que troca alguns dos seus íons por outros de cargas similares, contidos num meio com o qual está em contato. Este, embora seja imiscível na solução, os seus íons de troca devem ser solúveis no meio reacional, porém, os mesmos não podem ser deslocados da matriz sem a consequente substituição (4).

Os primeiros materiais nos quais o fenômeno de troca iônica foi observado, e que foram inicialmente usados nestes pro

cessos, são os zeólitos, as argilas, os carvões, os ácidos húmicos, etc., encontrados naturalmente nos solos, os quais eram aplicados em processos de tratamento de água, tais como amolecimento e desmineralização. Entretanto, estes materiais apresentavam algumas restrições, entre as quais a instabilidade química e a variabilidade de comportamento, que se refletia em dificuldades para reproduzir suas propriedades de troca (1). Daí, devido a tais limitações, fizeram-se necessárias buscar alternativas para estes trocadores naturais, surgindo assim os materiais sintéticos de troca iônica.

A síntese de um trocador iônico deve ser previamente planejada e com uma finalidade definida, para que os resultados que forem obtidos sejam satisfatórios. Por isso, é interessante ter-se um conhecimento das condições em que o processo será realizado, assim como o meio da reação, temperatura, radiação, espécies presentes na solução, etc., mesmo porque todos estes fatores influenciam tanto nas propriedades de troca, quanto na própria estrutura do trocador. As principais características de um trocador iônico são a capacidade de troca iônica e a seletividade. Além disso, um bom trocador deve possuir estabilidades química, térmica e mecânica, e extrema insolubilidade. Tais propriedades são influenciadas tanto pela estrutura do suporte, quanto pelo grupo funcional responsável pela troca iônica (5).

1.1.1. Trocadores Iônicos Sintéticos

Os aluminossilicatos gelatinosos foram os primeiros trocadores iônicos a serem sintetizados. Estes tinham como inconveniência a sua difícil reprodutibilidade de comportamento e a instabilidade em soluções ácidas (1). Isto levou a pesquisa

na direção dos trocadores orgânicos, também conhecidos como resinas, as quais devido às suas desejáveis propriedades físicas, químicas e mecânicas, tiveram completo domínio desta área até bem pouco tempo atrás (1).

Através da condensação de fenol-formaldeído, os pesquisadores Adams e Holmes em 1935, sintetizaram o primeiro trocador iônico orgânico (2). Nesta síntese, eles pretendiam mostrar que uma resina orgânica de troca iônica poderia ser obtida de modo semelhante à resina "Bakelite", que é um polímero duro e insolúvel. O composto resultante desta condensação possuía uma estrutura tridimensional, contendo grupos - OH provenientes do ácido fênico, os quais podiam trocar seus íons H^+ em solução alcalina. O comportamento de troca catiônica desta resina foi melhorado pela substituição dos grupos - OH por $-SO_3H$, pois este grupo possuindo características ácidas mais fortes, possibilitava a troca em soluções com maior acidez. Com a introdução de um grupo derivado de aminas em lugar de -OH, os mesmos pesquisadores sintetizaram trocadores aniônicos (4). Outros tipos de resinas trocadoras ainda foram sintetizadas, sempre com o objetivo de melhorar as características estruturais do suporte, principalmente no que se refere aos aspectos de seletividade, mesmo porque nos casos de resinas orgânicas os grupos funcionais ligados ao suporte, sendo constituídos basicamente por $-SO_3H$, $-COOH$ e $-OH$, para a troca de cátions e por grupos aminos para a troca aniônica, torna o citado parâmetro bastante dependente da estrutura da matriz (4,6). Estes trocadores apesar de largamente aplicados em processos como tratamento de água, tratamento de resíduos industriais, separação de íons, purificação de produtos farmacêuticos e bioquímicos, entre outros, devido às suas características orgâni

cas, não suportavam o uso em temperaturas elevadas (4,5) . Foram desenvolvidos ainda outros materiais de troca iônica como trocadores líquido - líquido (7), trocadores sólido - líquido (8,9), membranas trocadoras (10,11) e materiais inorgânicos (12-17) .

1.1.2. Trocadores Iônicos Inorgânicos

Nos últimos trinta anos o interesse pelos trocadores inorgânicos sintéticos tem aumentado consideravelmente, mesmo porque com o advento da tecnologia nuclear, o tratamento dos resíduos provenientes destas indústrias, necessitavam de trocadores que, além de seletivos fossem estáveis em temperaturas superiores a 150°C e a alta radiação (5,12,13). Um grande número destes trocadores foram sintetizados, a maioria sendo amorfos quando preparados à temperatura ambiente, mas podendo ser obtidos na forma cristalina através de processos como refluxo, envelhecimento ou digestão do precipitado. Estes trocadores tem encontrado aplicações em diversos campos, tais como química analítica, radioquímica, química e bioquímica ambiental, separações cromatográficas de diversos íons e tratamento de resíduos industriais, que geralmente contém cátions de metais pesados como Pb^{2+} e Hg^{2+} , que são altamente poluentes (14-16) .

Os materiais inorgânicos sintéticos que exibem propriedades de troca iônica, segundo Vesely e Pekarek (15,17) estão assim classificados:

a - Óxidos Metálicos Hidratados

Dentre as famílias de trocadores iônicos inorgânicos, os óxidos metálicos hidratados foram os que tiveram suas proprie

dades de troca mais extensivamente estudadas, até porque as propriedades de adsorção de óxidos tais como alumina e silica gel já vinham sendo largamente exploradas há muitos anos (18). Justifica-se o interesse que tem sido dado a estes materiais, porque, além de possuírem os requisitos de seletividades e estabilidades, que são necessários a um trocador iônico, estes são muito mais facilmente preparados e bem mais baratos do que uma resina orgânica (18). Estes trocadores geralmente são preparados pela adição de base a um sal solúvel do câtion, cuja precipitação rápida e a frio, produz uma estrutura amorfa ou fracamente cristalina, enquanto que, um produto cristalino pode ser obtido por procedimentos, tais como envelhecimento do precipitado, refluxo, ou processo hidrotérmico (19). Em princípio, os óxidos de metais hidratados podem ser agrupados em dois grupos: num primeiro grupo tem-se aqueles semelhantes ao ZrO_2 e SnO_2 , que são formados por câtions metálicos tri e tetravalentes. Nestes, a troca iônica ocorre apenas na superfície do trocador. Noutra categoria incluem-se aqueles que assemelham-se aos óxidos de antimônio e de manganês, os quais possuem cavidades ou túneis, onde os íons de troca estão localizados (20). Como trocadores iônicos, os óxidos hidratados comportam-se tanto como catiônicos, quanto como aniônicos, dependendo apenas da basicidade do átomo central e da força da ligação metal-oxigênio, em relação à ligação oxigênio-hidrogênio no grupo hidroxila. A força de um ácido aumenta com o número de átomos de oxigênio por hidrogênios substituíveis e com a eletronegatividade do átomo central (21). De modo geral, o comportamento catiônico destes trocadores é mais acentuado em soluções com pH básico, enquanto que o aniônico é mais favorecido em soluções ácidas

(20). A grande vantagem destes trocadores óxidos em relação às resinas orgânicas deve-se à rigidez das suas estruturas, os quais praticamente não sofrem o efeito de inchamento ou encolhimento em solução aquosa, o que favorece o efeito peneira iônica. Por outro lado, a resistência em reagentes fortemente oxidantes e em solventes orgânicos é outro dado em prol da utilidade destes trocadores. A maior desvantagem destes materiais é a pouca resitência perante soluções de ácidos e bases concentradas (18). Dentre as aplicações dos óxidos metálicos hidratados como trocadores iônicos, além daquelas já descritas anteriormente e que são concernentes aos trocadores inorgânicos de modo geral, é importante destacar o emprego de tais materiais óxidos como catalisadores ou como suportes catalíticos (22).

b. Sais Ácidos de Metais Polivalentes

Os compostos inorgânicos formados por óxidos hidratados de cátions metálicos tetravalentes, tais como Zr, Sn, Ce, Ti, etc., combinados com ânions fosfato, molibdato, arsenato, antimoniato, tungstato, entre outros, cuja fórmula pode ser representada por $M_n(HXO_4)_y \cdot mH_2O$, onde M é o cátion metálico tetравалente, XO_4 simboliza o ânion e n, y e m representam o número de moles do cátion, do ânion e de água, respectivamente, são trocadores iônicos que exibem excelentes capacidades de troca. Estes compostos de troca quando ativados à forma ácida comportam-se principalmente como trocadores catiônicos, até porque os citados ânions possuem grupamentos hidroxilas com características ácidas bem mais acentuadas, do que aquelas ligadas diretamente ao íon metálico central, como acontece com os óxidos metálicos hidratados (23,25), daí a tendên

cia destas matrizes em trocar mais facilmente os seus íons H^+ por cátions metálicos, mesmo em soluções ácidas. De maneira análoga aos óxidos hidratados, estes trocadores são também obtidos na forma amorfa quando preparados à temperatura ambiente ou com uma estrutura cristalina, através de processos como os já comentados (26,27). Estes compostos com estrutura amorfa, dos quais os mais estudados é o fosfato de zircônio, que tem sido largamente aplicado em diversos campos, sofrem algumas restrições, entre estas, a pouca resistência à hidrólise em soluções alcalinas e em água quente (1). Das aplicações do fosfato de zircônio amorfo, além daquele elenco já descrito e que são comuns à maioria dos trocadores inorgânicos, podemos ainda destacar o seu emprego como absorvente em sistemas portáteis de diálises renal, em detergentes, onde o trocador remove os íons Ca^{2+} e Mg^{2+} da água de lavagem na presença de grandes quantidades de Na^+ , em separações de isótopos de elementos radiativos assim como a do ^{137}Cs de produtos de fissão (18). Além destas, devido às características ácidas dos grupos - OH deste composto de zircônio, sua aplicação em catálise tem sido investigada, onde podemos citar o seu uso em desidratação de álcoois, síntese de metilisobutilcetona, hidrólise do clorobenzeno para obtenção do fenol e polimerização de olefinas (28-30).

A síntese de trocadores inorgânicos com estruturas cristalinas teve início em 1964, quando refluxando-se o fosfato de zircônio amorfo em ácido fosfórico concentrado, obteve-se o material cristalino (27). A partir de então, usando procedimentos similares como já foi mencionado, outros materiais inorgânicos de troca iônica também foram preparados, muito embora os pertencentes ao mesmo grupo do fosfato de zircônio, tais

como arsenato, fosfato, antimoniato e tungstato de zircônio, titânio, estanho, nióbio, etc., tenham sido os mais pesquisados, o que é plenamente justificável, considerando-se as suas características estruturais (31). Estes são constituídos por planos lamelares, onde conforme pode ser observado na figura 1, que é uma representação do alfa fosfato de zircônio (α -Zr(HPO₄)₂), por sinal o mais extensivamente estudado, os átomos metálicos ficam próximos do plano e são ligados por grupos fosfatos situados alternadamente acima e abaixo do plano do metal, com uma distância interlamelar de 756 pm (32).

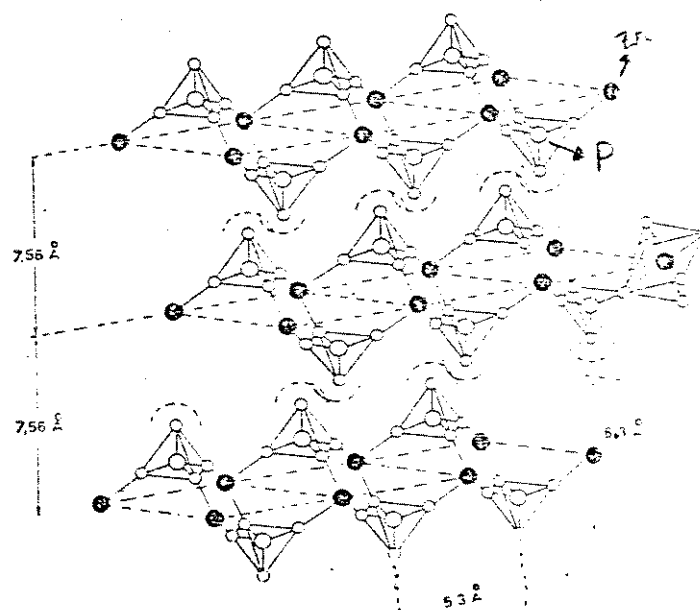


Figura 1 - Esquema mostrando o arranjo da estrutura lamelar do α -Zr(HPO₄)₂ · H₂O (32)

Outros compostos cristalinos também com estruturas alfa lamelares, assim como o alfa fosfato de titânio, α -Ti(HPO₄)₂ · H₂O, possuem estruturas semelhantes a do alfa fosfato de zircônio, diferenciando-se apenas nos parâmetros da cela cristalina e nas distâncias interlamelares (33-36). Nestes trocadores apenas uma pequena quantidade de sítios de troca, ou seja, gru

pos -OH, estão localizados na superfície. A quase totalidade destes sítios estão situados dentro das cavidades ou lamelas, que são unidas umas às outras essencialmente através de ligações de van der Waals, o que consequentemente proporciona às camadas o poder de cada uma se mover em relação à outra, quando os prótons são trocados por outros cátions ou quando o número de moléculas de água é modificada alterando assim as distâncias entre lamelas (30). Devido à esta habilidade em alterar os seus espaçamentos lamelares, é que estes trocadores possuem propriedades de atuarem como agentes intercalantes, inserindo dentro destas cavidades diversas espécies iônicas ou moleculares, que ao serem intercaladas provocam um aumento no espaçamento lamelar, que depende basicamente do tamanho e da quantidade da espécie iônica ou molecular (37-44). A quantidade máxima de íons ou moléculas que podem ser trocados ou intercalados na matriz é equivalente ao número de sítios de troca, ou seja grupos -OH, que é de 2,0 equivalentes por fórmula grama de trocador (18).

A grande maioria das publicações encontradas sobre os trocadores iônicos, e particularmente sobre os inorgânicos, refere-se ao alfa fosfato de zircônio (1,15,17,18,30). Nas investigações feitas com esta matriz cristalina, além dos estudos de síntese e caracterização, são estudadas as suas propriedades de troca iônica com cátions metálicos e de intercalação de moléculas orgânicas polares tais como álcoois, amidas e aminas, sendo também largamente explorados os aspectos estruturais tanto da matriz, quanto do trocador intercalado (45-50). Embora a espécie intercalada provoque uma expansão na abertura da lamela do trocador, tal alteração não chega a comprometer a cristalinidade da matriz (42,43). Os efeitos da

intercalação de algumas moléculas orgânicas no alfa fosfato de zircônio são ilustrados através das figuras 2,3 e 4. A figura 2 mostra os difratogramas de raio-X da matriz hospedeira e desta intercalada com 1-propanol, onde observa-se que com a intercalação do composto orgânico, o perfil do espectro em relação ao da matriz é bastante diferente, mesmo porque os picos além de sofrerem uma acentuada queda de intensidade, tem o primeiro pico, que aparecia no difratograma da matriz, num ângulo $2\theta = 11,75^\circ$ correspondente a uma distância interlamelar de 756 pm, deslocado para um valor de $2\theta = 5,35^\circ$,

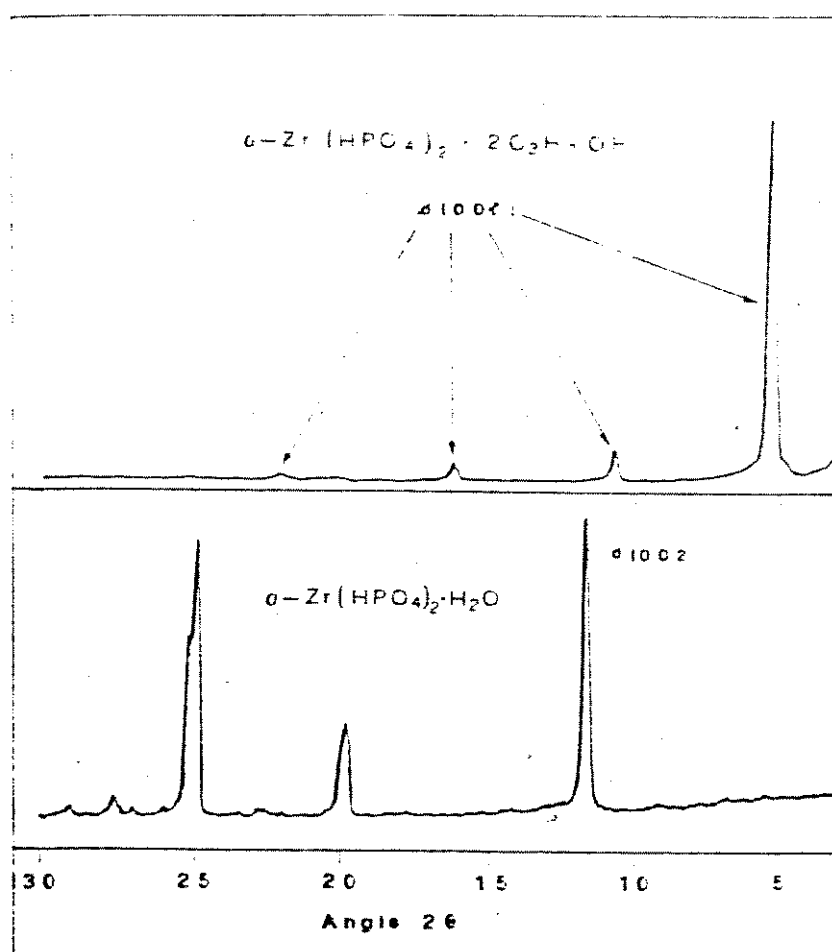


Figura 2 - Difratogramas de raio-X do pó, ilustrando o efeito da intercalação de 1-propanol entre as camadas de $\alpha\text{-Zr(HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (43).

refletindo uma distância de 1660pm (43). A figura 3 ilustra o trocador α -Zr(HPO₄)₂.H₂O intercalado com n-butilamina, na qual verifica-se que, esta base orgânica assume uma conformação dentro das lamelas em camadas duplas, onde as extremidades da molécula de amina com grupos -NH₂ são ligadas simetricamente a hidrogênios de grupos POH adjacentes (51). O gráfico que é ilustrado através da figura 4, mostra o comportamento da intercalação de n-alquilaminas e n-alquildiaminas nas lamelas do alfa fosfato de zircônio. Nesta figura observa-se que há uma correlação linear entre a variação de distância e o número de -CH₂. Tal variação de espaçamento assume valores diferentes se é n-alquil ou n-alquildiamina. De acordo com o gráfico, enquanto para uma n-alquilamina a variação de distância é de 210pm por grupo -CH₂, para a diamina esta variação é de 110pm, isto sugerindo que as diaminas formam uma camada unimolecular dentro das lamelas. No caso de aminas secundárias e terciárias com um mesmo radical, a variação de distância é praticamente a mesma, e sendo tal valor menor que o da amina primária por 100 a 120pm. Admite-se que tanto as alquilaminas secundárias quanto terciárias também dão origem a camadas bimoleculares entre as lamelas do trocador (51).

Depois do α - fosfato de zircônio, o trocador que tem sido mais investigado é o α - fosfato de titânio(18). Esta matriz pode ser obtida por métodos semelhantes aos usados para a de zircônio(52). As características estruturais desta matriz de titânio são similares àsquelas do α -Zr(HPO₄)₂.H₂O, pois também são formadas por planos lamelares e possuem o mesmo tipo de cela unitária, ou seja, monoclinica. As diferenças que estes dois trocadores apresentam entre si, são devido principalmente às dimensões da cela unitária, que são mais curtas para o α -Ti(HPO₄)₂.H₂O e também o comprimento da ligação

Ti-O que é menor do que Zr-O (53-55).

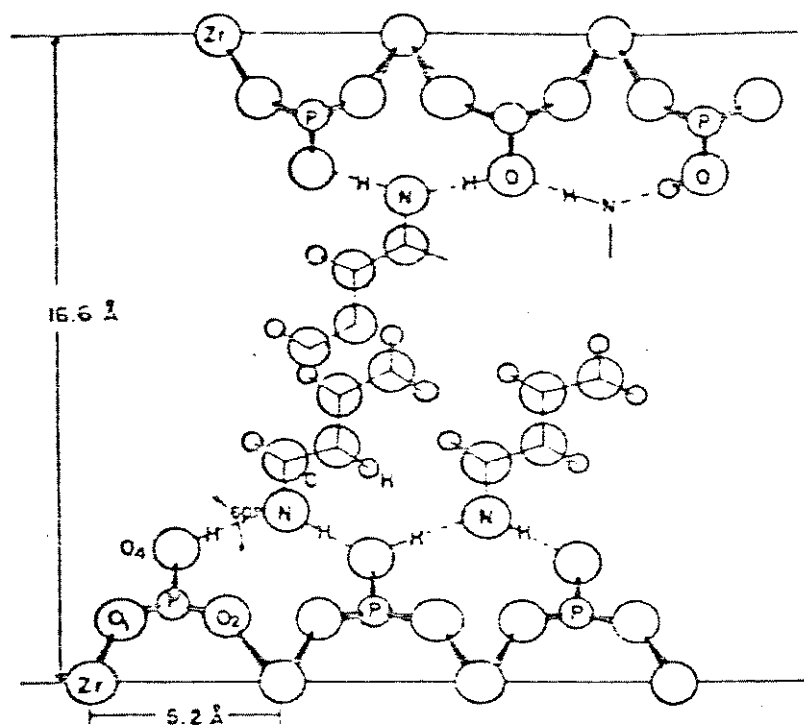


Figura 3 - Representação da n-butilamina intercalada nas lamelas do $\alpha\text{-Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (51).

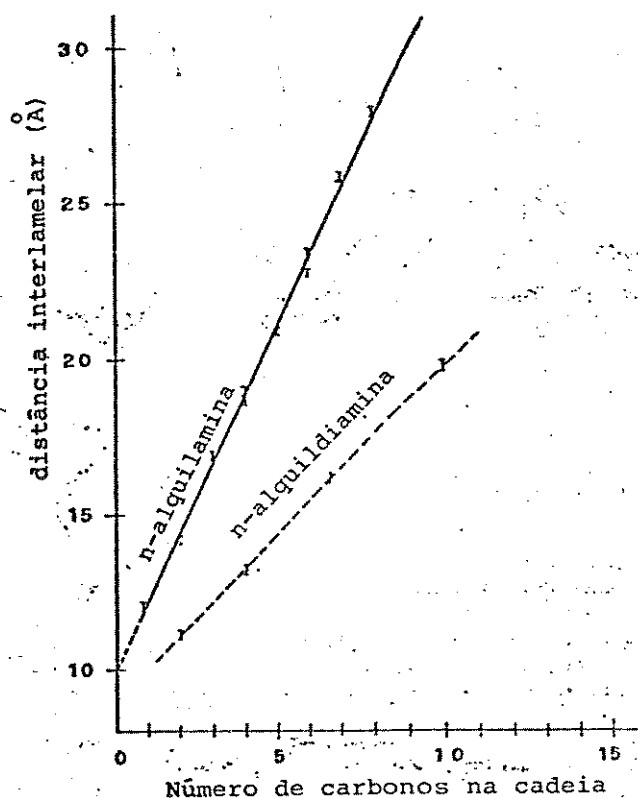


Figura 4 - Distâncias interlamelares de n-alkil e n-alkuildiamina intercaladas no $\alpha\text{-Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (18).

Devido às menores dimensões da cela unitária, as cavidades existentes na matriz também são menores e consequentemente estão mais fortemente interligadas. Tais cavidades sendo mais unidas acarreta uma maior rigidez na estrutura, o que torna mais difícil a difusão de íons e moléculas de maiores tamanhos. Quanto maior o tamanho do íon ou molécula, maior será o impedimento estérico, favorecendo desta maneira o efeito peneira, que neste trocador de titânio vem a ser mais acentuado do que no $\alpha\text{-Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (54).

O trocador iônico α -fosfato de titânio, a exemplo do seu análogo de zircônio, também exhibe semelhantes propriedades de trocar íons e intercalar moléculas orgânicas em suas lamelas. Outra característica destas duas matrizes, por sinal muito interessante, é a atividade catalítica, que está relacionada com a natureza dos sítios ácidos (-OH) situados na superfície (56,57). A atividade catalítica destes suportes parece ser diretamente proporcional ao número de tais sítios ácidos superficiais, que por sua vez também aumenta paralelamente com a área superficial do trocador (58). Diversos trabalhos foram publicados relatando o uso destas duas matrizes como catalisadores em reações de desidratação de álcoois (57-59), em isomerização de cicloalcanos e olefinas (60), em desidrogenação de cicloolefinas e de hidrocarbonetos aromáticos (61,62).

c - Sais de Heteropoliácidos Insolúveis

Outra classe de trocadores inorgânicos, que ultimamente tem recebido considerável atenção, é formada pela combinação de óxidos metálicos hidratados com uma mistura de ânions, tais como fosfato e arsenato, silicato e arsenato, fosfato e

silicato, fosfato e tungstato, entre outros (63-68). Nos estudos realizados com tais compostos, os quais são preparados com estruturas amorfas, indicam que os mesmos quando ativados à forma ácida, comportam-se como trocadores catiônicos. Estes trocadores, além de exibirem propriedades de troca iônica tão boas quanto as que apresentam as matrizes do tipo $M_n(HXO_4)_y \cdot nH_2O$, possuem ainda as vantagens de serem termicamente mais estáveis e mais resistentes à hidrólise alcalina (69-71). Num trabalho publicado sobre os trocadores arseno fosfato de zircônio e de titânio (72), constata-se que estes compostos mesmo após terem sido desidratado a $\sim 1100K$, ainda mantêm cerca de 50% dos seus poderes de troca inicial. Comparando essa publicação com outras envolvendo fosfato de zircônio (69) e arsenato de titânio (70), observa-se que tais trocadores quando submetidos à secagem em temperaturas em torno de $580K$, já apresentam acentuadas quedas nas suas capacidades de troca iônica, atingindo no caso do arsenato de titânio mais de 90% do valor inicial. Outra propriedade muito importante destes sais heteropoliácidos, advém de suas estruturas que por serem muito rígidas, tornam estes compostos bastante seletivos (73). Os trabalhos que foram realizados com estas matrizes de troca tem se resumido basicamente em estudos de sínteses, caracterizações e nas determinações de suas propriedades físicas e químicas (71-73). As propriedades de troca iônica também tem sido bastante investigada, principalmente no que concerne aos aspectos de seletividades. Estas investigações têm se baseado nas determinações de coeficientes de distribuição de cátions e em separações binárias de íons metálicos.

d - Aluminosilicatos Sintéticos

Os aluminosilicatos sintéticos constituem outra grande classe de trocadores iônicos inorgânicos. Dependendo apenas de suas estruturas, eles podem ser divididos em três grupos: amorfos, aluminosilicatos lamelares (bidimensional) e aluminosilicatos com estruturas tridimensional (zeólitos) (17).

Os zeólitos possuem estruturas rígidas e são formados por uma infinita rede tridimensional de tetraedros de AlO_4 e SiO_4 ligados uns aos outros por todos os oxigênios (75). Para cada íon alumínio na rede cristalina há deficiência de uma carga positiva que pode ser balanceada pela entrada de um cátion, tal como Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} , etc., que embora não façam parte da rede, permanecem ligados nos interstícios através de interações eletrostáticas. A concentração dos cátions no zeólito é controlada pela quantidade de alumínio da estrutura (74,75).

Uma importante característica destes compostos é a facilidade de substituição dos citados cátions intersticiais por outros, inclusive íons H^+ (76). Devido a tal facilidade, a preparação de zeólitos com objetivos pré-estabelecidos constituem uma realidade (77,78). Um exemplo desta afirmação é a obtenção de um zeólito protônico, que é preparado pela troca iônica de um zeólito que contém sódio, com nitrato de amônio e posterior calcinação (77). O tipo de rede cristalina tridimensional dos zeólitos, proporciona aos mesmos, estruturas bastantes rígidas, que se refletem em excelentes estabilidades térmicas e seletividades. Estes compostos são largamente empregados como peneira iônica e molecular, como trocadores iônicos e como catalisadores e suportes catalíticos (17).

e - Outros Trocadores Inorgânicos

Compostos inorgânicos tais como ferrocianetos de Ag, Zn, Cd, Cu(II), Ni, Co(II), Pb, Mn(II), Fe(III), etc., sulfetos insolúveis tais como Ag_2S , FeS , CuS , ZnS , PbS , CdS , NiS , As_2S_3 e Sb_2S_3 , apatitas sintéticas, sulfatos de metais alcalinos terrosos, também tem sido investigados como trocadores iônicos (15,17).

Os ferrocianetos atuam como trocadores catiônicos, e apresentam alta afinidade para os íons de metais alcalinos pesados, especialmente para Cs^+ . Estes são preparados pela mistura de soluções do sal metálico com soluções de $\text{H}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ ou $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$. São estáveis em soluções de ácidos minerais e resistentes a radiação γ , porém são hidrolizáveis em soluções alcalinas (79,80). Estes trocadores têm sido utilizados em trabalhos de separações de íons metálicos como ^{137}Cs de resíduos radiativos, ^{137}Ba de ^{137}Cs , Th de U, etc. (81-83).

Os demais compostos de troca, tais como sulfetos insolúveis, sulfatos alcalinos terrosos e apatitas sintéticas, embora exibam propriedades de troca iônica, estas são consideradas fracas. Daí, o pouco interesse que tem sido dado a estes trocadores, haja visto o número limitado de publicações envolvendo os citados materiais (17).

1.2. Fatores que Afetam o Processo de Troca Iônica

A troca iônica sendo explicada pela troca de íons da solução com íons do retículo, isto quando se trata de um trocador sólido, ela é dependente tanto das propriedades do trocador, quanto da identidade das espécies catiônica e aniônica presentes na solução (84,85).

As propriedades do trocador iônico advêm da estrutura e dos grupos funcionais ligados ao suporte. A influência da estrutura da matriz no processo de troca é mais importante no caso das resinas orgânicas. É conhecido que as resinas possuem uma certa tendência de expandir o volume dos seus poros quando imersas numa solução, isto sendo causado pela difusão tanto das espécies catiônicas ou aniônicas, quanto das moléculas do solvente na estrutura da matriz. Tal expansão facilita as interações entre os sítios de troca dentro do retículo e as espécies em solução. Quanto maior for o aumento destes poros, mais fácil será a difusão das espécies de troca, entretanto, embora isto venha favorecer o processo de troca aumentando a capacidade do trocador, não é interessante do ponto de vista da seletividade, até porque esta facilidade de troca tender-se-á a um nivelamento do poder de troca iônica do trocador perante às diferentes espécies iônicas (84,85). Os trocadores inorgânicos possuem estruturas mais rígidas, não tendo tal tendência ao inchamento dos seus poros, conservando assim suas seletividades, que dependem da espécie iônica (18).

A trocabilidade dos íons também depende muito do pH da solução. Neste caso, dois fenômenos são de acentuada importância: o grau de dissociação dos grupos funcionais do trocador iônico e a presença de íons H^+ ou OH^- na solução, competindo com os demais íons que estão sendo trocados. Desta maneira, verifica-se que a influência do grupo funcional relaciona-se com o seu caráter ácido-básico (84).

A afinidade de um íon por um trocador depende basicamente da carga elétrica dos íons, do raio iônico e do grau de hidratação. Quanto maior for a carga do íon, maior será a for

ça com que ele será atraído pelos grupos funcionais de carga oposta no trocador e então maior será a capacidade de troca para este íon, ou seja, mais difícil será removê-lo durante o processo de regeneração do trocador.

No caso de íons equivalentes, o tamanho do raio é fator decisivo para a sua troca iônica. O íon mais volumoso tem interação mais fraca com as moléculas da solução e deste modo é menor o grau de hidratação. O também chamado raio hidrodinâmico do íon, diminui com o aumento da massa atômica e enão sua energia de troca, ou seja, a energia com que o íon é transportado da solução para o trocador iônico, aumenta. Deste modo, espera-se que consequentemente, a capacidade de troca de cátions seja inversamente proporcional ao raio iônico hidratado (84).

1.3. Seletividade

A seletividade pode ser entendida como sendo a afinidade que o trocador iônico possui por uma certa espécie iônica em relação à uma outra. A preferência do trocador por um íon pode ser medida através do coeficiente de distribuição e da constante de equilíbrio termodinâmica (4).

A extensão em que uma troca iônica ocorre quando o equilíbrio entre o trocador iônico e um certo íon em solução é atingido, pode ser definido pelo coeficiente de distribuição (K_d), que é igual à concentração do íon no trocador dividido pela sua concentração em solução no equilíbrio. A determinação dos valores de K_d além de ser importante porque demonstram a seletividade do trocador com relação às espécies iônicas ainda indicam a possibilidade de realizar separações de íons por técnicas cromatográficas, pela comparação dos valoo

res obtidos em experimentos de troca iônica (4).

A constante de equilíbrio termodinâmico, também é uma medida direta da seletividade de um trocador, com respeito a um par de íons, mas sua determinação é complicada. Um dos fatores que torna difícil o cálculo desta constante de equilíbrio é que ela não é expressa em termos de concentrações iônicas, e sim de atividades iônicas, o que requer um conhecimento dos coeficientes de atividades dos íons na fase sólida e na solução (4). A preferência de uma das espécies iônicas por uma das fases, trocador ou solução, é uma medida dos efeitos relativos dos dois componentes iônicos sobre as propriedades termodinâmicas desta fase (85).

Considerando-se um processo de troca iônica envolvendo dois cátions monovalentes A^+ e B^+ , o equilíbrio termodinâmico pode ser representado como na equação 1, particularizando-se neste caso a mono carga do íon.



o coeficiente de seletividade pode ser definido por:

$$k_{A^+}^{B^+} = \frac{\overline{X}_{B^+}[A^+]}{\overline{X}_{A^+}[B^+]} \quad \text{equação 3}$$

onde $\overline{X}_{B^+}$ e $\overline{X}_{A^+}$ são as frações equivalentes das espécies no trocador iônico e $[A^+]$ e $[B^+]$ são as concentrações molares das espécies em equilíbrio. Assim a quantidade $k_{A^+}^{B^+}$ representa o conjunto de todas as interações em ambas as fases que contribuem para a seletividade. Estes efeitos podem ser resumidos em termos de atividade, que é definida como sendo uma tendência de escape. Quanto maior a atividade de uma espécie

em solução, maior será a sua tendência de escape (4).

A preferência de uma espécie pelo trocador com relação a um padrão, pode ser definida por uma quantidade K_s , que é obtida após a correção para a preferência deste padrão (85). Então,

$$K_s = K_{A^+}^{B^+} \frac{\gamma_{A^+}}{\gamma_{B^+}} \quad \text{equação 4}$$

onde γ_{A^+} e γ_{B^+} são os coeficientes de atividades das espécies A^+ e B^+ na solução.

A razão entre as atividades dos íons B^+ e A^+ , a_{B^+}/a_{A^+} , é uma medida da tendência de uma espécie em relação à outra de escapar da solução. Supondo-se uma solução que não tenha preferência pelo íon B^+ , em contato com um trocador, quando a_{B^+} for maior do que a_{A^+} , o trocador iônico no equilíbrio terá mais íons B^+ do que A^+ .

A constante de equilíbrio termodinâmica, ou constante de seletividade para o processo, pode ser definida como:

$$K_{A^+}^{B^+} = \frac{\bar{X}_{B^+}[A^+] f_{B^+} \gamma_{A^+}}{\bar{X}_{A^+}[B^+] f_{A^+} \gamma_{B^+}} \quad \text{equação 5}$$

onde f_{A^+} e f_{B^+} são os coeficientes de atividade das espécies A^+ e B^+ no trocador.

Quando o trocador iônico está inteiramente sob a forma A^+ , f_{A^+} é igual à unidade, e da mesma maneira, quando o trocador está totalmente sob a forma B^+ , f_{B^+} é igual à unidade. A partir destas considerações foi possível mostrar que a aplicação da equação de Gaines-Thomas leva ao resultado [86]:

$$\ln K_{A^+}^{B^+} = \int_0^1 \ln K_s d\bar{X}_{B^+} \quad \text{equação 6}$$

Assim, colocando $\ln K_{A+}^{B+}$ como uma função de $\bar{X}_{B+}$ sobre toda a faixa de 0 a 1, pode-se calcular o valor de K_{A+}^{B+} da área sob a curva. Uma maneira menos difícil de estimar a constante K_{A+}^{B+} sem erros significativos, é feita colocando-se em um gráfico, os valores de $\log K_s$ em função de $\bar{X}_{B+}$ e determinando-se o valor de K_{A+}^{B+} , no ponto $\bar{X}_{B+} = 0,5$, ou seja

$$K_{A+}^{B+} = [K_s]_{\bar{X}_{B+}} = 0,5 \quad \text{equação 7}$$

Quando o $\log K_s$ é uma função linear de $\bar{X}_{B+}$, o valor obtido para K_{A+}^{B+} é preciso, entretanto, mesmo se a citada função não seja linear, o valor calculado não difere muito do verdadeiro (85).

1.4. Aspectos Gerais deste Plano

As publicações encontradas envolvendo estudos de troca iônica entre os trocadores iônicos amorfos fosfato, arsenato e arsenofosfato de titânio (IV) com cátions metálicos divalentes, restringem-se basicamente, às determinações de coeficientes de distribuição (K_d), os quais são tomados como indicativos para as possíveis separações em colunas cromatográficas, uma das principais aplicações dos trocadores inorgânicos. Estas separações geralmente são realizadas em colunas recheadas com o trocador iônico, na qual percola-se uma solução contendo uma mistura binária de cátions, os quais são adsorvidos, e posteriormente eluídos com um solvente adequado para que sejam retirados separadamente.

No levantamento bibliográfico feito à respeito destes materiais de troca iônica, não foi encontrado qualquer referência envolvendo aspectos termodinâmicos da troca com cátions

divalentes, principalmente da série de transição. Como há uma correlação entre as seletividades encontradas através do coeficiente de distribuição e da constante de equilíbrio termodinâmica (4), isto é, quando a troca iônica é feita em soluções iônicas muito diluídas, as seletividades medidas por qualquer um destes métodos são equivalentes. Desta maneira, com o intuito de verificarmos se os trocadores iônicos citados, também apresentavam este comportamento, preparamos e caracterizamos as citadas matrizes e com as mesmas fizemos estudos de troca iônica com os cátions divalentes Zn, Cu, Ni, Co, Mn, Cd, Hg e Pb, e determinamos suas seletividades pelos dois métodos descritos.

Por outro lado, na pesquisa bibliográfica que foi feita, observou-se que embora o trocador inorgânico fosfato de titânio cristalino com estrutura alfa lamelar, apresente as mesmas características do seu análogo de zircônio, tanto com respeito aos aspectos estruturais quanto aos comportamentos de troca iônica e de intercalação, entretanto, nenhuma publicação foi encontrada envolvendo intercalação de moléculas orgânicas nas lamelas desta matriz de titânio. Como tais intercalações no trocador alfa fosfato de zircônio vem sendo largamente investigada, conhecendo-se inclusive os métodos de intercalação, o provável mecanismo, as transformações que ocorrem na matriz intercalada, etc., tivemos então a idéia de preparar o citado trocador cristalino de titânio, e com este fazer reações de intercalação de aminas primárias pelo mesmo metodo usado com o de zircônio, ou seja, contactando o trocador com uma solução aquosa da amina. Fizemos também estas reações por um método diferente e não existente na literatura, o qual consistia em deixar o trocador em contato com a amina dissol

vida num solvente aprótico, neste caso sendo utilizado o 1,2 dicloroetano.

Observada a eficiência da intercalação das aminas no trocador de titânio pelos dois métodos citados, nos interessamos então em estudá-las mais detalhadamente, enfocando principalmente os aspectos termoquímicos destas reações.

2.0. OBJETIVOS

Neste trabalho tem-se a pretensão de sintetizar e caracterizar os trocadores iônicos amorfos fosfato, arsenatos, arsenofosfato e a forma cristalina do fosfato de titânio (IV).

As sínteses dos trocadores serão feitas de acordo com métodos existentes na literatura, os quais serão caracterizados através de análises elementares, espectroscopia na região do infravermelho e termogravimetria. A forma cristalina do fosfato de titânio (IV) ainda será analisada através de calorimetria diferencial exploratória e difratometria de raio-X do pó.

Estudos de troca iônica de cátions metálicos divalentes de Zn, Cu, Ni, Co, Mn, Cd, Hg, e Pb, serão realizados, com os trocadores amorfos, com a finalidade de se estabelecer a seletividade destes trocadores perante os citados cátions. A seletividade será investigada através da determinação do coeficiente de distribuição e da constante de equilíbrio termodinâmico.

A aplicação destes trocadores amorfos na separação dos cátions citados acima também será investigada, desta feita usando coluna cromatográfica recheada com uma certa massa do material de troca.

A intercalação de aminas primárias nas lamelas do alfa fosfato de titânio será também investigada, cujo propósito é verificar a termoquímica do processo de intercalação. As reações das aminas com o trocador cristalino serão realizadas com as mesmas dissolvidas em água e 1,2 dicloroetano. Os valores entálpicos das citadas reações serão determinadas em sistema calorimétrico de precisão L K B - 8700. A partir dos resultados obtidos determinar-se-ão as entalpias de intercalação das aminas nas lamelas do trocador, e serão feitas correlações do tipo entalpia de intercalação versus distância interlamelar e

entalpia de intercalação versus número de carbonos da cadeia.

Os compostos resultantes da intercalação com as aminas serão caracterizados através da termogravimetria (T.G.A.), calorimetria diferencial exploratória (D.S.C.), e difratometria de raio-X do pó. As curvas de T.G.A. possibilitarão além de calcular a quantidade de amina intercalada, quando combinadas com as curvas de D.S.C., determinar as etapas e a faixa de temperatura na qual a citada perda ocorrerá. Os difratogramas de raio-X permitirão calcular as variações de distâncias interlamelares nos compostos intercalados com relação à matriz hospedeira de titânio (IV).

3.0. PARTE EXPERIMENTAL

No presente capítulo será feito uma descrição dos métodos de preparação e caracterização dos trocadores inorgânicos de titânio (IV) amorfos e cristalino. Serão vistos os métodos de análises dos cátions e das aminas envolvidos nos estudos de troca iônica, a sistemática de intercalação, as condições em que os mesmos foram feitos e ainda, das determinações calorimétricas das interações das aminas com o trocador cristalino.

3.1. Preparação das Soluções

Todos os reagentes usados no preparo das soluções utilizadas nas sínteses dos trocadores e nas análises foram de grau analítico, cujas procedências serão indicadas como a seguir:

- Tetracloreto de titânio (IV) (Riedel - de Haën) - Soluções 0,2 mol/dm³ foram preparadas em água bidestilada (acidificada com ácido clorídrico a 30% v/v), sendo estocadas e posteriormente diluídas nas condições necessárias para as sínteses dos trocadores (72).

- Hidrogênio-fosfato dissódico (Anidrol) - As soluções foram preparadas pela dissolução de 0,05 mol do reagente em água bi destilada, até completar 1000 cm³ de solução.

- Hidrogenoarsenato dissódico (Merck) - No preparo destas soluções 0,05 mol do reagente era dissolvido em água bidestilada, até completar 1000 cm³ de solução.

- Soluções dos sais de metais divalentes - Todas as soluções foram preparadas pela dissolução dos sais metálicos em água bidestilada na concentração desejada, sendo em seguida padronizadas com soluções de E D T A, através de métodos já des

critos na literatura (87,88). As procedências dos sais são as seguintes: nitrato de zinco (Ecibra), cloreto de cobre (Merck), cloreto de cobalto (Baker), cloreto de níquel (Merck), cloreto de cádmio (Baker), cloreto de manganês (Carlo Erba), nitrato de chumbo (Carlo Erba), e nitrato de mercúrio (ACS).

- Solução de E D T A - O sal dissódico (Anidrol), foi seco a 353K em estufa por 2h e resfriado a seguir em dessecador. Pesou-se a quantidade desejada e dissolveu-se em água bidestilada (87).

- Solução de hidróxido de sódio (Quimis) - Estas soluções foram preparadas pela dissolução do NaOH em água bidestilada, sendo posteriormente padronizadas com solução 0,1 mol/dm³ de biftalato de sódio, usando fenolftaleína como indicador (89).

- Solução de ácido clorídrico (Merck) - Foram preparadas disolvendo o volume de HCl concentrado na proporção desejada em água bidestilada e sendo padronizado a seguir com solução de carbonato de sódio 0,1 mol/dm³, usando fenolftaleína como indicador (89).

- Solução padrão 0,1 mol/dm³ de carbonato de sódio (Merck) - O Na₂CO₃ foi previamente seco em estufa a 473K durante 1 h, sendo depois resfriado em dessecador, pesado a quantidade de 0,1 mol e dissolvido em água bidestilada até completar um volume de 1000 cm³ (89).

- Solução de biftalato de potássio 0,1 mol/dm³ (QEEL) - O sal foi seco em estufa a 293 K por 30 minutos sendo em seguida resfriado em dessecador. Pesou-se 0,1 mol do composto e dissolveu-se em 1000 cm³ de água bidestilada (89).

- Solução tampão pH = 10 (NH₄Cl/NH₄OH) - Dissolveram-se 32 g

de cloreto de amônio (A C S) em 285 cm³ de hidróxido de amônio concentrado (Carlo Erba) e diluiu-se a 500 cm³ com água bidestilada. A solução resultante foi armazenada em recipiente plástico (87).

- Solução tampão pH = 6,0 (HAc/NaAc) - Foi preparada misturando-se soluções de ácido acético (Merck) e acetato de sódio (VETEC) 0,2 mol/dm³. As duas soluções foram misturadas lentamente até que o pH desejado fosse atingido, o qual foi ajustado com auxílio de um potenciômetro (87).

- Preparação das soluções de aminas - As aminas utilizadas nas preparações das soluções foram previamente destiladas num sistema de destilação que continha uma coluna com NaOH(s), com a finalidade de reter os possíveis vapores de água. O destilado era coletado diretamente no solvente desejado. A padronização foi feita com ácido clorídrico padronizado e usando verde de bromocresol + vermelho de metila (5:1) a 1%, como indicador(90). As aminas tinham as seguintes procedências: n-butilamina e propilamina (Riedel - de Haën), etilamina(Fluka), metilamina (Baker).

3.2. Síntese dos Compostos de Troca Iônica

Muito embora as preparações dos três trocadores tido como amorfos sigam praticamente uma mesma sistemática, as mesmas serão descritas com detalhes, isto porque as propriedades destes compostos dependem das condições nas quais eles são sintetizados.

No nosso caso, mais de uma preparação foi feita para cada composto, sendo que, em todas seguimos sempre as mesmas condições, daí porque os resultados obtidos nestas preparações

foram reprodutíveis.

- Arsenofosfato de Titânio (IV) - (TAP)

Este composto foi sintetizado pela adição lenta de uma mistura de soluções aquosas de hidrogenofosfato dissódico e hidrogenoarsenato dissódico $0,05 \text{ mol/dm}^3$ a uma solução aquosa $0,05 \text{ mol/dm}^3$ de tetracloreto de titânio (acidificada com HCl), sob constante agitação, obedecendo as proporções de volumes 1:1:1. O pH final da reação foi ajustado em 4,0 usando NH_4OH . O precipitado gelatinoso de cor branca obtido permaneceu em repouso durante 24h à temperatura ambiente, sendo depois lavado com água bidestilada, seco a 313 K até massa constante, triturado e ativado a forma ácida com solução $1,0 \text{ mol/dm}^3$ de HNO_3 durante 72 horas (72).

- Arsenato de Titânio (IV) - (TA)

Nesta síntese, uma solução aquosa $0,05 \text{ mol/dm}^3$ de tetracloreto de titânio (acidificada com HCl) foi adicionada lentamente, com agitação constante, a uma solução aquosa $0,05 \text{ mol/dm}^3$ de hidrogenoarsenato dissódico nas proporções em volumes de 1:2. O pH final da reação foi ajustado em 2,0 com NH_4OH . O gel obtido ficou em repouso por 24 horas à temperatura ambiente, sendo depois filtrado, lavado com água bidestilada, seco a 313 K, triturado e ativado a forma ácida com solução $1,0 \text{ mol/dm}^3$ de HNO_3 durante 72 horas (70).

- Fosfato de Titânio (IV) - (TP)

Este composto foi preparado pela adição lenta, sob agitação constante, de uma solução aquosa $0,05 \text{ mol/dm}^3$ de tetracloreto de titânio (acidificada com HCl), a uma solução aquosa $0,05 \text{ mol/dm}^3$ de hidrogenofosfato dissódico, obedecendo a proporção em volume de 1:2. O pH final da reação foi ajustado

em 2,0 com NH_4OH . O precipitado também gelatinoso que foi obtido permaneceu em repouso durante 24h., quando foi filtrado, lavado com água bidestilada, seco a 313 K, triturado e ativado à forma ácida com solução 1,0 mol/dm³ de HNO_3 , durante 72 horas (70,90).

- Fosfato de Titânio Cristalino (α - TP)

O fosfato de titânio com estrutura alfa lamelar foi preparado pela dissolução do trocador amorfo em ácido fosfórico 12 mol/dm³, na proporção de 40 cm³ de ácido por grama do gel seco deixando refluxar numa temperatura de 433 K durante 60 h. O sólido formado foi filtrado, lavado com água bidestilada e seco até massa constante em dessecador, com pentóxido de fósforo (52).

3.3. Caracterização

Os compostos de troca iônica foram caracterizados através de análises elementares, termogravimetria (TGA), calorimetria diferencial exploratória (DSC), espectroscopia infravermelho e raio-X.

3.3.1. Análises Elementares

- Arsenofosfato de Titânio - 250 mg do composto foi dissolvido em 20 cm³ de água régia à quente. O titânio foi precipitado com hidróxido de amônio, filtrado, transferido para um cadinho e calcinado a 1173 K até massa constante e pesado na forma de TiO_2 . Ao filtrado adicionou-se tioacetamida que, por digestão precipitou o arsênio na forma de As_2S_5 . No filtrado resultante determinou-se o fósforo pelo método do molibdato de amônio (72, 89, 91).

- Arsenato de Titânio - 250 mg do material de troca foi dissolvido em 20 cm³ de HCl concentrado à quente. O titânio e o arsênio foram determinados como no caso anterior.
- Fosfato de Titânio - 250 mg do pó foi dissolvido em 20 cm³ de HCl concentrado à quente. O titânio e o fósforo foram também determinados como antes.
- Fosfato de Titânio Cristalino - 200 mg do sólido foi fundido com uma mistura de peróxido de sódio e hidróxido de sódio, neutralizada com HCl, e o conteúdo de Ti foi determinado por espectrofotometria de absorção atômica usando um Varian modelo 1200. O fósforo foi determinado colorimetricamente por molibdato de amônio.

3.3.2. T G A e D S C

A termogravimetria foi usada para avaliação da perda de massa dos trocadores com o aumento da temperatura. Este também foi um método usado, para determinar a quantidade de aminas intercaladas, nas lamelas do fosfato de titânio cristalino. Esta técnica foi realizada utilizando-se uma termobalança modelo 1090 B da Dupont. A massa da amostra pesada na própria termobalança é aquecida a uma velocidade de 10 K/min, numa faixa de temperatura de 293 a 1273 K, mantendo sempre um fluxo de nitrogênio seco.

A calorimetria diferencial exploratória foi usada na caracterização da matriz lamelar de titânio e dos compostos resultantes da intercalação das aminas nesta matriz hospedeira. Esta técnica possibilita o acompanhamento da perda de massa do composto e das transformações que possam acontecer com o processo de aquecimento. Para a realização desta técnica foi utilizado um calorímetro diferencial exploratório DSC, Dupont 910

acoplado ao termoanalisador.

3.3.3. Análise de Raio-X

Esta técnica foi usada para verificação da cristalinidade do fosfato de titânio cristalino, e como um método auxiliar para o monitoramento das quantidades de aminas intercaladas neste trocador. A difratometria de raio-X foi realizada no Instituto Agronômico de Campinas - SP, utilizando-se um difratômetro Philips PW 1010, usando radiação de Cu ($K\alpha$) com filtro de níquel.

3.3.4. Infravermelho

Os espectros de infravermelhos dos materiais de troca foram obtidos em emulsão de óleo mineral (Nujol), entre $4000-200\text{ cm}^{-1}$, usando-se um espectrofotômetro infravermelho Perkin-Elmer 180.

3.4. Troca Iônica

A capacidade de troca iônica (c.t.i.) experimental de cada trocador foi determinada através de titulação com solução aquosa $0,1\text{ mol/dm}^3$ ($\text{NaCl} + \text{NaOH}$). Volumes variáveis desta solução foram colocados em contato com certa massa do sólido ($\sim 200\text{mg}$), em frascos de polietileno de 100cm^3 de capacidade, contendo sempre um volume final que foi ajustado para 50cm^3 de solução. Os frascos permaneceram sob agitação em banho termostatizado a $(298,0 \pm 0,1)\text{ K}$. Depois de 6h de agitação foi feita a leitura de pH da solução sobrenadante de cada amostra. Através dos gráficos construídos com valores de pH versus número de miliequivalentes de OH^- adiciona

dos por grama de sólido, encontraram-se os valores de capacidade de troca iônica de cada trocador. O tempo de 6h de agitação foi encontrado através de cinética de troca de íons Na^+ . Isto foi feito equilibrando o arsenofosfato de titânio com solução aquosa $1,0 \text{ mol/dm}^3$ de NaCl , onde se variou o tempo por um período de 02 (duas) até 12 (doze) horas, nas mesmas condições de temperatura aqui mencionada.

3.4.1. Troca Iônica nas Superfícies dos Trocadores Inorgânicos em Meio Aquoso.

Os estudos de troca iônica foram efetuados com os íons metálicos divalentes de Zn, Cu, Ni, Co, Mn, Cd, Pb e Hg, através do procedimento de agitação de solução metálica em contato com o material de troca, em banho termostatizado a $(298,0 \pm 0,1) \text{ K}$, e em coluna recheada com o trocador iônico. O tamanho médio das partículas dos trocadores variou na faixa de 48 a 60 mesh ($0,297$ a $0,250 \text{ mm}$).

Pelo primeiro procedimento foram construídas isotermas de troca dos cátions com os trocadores em questão, as quais foram obtidas como a seguir:

Inicialmente foram preparadas soluções estoques dos sais metálicos de concentrações em torno de $0,02$ a $0,04 \text{ mol/dm}^3$ que foram padronizadas com EDTA e utilizadas no processo de troca. Alíquotas destas soluções eram colocadas em contato com massa conhecida do sólido, $\sim 120 \text{ mg}$, em tubo de vidro em L, cujo volume final da solução após diluição sempre foi de 50 cm^3 . Decorridas 6 horas a agitação foi interrompida e deixou-se o sólido decantar e a seguir, utilizando-se de uma pipeta volumétrica, retirou-se três a quatro alíquotas da solução sobrenadante em equilíbrio com o trocador, as quais foram analisadas através

de titulação complexométrica com solução de EDTA em espectrocolorímetro. As quantidades de íons metálicos fixos nos compostos de troca iônica foram determinadas pelas diferenças das concentrações das soluções antes e depois do equilíbrio. Através da expressão que segue, tem-se a capacidade de troca calculada para cada ponto da isoterma:

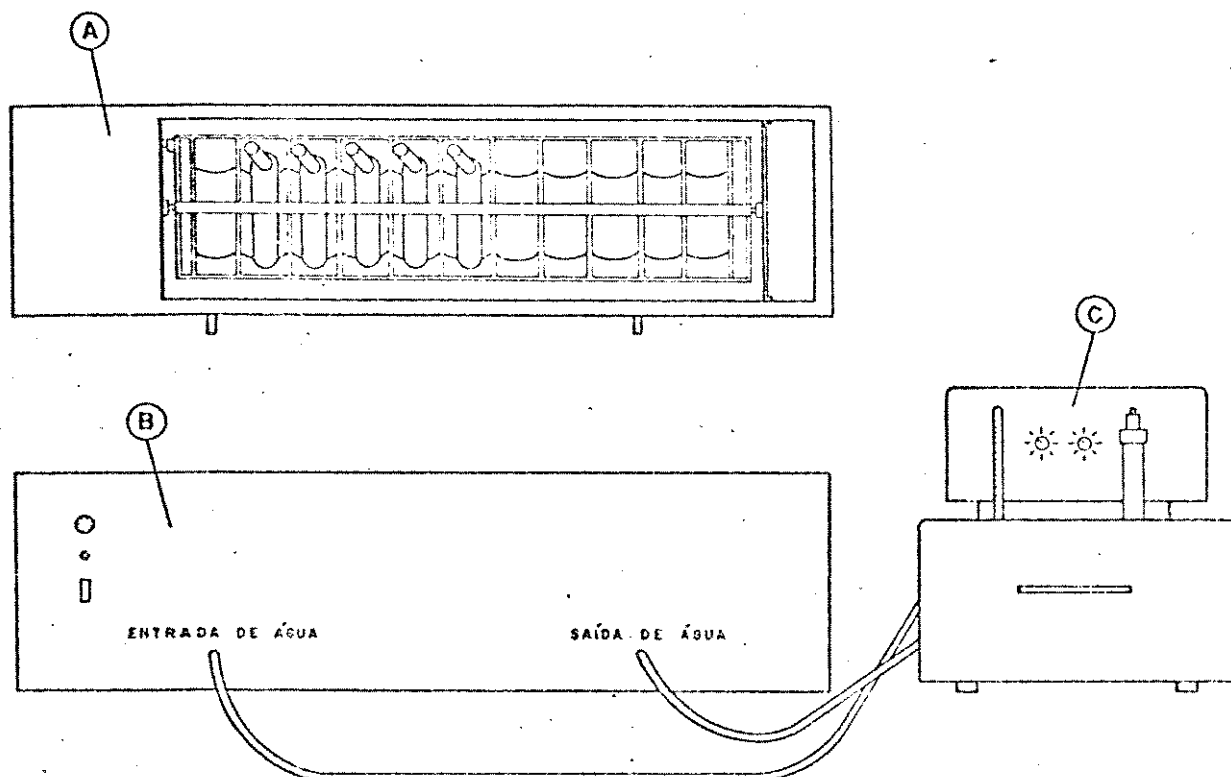
$$c.t.i = \frac{n_i - n_s}{m} \quad \text{equação 8}$$

onde n_i é o número de moles do íon metálico iniciais em solução, n_s é o número de moles do cátion em solução no equilíbrio e m é a massa do trocador em gramas.

No nosso caso, as capacidades de troca são dadas em número de miliequivalentes fixos por grama do trocador (N_f meq/g). As isotermas foram construídas através de gráficos N_f meq/g versus concentração do íon metálico no equilíbrio.

A figura 5 descreve o sistema do banho de termostatização dos frascos utilizados nos processos de troca iônica sob agitação.

A troca iônica em colunas foi efetuada numa coluna confeccionada em tubo de vidro de aproximadamente 10cm de comprimento por 0,5 cm de diâmetro interno, que foi recheada com uma massa do trocador ($\sim 2,0g$). Esta coluna era acoplada a uma bomba peristáltica através de mangueiras de polietileno que possibilitava uma vazão de fluxo constante, numa proporção de $1\text{cm}^3/\text{min}$. Nesta, percolava-se 100cm^3 da solução catiônica numa concentração que permitisse a saturação da coluna, ou seja, em torno de $4,0 \times 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$. A figura 6 descreve o sistema utilizado neste processo.



- A - Banho Termostático, onde coloca-se os frascos de agitação.
- B - Controle de água do banho.
- C - Sistema Termostático.

Figura 5 - Descrição do sistema termostatizado.

3.4.2. Coeficientes de Distribuição (Kd)

Estes foram determinados para os cátions divalentes de Cu, Ni, Co, Zn, Cd, Hg e Pb. Assim 50 cm³ de soluções aquosas $2,0 \times 10^{-4}$ mol/dm³ destes íons, foram colocadas

em contato com cerca de 300mg do material de troca em tubos de vidro, e deixado sob agitação em sistema como antes descrito. Depois de 6h de agitação, o sólido foi decantado e o sobrenadante foi separado e analisado por absorção atômica, utilizando para isto um espectrofotômetro de absorção atômica FMD 3. Através da lei de Beer estabelecida para uma variação da concentração do íon metálico, determinaram-se as concentrações destes íons no equilíbrio.

A equação da lei de Beer é dada por:

$$A = \log \frac{I_0}{I_t} = K L N_0 \quad \text{equação 9}$$

onde N_0 é a concentração de átomos do metal, por cm^3 , capazes de absorver a radiação, L é o comprimento do percurso através da chama (cm), K é a constante relacionada ao coeficiente de absorção, A é a absorbância, I_0 e I_t são as intensidades de luz incidente e transmitida, respectivamente. Nesta expressão a única variável é N_0 , e é ela que governa a extensão da absorção. Deste modo, a absorbância A é diretamente proporcional à concentração da espécie absorvente. Na prática constroi-se curvas de calibração através de gráficos de absorbâncias versus concentração de soluções conhecidas. Daí, a partir destas curvas de calibração e dos resultados de absorbância, são encontradas as concentrações das soluções problemas (87).

Os coeficientes de distribuição foram calculados pela expressão:

$$K_d = \frac{I - F}{F} \cdot \frac{V}{A} \quad \text{equação 10}$$

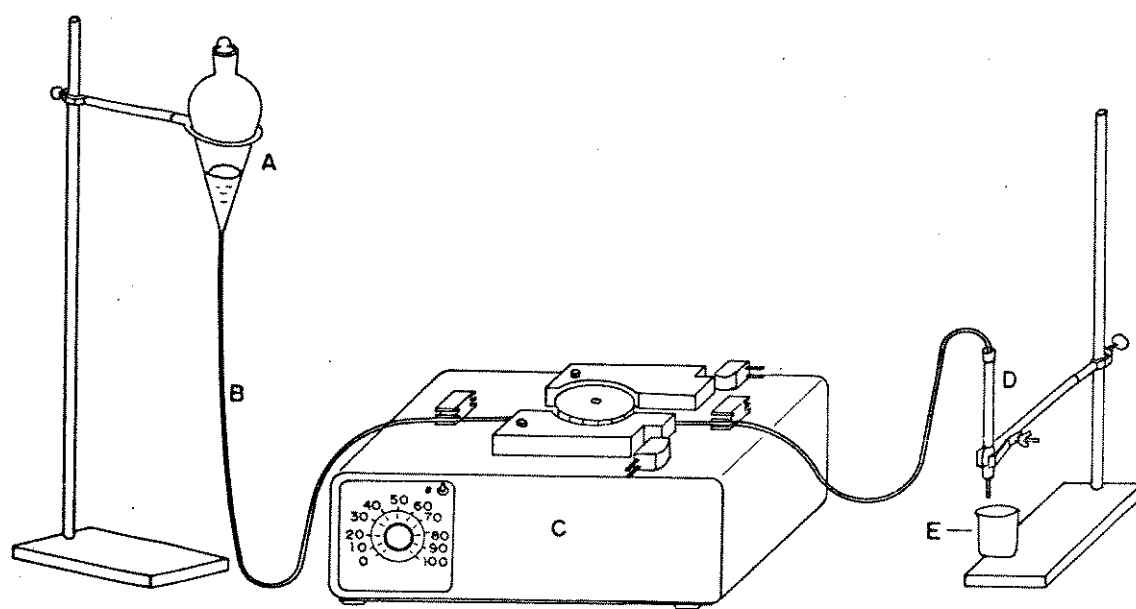
onde I é a concentração inicial, F é a concentração final, V é o volume de solução e A é a massa do trocador em gramas.

3.5. Separações de Cátions

Através de colunas confeccionadas como anteriormente descrito, foi realizado o estudo de separações de cátions metálicos divalentes de Zn, Cu, Ni, Co, Cd, Hg e Pb. Na coluna recheada com aproximadamente 2,0g do trocador, percolava-se uma solução aquosa contendo uma mistura dos cátions, numa proporção que não fosse superior a 5% da capacidade de troca iônica do trocador. No nosso caso, a mistura catiônica continha 10cm³ de solução $1,0 \times 10^{-3}$ mol/dm³ de cada cátion metálico. Depois de percolada, a solução residual era analisada para verificar se a retenção dos íons na coluna havia sido completa. Na tentativa de eluir separadamente os cátions retidos, os eluentes usados eram sempre testados, partindo-se do mais diluído ao mais concentrado. Neste estudo usamos soluções aquosas de ácido nítrico e misturas de ácido nítrico com nitrato de amônio. As soluções eluídas eram analisadas por absorção atômica.

3.6. Termoquímica da Intercalação de Aminas no α - TP

Neste estudo foram usadas aminas primárias tendo como solvente água (H₂O), 1,2 dicloroetano (DCE) e no caso da butilamina, também cicloexano (CE). As medidas do efeito térmico proveniente da interação destas bases com o sólido cristalino foram realizadas em um sistema calorimétrico de precisão LKB - 8700-1, o qual está acoplado a um registrador Goerz Eletro. As medidas calorimétricas foram obtidas através da técnica de quebra de ampola do composto lamelar dentro de solução de amina, contida no frasco calorimétrico de 100cm³. Dentro deste mesmo vaso, o termistor de 2000ohms e coeficiente de temperatura aproximadamente 80 ohms.K⁻¹ à 298,15K, funciona como sensor do efeito térmico, cujo sinal é ampliado e regis



A - RESERVATÓRIO COM A SOLUÇÃO METÁLICA
B - MANGUEIRA DE POLIETILENO

C - BOMBA PERISTÁLTICA
D - COLUNA DE VIDRO
E - COLETOR

Figura 6 - Sistema utilizado nas trocas iônicas em colunas e nas separações de cátions metálicos.

trado. A resistência de aquecimento de 50 ohms também interna ao vaso, serve para a calibração elétrica. O diagrama de blocos do aparelho, assim como detalhes do mecanismo de funcionamento do mesmo, podem ser encontrados em outras teses desenvolvidas neste Instituto (92).

A exatidão e reprodutibilidade do calorímetro foi testada por meio do valor da entalpia de dissolução do tris(hidroximetil)aminometano (THAM) em solução 0,1 mol/dm³ de HCl, conforme recomendado pela IUPAC para este tipo de calibração (93).

A reação de calibração do THAM foi:



O valor de entalpia acima, o qual foi por nós determinado, pode ser comparado com a literatura (94), $-(29,736 \pm 0,002) \text{ kJmol}^{-1}$.

As determinações das entalpias das reações das aminas com o trocador cristalino, foram feitas comparando-se sinais dos efeitos térmicos resultantes das reações, com aqueles obtidos através da calibração elétrica no registrador. A figura 7 representa uma interação de n-butilamina com α -TP no calorímetro, assim como da respectiva calibração elétrica. Para os cálculos dos efeitos térmicos, usou-se o método descrito por Dickinson (95).

Observando a figura 7 verifica-se que ela é composta por cinco segmentos. O segmento 1 corresponde à linha base que precede a quebra da ampola com o sólido de troca sobre a solução da amina; o segmento 2 corresponde ao efeito térmico da reação; o 3 corresponde à linha base após a reação atin

liberado na resistência que se encontra dentro do vaso calorimétrico quando se efetua a calibração elétrica. Estes deslocamentos são tomados quando as áreas de cada lado dos segmentos são consideradas iguais.

Durante a calibração elétrica passa-se uma corrente i no resistor de calibração R, num intervalo de tempo t, desta forma, o efeito térmico envolvido no calorímetro é dado por:

$$Q_{calib} = R i^2 t \quad \text{equação 11}$$

O efeito Joule provoca um deslocamento d' no registor, enquanto a reação provoca o deslocamento d, daí calcula-se o calor pela expressão:

$$Q_{obs} = \frac{d}{d'} \cdot R i^2 t = \frac{d}{d'} Q_{calib} \quad \text{equação 12}$$

Para se obter os valores resultantes do efeito térmico proveniente da interação da amina com o sólido, foram realizadas em média cinco medidas. As entalpias das reações bem como as estimativas dos desvios padrões, foram calculadas pelo método dos mínimos quadrados (96).

A quantidade de aminas que interagiu com o trocador crystalino era acompanhada através da titulação da solução sobre nadante no equilíbrio, com solução de ácido clorídrico.

4.0. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Composição Química

As análises elementares dos trocadores arsenofosfato (TAP), arsenato (TA), fosfato (TP) e a forma de fosfato cristalino (α -TP) de titânio (IV) deram os seguintes resultados contidos na tabela 1:

Tabela I - Dados de análises elementares dos trocadores em proporção molar.

Trocador	Ti	P	As
TAP	5,0	1,0	1,0
TP	2,84	1,0	-
TA	3,0	-	1,34
α -TP	1,0	2,0	-

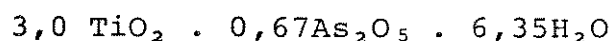
Com estes resultados pode-se propor a composição para cada um destes trocadores, porém o conteúdo de água foi analisado separadamente.

Através das curvas termogravimétricas de cada composto de troca, nota-se claramente a perda de água desde a baixa temperatura e assim, pela expressão abaixo, pode calcular a quantidade de água total:

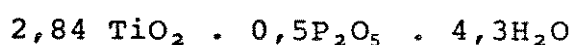
$$18n = \frac{X(M + 18n)}{100} \quad \text{equação 13}$$

onde X é a percentagem de perda de massa de H_2O , n é o número de moléculas de água e M é a massa molar do possível composto. Daí, analisando as curvas de cada trocador iônico, podemos propor as fórmulas conforme a seguir:

Arsenato de titânio - A curva termogravimétrica deste composto apresenta uma perda de massa que se completa numa faixa de temperatura em torno de 723K, e que corresponde a 23,5% da massa de origem (figura 8). Esta perda é devido à saída de água de hidratação numa primeira etapa e que é acompanhada da saída da água de condensação dos grupos monohidrogenoarsenato, cujas etapas não são bem definidas. Além disso, pode ainda haver a perda referente à decomposição do óxido arsênico, As_2O_5 , para óxido arsenioso As_2O_3 , com a liberação de oxigênio, a qual está sendo proposta a ocorrer em 519K (97). Portanto, no cálculo do coeficiente de água na fórmula, o percentual de 23,5% inclui esta decomposição, o que exigiu uma correção. Considerando o citado percentual daria 6,72 moles de água para a fórmula $3,0 TiO_2 \cdot 0,67As_2O_5$ ($M = 393,7g$). Com a saída do oxigênio ($0,67 \text{ mol } O_2 = 21,44g$), a massa molar do composto passa para 372,26g, chegando a 6,35 moles de água para a fórmula, ou seja:



Fosfato de titânio - A curva termogravimétrica deste material mostra que a perda de massa, 20,5%, se completa numa temperatura em torno de 923K (figura 9). Isto sendo devido à saída da água de hidratação e de condensação, esta proveniente dos grupos monohidrogenofosfato que se condensam dando o pirofosfato (27). Através dos mesmos argumentos e usando a massa molar 297,9g para $2,84 TiO_2 \cdot 0,5P_2O_5$, chega-se a 4,3 moles de água. Daí, é proposta para este composto a fórmula:



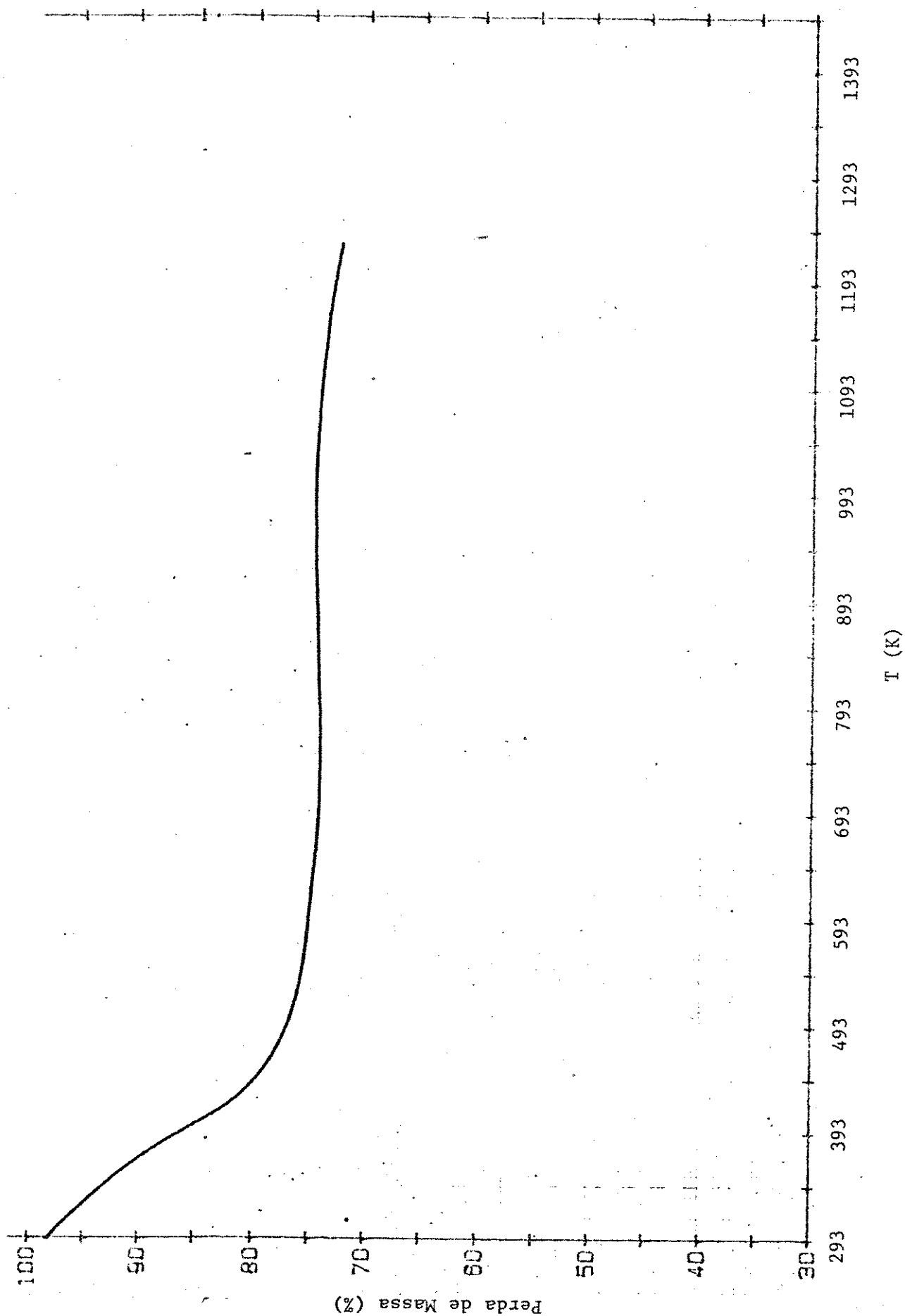


Figura 8 - Curva termogravimétrica do arsenato de titânio

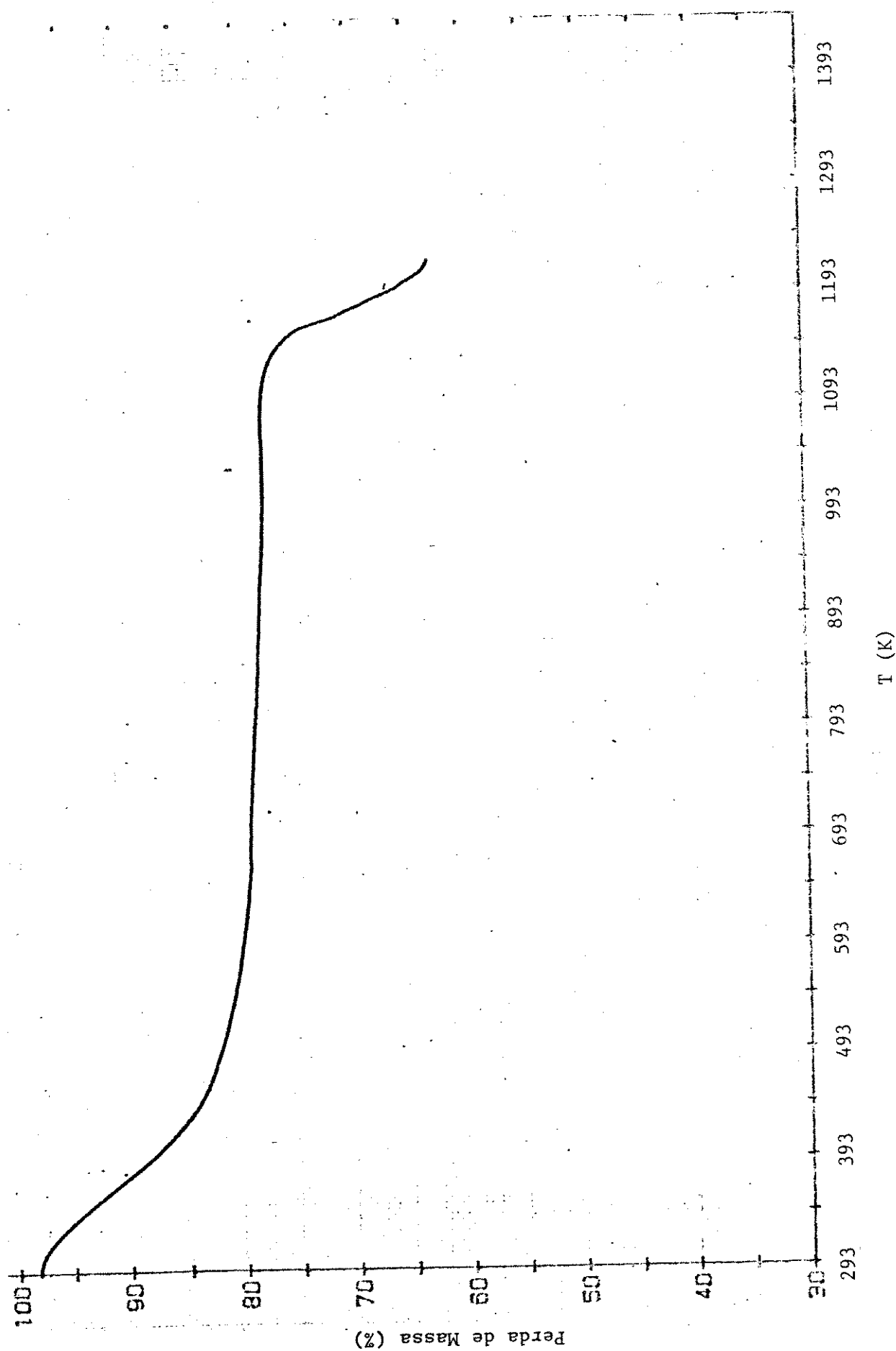


Figura 9 - Curva termogravimétrica do fosfato de titânio

Arsenofosfato de titânio - A perda de massa total deste trocador é de 22,5% conforme pode se observar na curva termogravimétrica (figura 10). Esta perda é devido tanto à saída da água de hidratação quanto da condensação dos grupos monohidrogenofosfato e monohidrogenoarsenato, e ainda da decomposição do óxido arsênico que ocorre como antes descrito. Como já foi proposto para os casos anteriores e usada a massa molecular 569,39g para $5,0\text{TiO}_2 \cdot 0,5\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 0,5\text{As}_2\text{O}_3$, chegou-se a 9,2 moles de água para este composto, o que leva à fórmula:



Fosfato de titânio cristalino - Analisando os dados de termogravimetria podemos verificar que a perda de massa deste composto é de 14%, sendo a mesma completada a $\sim 943\text{K}$. Observando a figura 11, nota-se que a perda que ocorre entre 393 a 553 K correspondente a 7% da massa total, o que pode ser devido à saída de 1 mol de água de hidratação, seguindo-se, a água proveniente da condensação dos grupos monohidrogenofosfato, que corresponde aos 7% restantes. Desta forma, propõe-se para o composto a fórmula:



Os espectros de infravermelho de cada composto indicam o seguinte: no espectro referente ao trocador arsenato de titânio, aparece uma banda larga na região de 830cm^{-1} que indica a presença dos grupos As - O; no espectro do fosfato de titânio amorfo, como no do cristalino, aparece uma banda larga na região de 1030cm^{-1} , característica dos estiramentos P - O; o

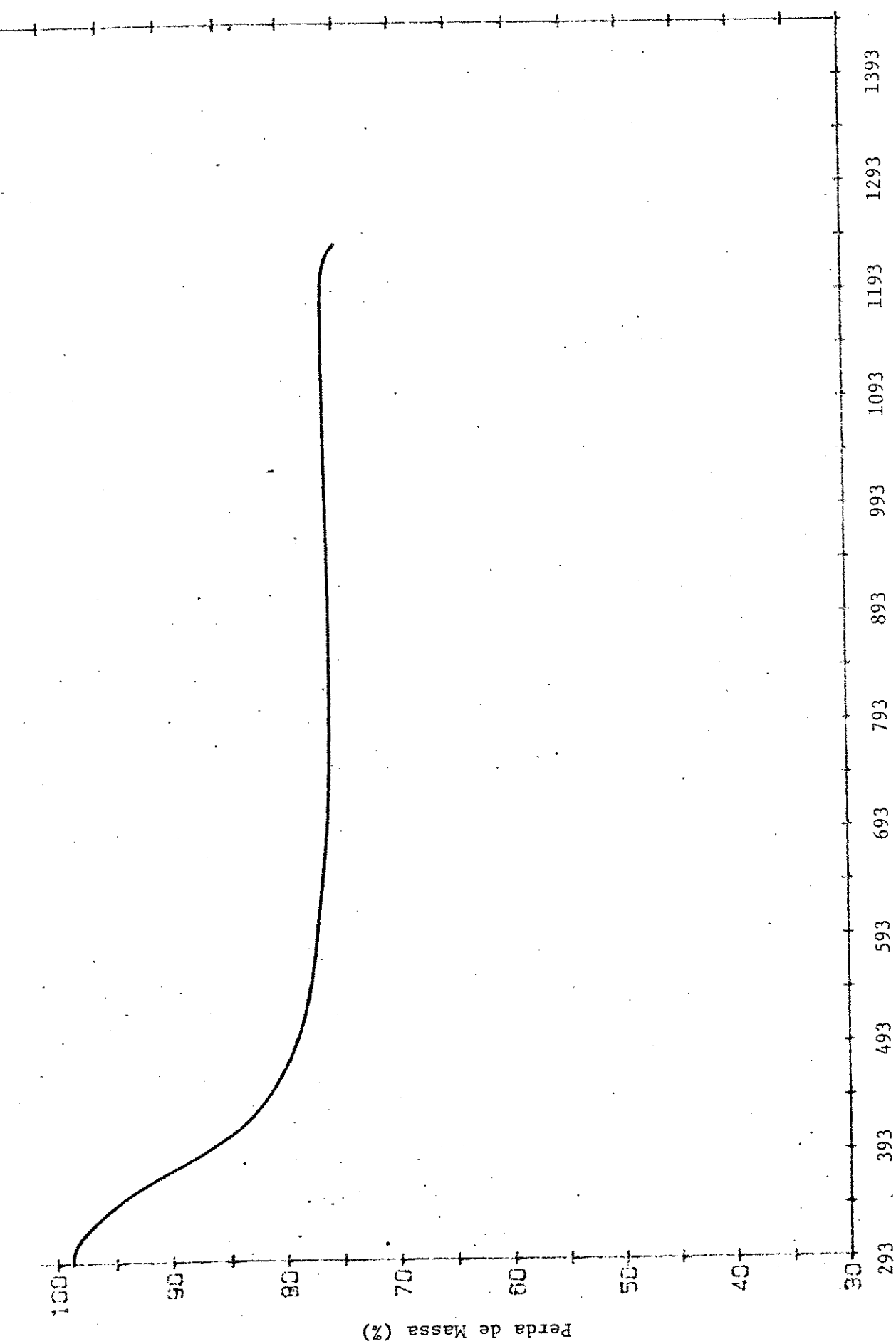


Figura 10 - Curva termogravimétrica do arsenofosfato de titânio

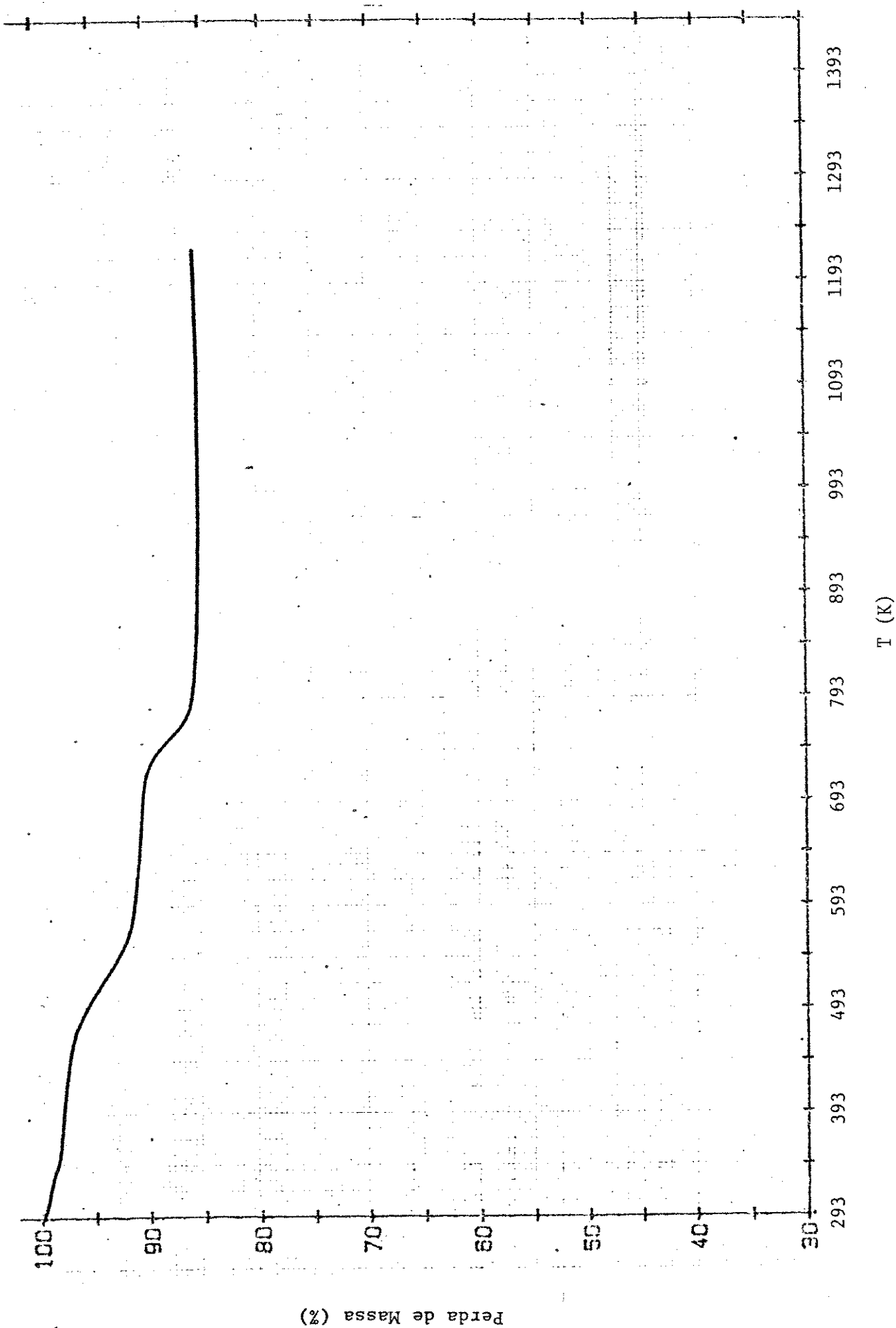


Figura 11 - Curva termogravimétrica do fosfato de titânio cristalino

correspondente ao arsenofosfato de titânio apresenta uma banda em 830cm^{-1} e outra em 1035cm^{-1} , caracterizando a presença dos grupos As - O e P - O neste trocador.

O difratograma de raio-X feito com o pó do fosfato de titânio cristalino, permite através dos valores dos ângulos 2θ dos picos do espectro, o cálculo das distâncias interlamelares, usando para isto, a equação de Bragg. A distância encontrada tomando como base o primeiro pico do espectro, cujo valor $2\theta = 11,75^\circ$, reflete uma distância $d = 756\text{ pm}$, que coincide com o valor encontrado na literatura (50). O difratograma de raio-X deste trocador lamelar é mostrado na figura 12.

4.2. Troca iônica

As capacidades de troca iônica dos trocadores amorfos encontradas experimentalmente com solução $0,1\text{ mol/dm}^3$ (NaCl+NaOH), apresentam os seguintes resultados: arsenofosfato de titânio 2,8, arsenato de titânio 1,6, e fosfato de titânio 1,7 meq/g.

As capacidades de troca supostamente teórica, que foram calculadas considerando o número de prótons ligados aos grupos fosfatos e/ou arsenatos por fórmula grama do trocador, tem-se: arsenofosfato de titânio 2,65, arsenato de titânio 2,64 e fosfato de titânio 2,69 meq/g.

Dos resultados observa-se que o arsenofosfato de titânio é o que mais se aproxima o valor calculado do experimental. Este fato pode ser devido ao menor grau de hidrólise deste trocador em soluções alcalinas, quando comparado com o arsenato e o fosfato de titânio, os quais são bastante hidrolisados em meio ligeiramente básico (18), inclusive, o arsenato de titânio já começa a perder arsenato a $\text{pH} \sim 5,0$ (34).

A capacidade de troca iônica do fosfato de titânio cris

talino encontrada experimentalmente com n - butilamina foi de 7,56 meq/g, valor muito próximo do calculado, 7,75meq/g , com base na quantidade de íons hidrogênios trocáveis por fórmula-grama.

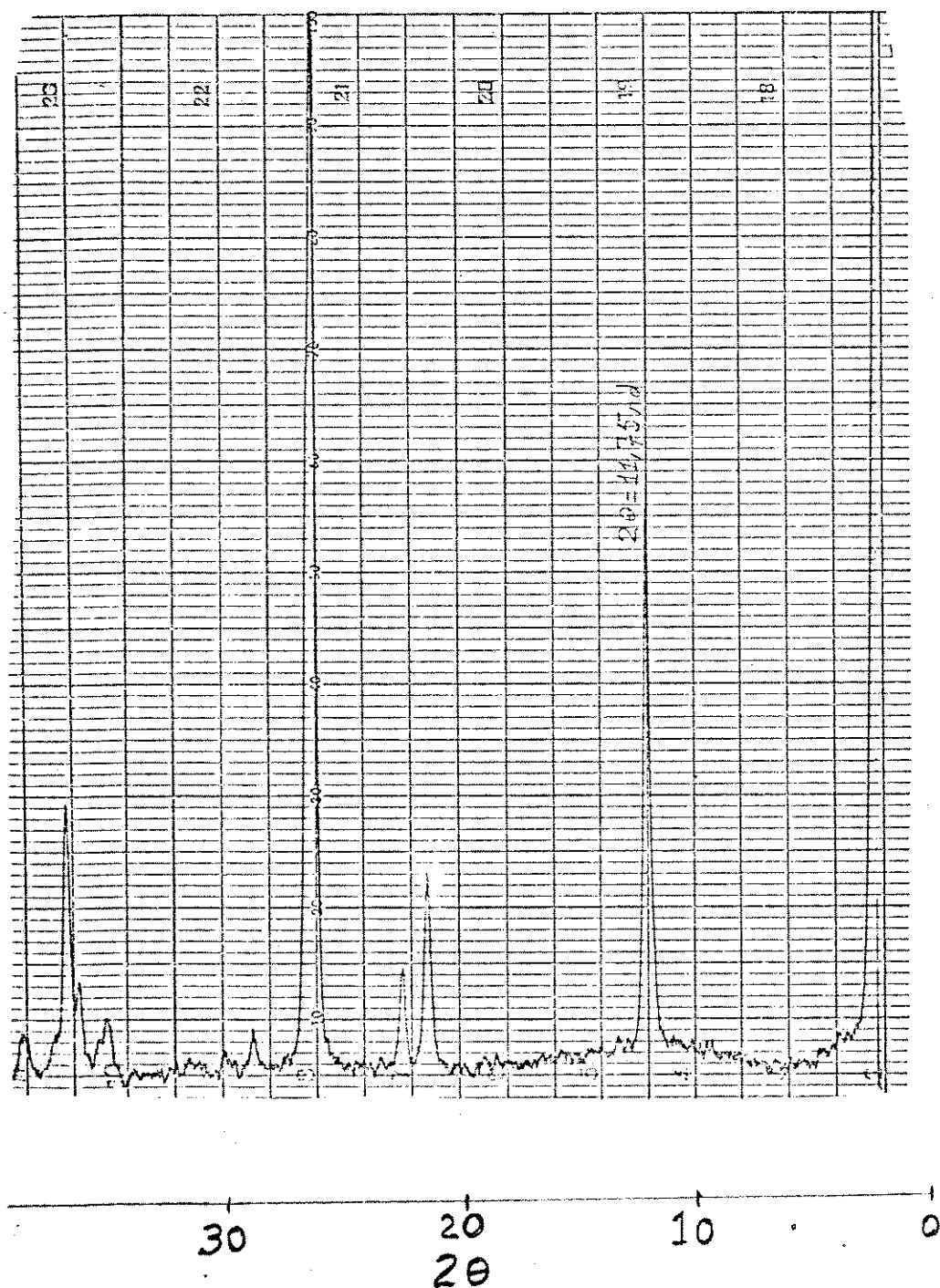


Figura 12 - Difratoograma de raio-X do fosfato de titânio alfa lamelar.

4.2.1. Isotermas de Troca e Coeficientes de Seletividades

Os dados obtidos na troca iônica dos cátions metálicos com os trocadores, nos indicam que a quantidade de íons trocados, em número de miliequivalentes fixos por grama do sólido (N_f meq/g), cresce com o aumento da concentração inicial da solução metálica (C_i), até atingir um limite de aparente saturação. A partir destes dados, conforme exemplificados nas tabelas 2 a 13 para os cátions divalentes de Cu, Ni, Co e Mn com as matrizes amorfas de troca iônica, foram construídas as isotermas de cada íon metálico.

Observando as citadas tabelas e as figuras 13 a 15 que mostram as isotermas dos cátions de Cu, Ni, Co e Mn, pode ser notado que o comportamento de troca é variável e depende tanto do íon metálico, quanto do trocador. Por exemplo, os três trocadores apresentam comportamentos de troca semelhantes com o íon Cu(II), enquanto que com o Co(II), o TA se comporta de modo bem diferente do que TP e TAP, apresentando o primeiro trocador um menor poder de troca iônica com este íon metálico.

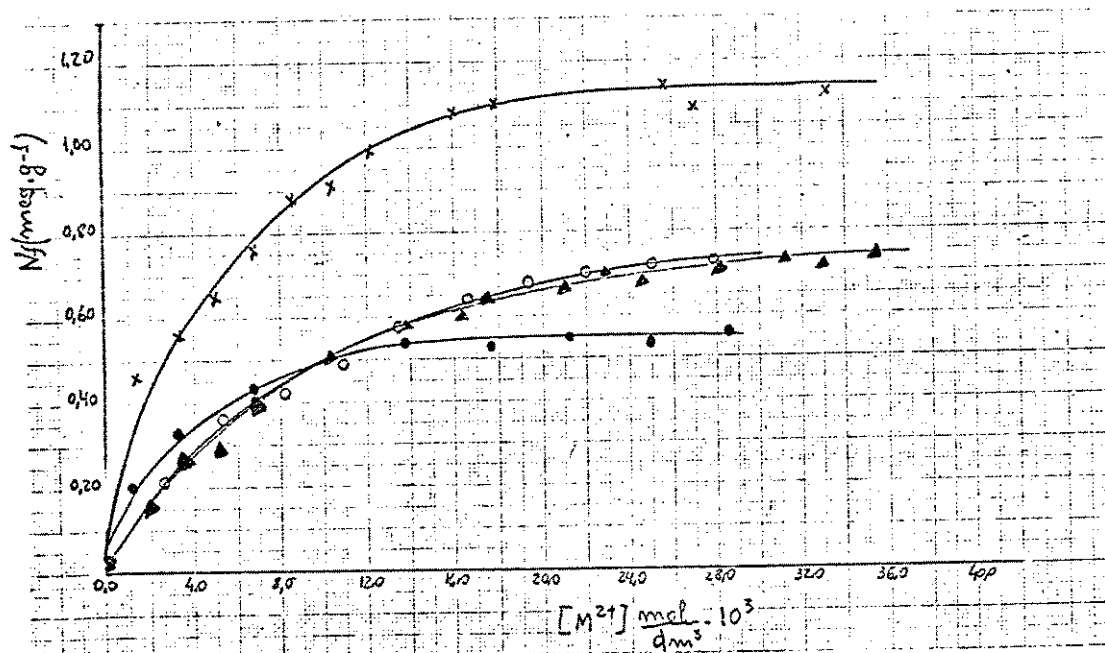


Figura 13 - Isotermas de troca iônica dos cátions divalentes Cu(X),

Ni(Δ), Co(o) e Mn(●) com arsenofosfato de titânio

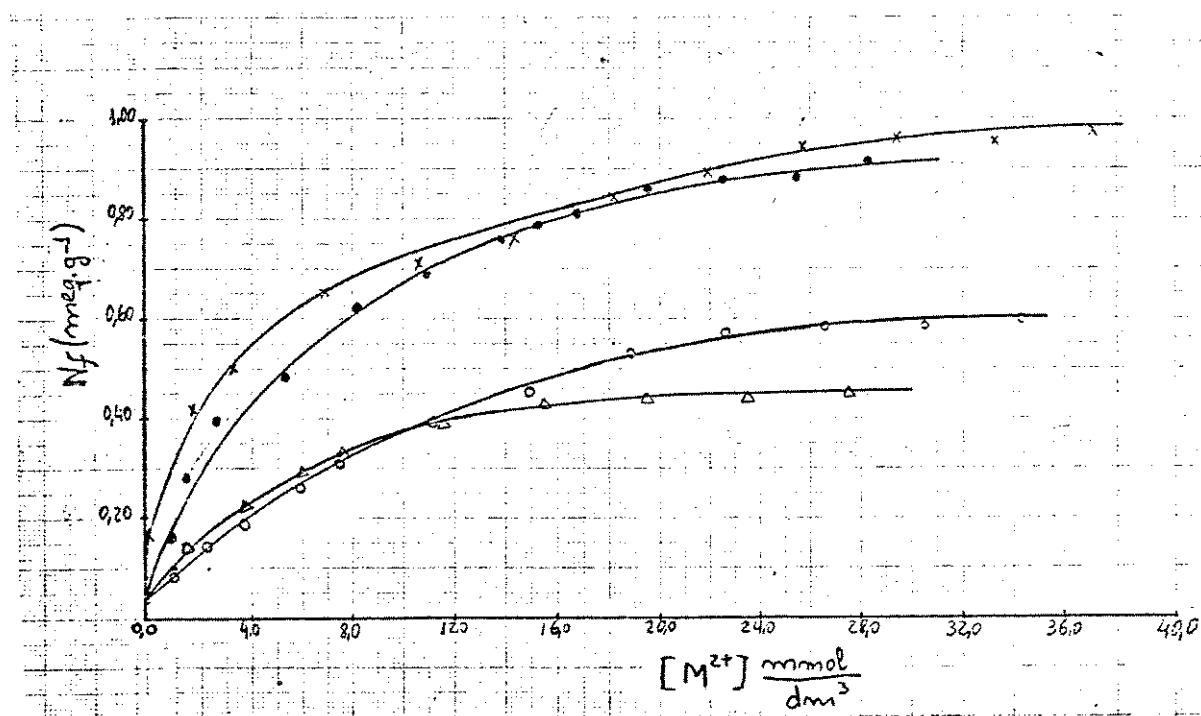
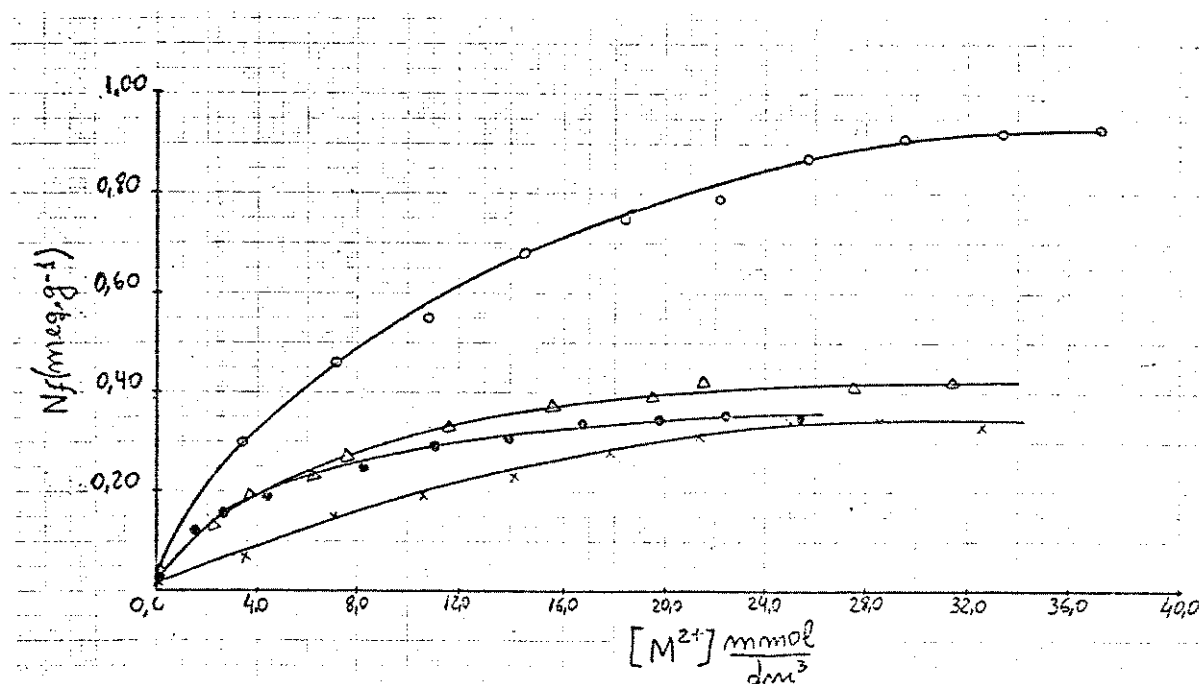


Tabela 2. Resultados da troca de íons Cu(II) com TAP em solução aquosa a 298 K

Ci $\frac{\text{mmol}}{\text{dm}^3}$	Cf $\frac{\text{mmol}}{\text{dm}^3}$	Nf $\frac{\text{meq}}{\text{g}}$	$\bar{X}_M$	log Ks
1,92	1,32	0,46	0,18	-3,48
3,84	3,15	0,56	0,21	-3,58
5,76	4,97	0,65	0,25	-3,54
7,68	6,76	0,76	0,29	-3,39
9,60	8,54	0,88	0,34	-3,24
11,52	10,42	0,91	0,35	-3,27
13,44	12,24	0,99	0,38	-3,17
17,28	15,99	1,08	0,42	-3,12
19,20	17,88	1,10	0,42	-3,12
26,96	25,58	1,14	0,44	-3,17
34,66	33,20	1,16	0,45	-3,23

Tabela 3. Resultados da troca de íons Mn(II) com TAP em solução aquosa a 298K

Ci $\frac{\text{mmol}}{\text{dm}^3}$	Cf $\frac{\text{mmol}}{\text{dm}^3}$	Nf $\frac{\text{meq}}{\text{g}}$	$\bar{X}_M$	log Ks
1,46	1,20	0,20	0,08	-4,62
3,65	3,23	0,33	0,13	-4,33
7,30	6,77	0,43	0,17	-4,27
10,95	10,33	0,51	0,20	-4,20
14,60	13,95	0,54	0,21	-4,22
18,25	17,61	0,53	0,20	-4,33
21,90	21,24	0,55	0,21	-4,36
25,55	24,90	0,54	0,21	-4,44
29,20	28,52	0,56	0,22	-4,43
32,85	32,19	0,55	0,21	-4,50
36,50	35,82	0,56	0,22	-4,51

Tabela 4 - Resultados da troca de íons Co(II) com TAP em solução aquosa a 298K

Ci $\frac{\text{mmol}}{\text{dm}^3}$	Cf $\frac{\text{mmol}}{\text{dm}^3}$	Nf $\frac{\text{meq}}{\text{g}}$	$\bar{X}_M$	log Ks
2,87	2,60	0,21	0,08	-4,87
5,73	5,29	0,36	0,14	-4,44
8,60	8,09	0,42	0,16	-4,39
11,48	10,88	0,49	0,19	-4,28
14,35	13,65	0,58	0,22	-4,10
17,20	16,45	0,64	0,25	-4,02
20,10	19,27	0,68	0,26	-3,99
22,96	22,11	0,70	0,27	-3,98
25,79	24,97	0,72	0,28	-3,98
28,66	27,83	0,73	0,28	-3,98

Tabela 5 - Resultados da troca de íons Ni(II) com TAP em solução aquosa a 298K

Ci $\frac{\text{mmol}}{\text{dm}^3}$	Cf $\frac{\text{mmol}}{\text{dm}^3}$	Nf $\frac{\text{meq}}{\text{g}}$	$\bar{X}_M$	log Ks
2,04	1,85	0,16	0,06	-5,17
3,63	3,28	0,27	0,10	-4,61
5,44	5,09	0,29	0,11	-4,74
7,26	6,76	0,40	0,15	-4,37
10,89	10,27	0,51	0,19	-4,18
14,52	13,81	0,58	0,22	-4,10
17,00	16,27	0,60	0,23	-4,10
18,15	17,37	0,64	0,25	-4,04
21,78	20,97	0,67	0,26	-4,04
25,41	24,57	0,69	0,27	-4,05
29,04	28,18	0,71	0,27	-4,04
32,67	31,79	0,73	0,28	-4,04
34,00	33,12	0,72	0,28	-4,08
36,30	35,40	0,74	0,29	-4,06

Tabela 6 - Resultados da troca de íons Cu(II) com TA em solução aquosa a 298K

Ci $\frac{\text{mmol}}{\text{dm}^3}$	Cf $\frac{\text{mmol}}{\text{dm}^3}$	Nf $\frac{\text{meq}}{\text{g}}$	$\bar{X}_M$	log Ks
3,83	3,44	0,30	0,12	-4,47
7,66	7,10	0,46	0,18	-4,18
11,48	10,83	0,55	0,22	-4,08
15,31	14,52	0,67	0,27	-3,89
19,14	18,26	0,75	0,30	-3,79
22,97	22,04	0,79	0,32	-3,75
26,80	25,76	0,87	0,35	-3,64
30,63	29,55	0,91	0,36	-3,60
34,45	33,37	0,92	0,37	-3,64
38,28	37,19	0,93	0,37	-3,66

Tabela 7 - Resultados da troca de íons Mn(II) com TA em solução aquosa a 298K

Ci $\frac{\text{mmol}}{\text{dm}^3}$	Cf $\frac{\text{mmol}}{\text{dm}^3}$	Nf $\frac{\text{meq}}{\text{g}}$	$\bar{X}_M$	log Ks
2,40	2,23	0,13	0,05	-5,46
4,00	3,76	0,19	0,08	-5,16
6,40	6,12	0,23	0,09	-5,11
8,00	7,79	0,27	0,11	-4,99
12,00	11,60	0,33	0,13	-4,86
16,00	15,56	0,37	0,15	-4,81
20,00	19,53	0,39	0,16	-4,81
24,00	23,50	0,42	0,17	-4,78
28,00	27,51	0,41	0,16	-4,85
32,00	31,50	0,42	0,17	-4,89

Tabela 8 - Resultados da troca de íons Ni(II) com TA em solução aquosa a 298K

Ci $\frac{\text{mmol}}{\text{dm}^3}$	Cf $\frac{\text{mmol}}{\text{dm}^3}$	Nf $\frac{\text{meq}}{\text{g}}$	$\bar{X}_M$	log Ks
3,63	3,54	0,07	0,03	-6,48
7,26	7,08	0,15	0,06	-5,77
10,89	10,66	0,19	0,08	-5,61
14,50	14,24	0,23	0,09	-5,46
18,16	17,82	0,28	0,11	-5,25
21,79	21,40	0,31	0,13	-5,18
25,42	25,00	0,34	0,14	-5,11
29,05	28,63	0,34	0,14	-5,15
32,68	32,28	0,33	0,13	-5,24

Tabela 9 - Resultados da troca de íons Co(II) com TA em solução aquosa a 298K

Ci $\frac{\text{mmol}}{\text{dm}^3}$	Cf $\frac{\text{mmol}}{\text{dm}^3}$	Nf $\frac{\text{meq}}{\text{g}}$	$\bar{X}_M$	log Ks
1,72	1,57	0,12	0,05	-5,43
2,87	2,67	0,16	0,06	-5,29
4,59	4,36	0,19	0,08	-5,26
8,60	8,31	0,25	0,10	-5,13
11,46	11,13	0,29	0,12	-5,04
14,33	13,98	0,31	0,12	-5,03
17,20	16,83	0,33	0,13	-5,00
20,06	19,68	0,34	0,14	-5,02
22,93	22,54	0,35	0,14	-5,03
25,80	25,42	0,34	0,14	-5,11

Tabela 10 - Resultados da troca de íons Cu(II) com TP em solução aquosa a 298K

Ci $\frac{\text{mmol}}{\text{dm}^3}$	Cf $\frac{\text{mmol}}{\text{dm}^3}$	Nf $\frac{\text{meq}}{\text{g}}$	$\bar{X}_M$	log Ks
2,29	1,72	0,44	0,17	-3,64
3,83	3,19	0,50	0,20	-3,71
7,66	6,84	0,65	0,25	-3,61
11,49	10,62	0,71	0,27	-3,65
15,32	14,40	0,76	0,29	-3,67
19,14	18,13	0,84	0,33	-3,59
22,97	21,90	0,89	0,35	-3,56
26,80	25,68	0,94	0,37	-3,53
30,63	29,48	0,96	0,38	-3,54
34,46	33,33	0,95	0,37	-3,59
38,29	37,14	0,97	0,38	-3,60

Tabela 11 - Resultados da troca de íons Mn(II) com TP em solução aquosa a 298K

Ci $\frac{\text{mmol}}{\text{dm}^3}$	Cf $\frac{\text{mmol}}{\text{dm}^3}$	Nf $\frac{\text{meq}}{\text{g}}$	$\bar{X}_M$	log Ks
1,60	1,42	0,14	0,05	-5,18
4,00	3,73	0,22	0,09	-4,98
6,40	6,04	0,29	0,11	-4,80
8,00	7,59	0,33	0,13	-4,69
12,00	11,53	0,39	0,15	-4,64
16,00	15,48	0,43	0,17	-4,59
20,00	19,47	0,44	0,17	-4,64
24,00	23,48	0,43	0,17	-4,75
28,00	27,47	0,44	0,17	-4,76

Tabela 12 - Resultados da troca de íons Ni(II) com TP em solução aquosa a 298K

Ci $\frac{\text{mmol}}{\text{dm}^3}$	Cf $\frac{\text{mmol}}{\text{dm}^3}$	Nf $\frac{\text{meq}}{\text{g}}$	$\bar{X}_M$	log Ks
2,34	2,16	0,14	0,06	-5,36
3,90	3,66	0,19	0,07	-5,16
6,23	5,92	0,26	0,10	-4,95
7,79	7,42	0,31	0,12	-4,78
11,69	11,23	0,38	0,14	-4,64
15,59	15,04	0,45	0,18	-4,48
19,48	18,87	0,53	0,21	-4,34
23,38	22,72	0,57	0,22	-4,30
27,28	26,60	0,59	0,23	-4,32
31,17	30,50	0,59	0,23	-4,38
35,07	34,39	0,60	0,23	-4,40

Tabela 13 - Resultados da troca de íons Co(II) com TP em solução aquosa a 298K

Ci $\frac{\text{mmol}}{\text{dm}^3}$	Cf $\frac{\text{mmol}}{\text{dm}^3}$	Nf $\frac{\text{meq}}{\text{g}}$	$\bar{X}_M$	log Ks
1,76	1,41	0,28	0,11	-4,25
2,94	2,45	0,39	0,15	-3,99
5,88	5,29	0,48	0,19	-4,01
8,82	8,06	0,63	0,24	-3,76
11,77	10,92	0,69	0,27	-3,74
14,71	13,78	0,76	0,30	-3,67
17,65	16,70	0,81	0,30	-3,66
20,60	19,54	0,86	0,34	-3,57
23,54	22,49	0,89	0,34	-3,61
26,48	25,42	0,90	0,34	-3,64
29,42	28,31	0,91	0,36	-3,62

Os valores máximos de troca encontrados para cada cátion divalente, constam na tabela 14.

Tabela 14 - Resultados máximos da troca, $N_f(\text{meq/g})$, dos cátions divalentes

Trocador	Zn	Cd	Cu	Co	Ni	Mn	Pb	Hg
TAP	0,51	0,63	1,16	0,73	0,74	0,56	3,06	2,58
TP	0,48	0,52	0,97	0,91	0,60	0,44	2,32	5,06
TA	0,40	0,57	0,93	0,35	0,34	0,42	1,81	1,84

Os coeficientes de seletividades (K_s) também foram calculados através dos resultados de troca iônica já mencionados. Para os cálculos destes coeficientes considerou-se o processo de troca, que neste caso, tem-se o cátion metálico divalente. Assim, o equilíbrio pode ser representado pela equação:



Neste equilíbrio, o trocador na forma ácida ($\overline{\text{TH}}$) troca os seus prótons com os íons metálicos em solução, resultando numa matriz ($\overline{\text{T}_2\text{M}}$), que tende a saturar a sua superfície.

Admitindo-se que apenas ocorre o processo de troca iônica, o coeficiente de seletividade pode ser calculado através da equação:

$$K_s = \frac{\overline{X}_M}{\overline{X}_H^2} \cdot \frac{m\text{H}^+}{m\text{M}^{2+}} \cdot \frac{\gamma^2\text{H}^+}{\gamma\text{M}^{2+}} \quad \text{equação 15}$$

onde $\overline{X}_M$ e $\overline{X}_H$ são as frações equivalentes do metal e do próton na matriz sólida, $m\text{H}^+$ e $m\text{M}^{2+}$ são as molalidades dos íons

H^+ e M^{2+} em solução, $\gamma_{M^{2+}}$ e γ_{H^+} são os coeficientes de atividades dos íons em solução.

Os coeficientes de atividades podem ser calculados através da equação de Debye - Hückel (98)

$$-\ln \gamma_i = \frac{AZ_i^2 \sqrt{I}}{1 + Ba \sqrt{I}} \quad \text{equação 16}$$

onde A e B são constantes, Z é a carga do íon i, a é o parâmetro que mede o diâmetro do íon hidratado e I é a força iônica do meio, que pode ser calculada através da equação abaixo:

$$I = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2 \quad \text{equação 17}$$

onde C_i é a concentração molar do íon

A constante de equilíbrio termodinâmico ou constante de seletividade K, usando a aproximação de Gaines-Thomas (86), será calculada pela equação:

$$\ln K = -(Z_M - Z_H) + \int_0^1 \ln K_s d\bar{X}_M \quad \text{equação 18}$$

Conforme foi comentado no item 1.3, a integração entre os limites 0 a 1 é bastante difícil, logo, o valor de K é calculado através da aproximação:

$$\ln K = \left| \ln K_s \right|_{\bar{X}_M = 0,5} \quad \text{equação 19}$$

Como os procedimentos para calcular as constantes são longos e trabalhosos, foi por isso, elaborado um programa para o microcomputador, cuja versão se encontra no apêndice, com base na equação de troca:



equação 20

Com os dados de $\log K_s$ versus $\overline{X}_M$ colocados em gráficos, conforme podem ser observadas nas figuras de 16 a 18, foram encontrados os valores de K no ponto $\overline{X}_M = 0,5$, os quais estão listados na tabela 15.

Tabela 15 - Valores das constantes de seletividades ($K \cdot 10^4$) para os trocadores iônicos com os íons metálicos divalentes

Trocador	Zn	Cd	Cu	Co	Ni	Mn	Pb	Hg
T A P	0,5	0,8	8,0	1,0	1,0	0,6	500,0	350,0
T A	0,2	0,6	2,5	0,1	0,1	0,2	110,0	400,0
T P	0,3	0,4	3,0	2,8	0,5	0,3	126,0	1000,0

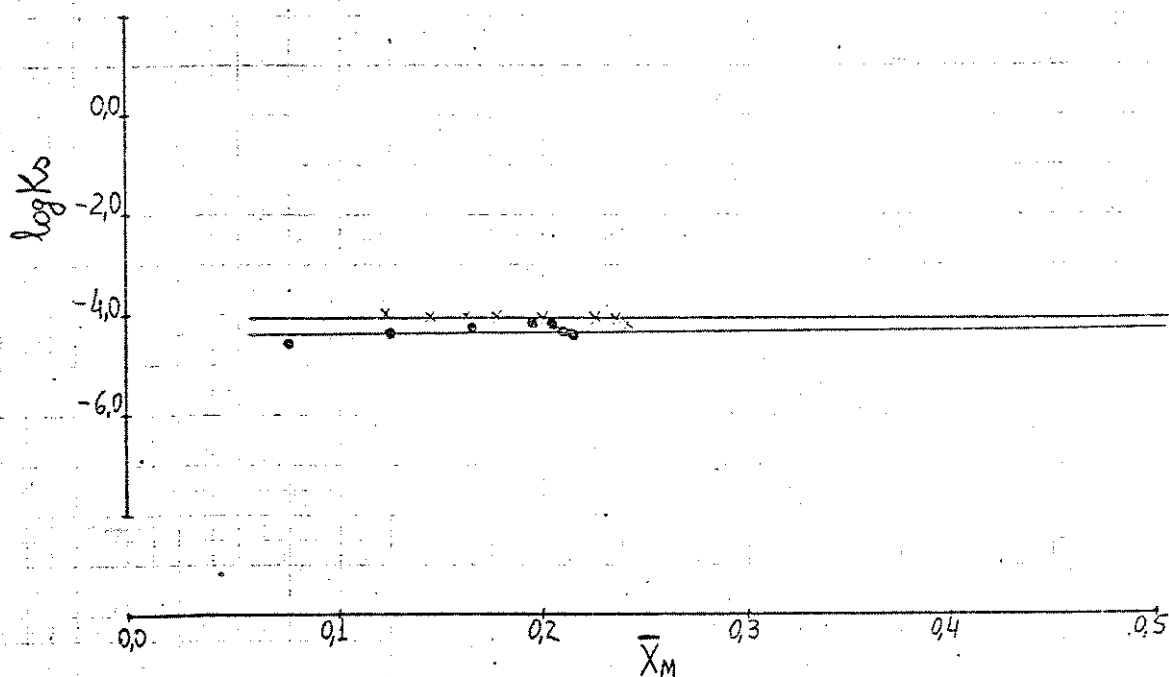


Figura 16 - $\log K_s$ versus $\overline{X}_M$ da troca iônica de arsenofosfato de titânio com os cátions divalentes: Cd(•) e Mn(x).

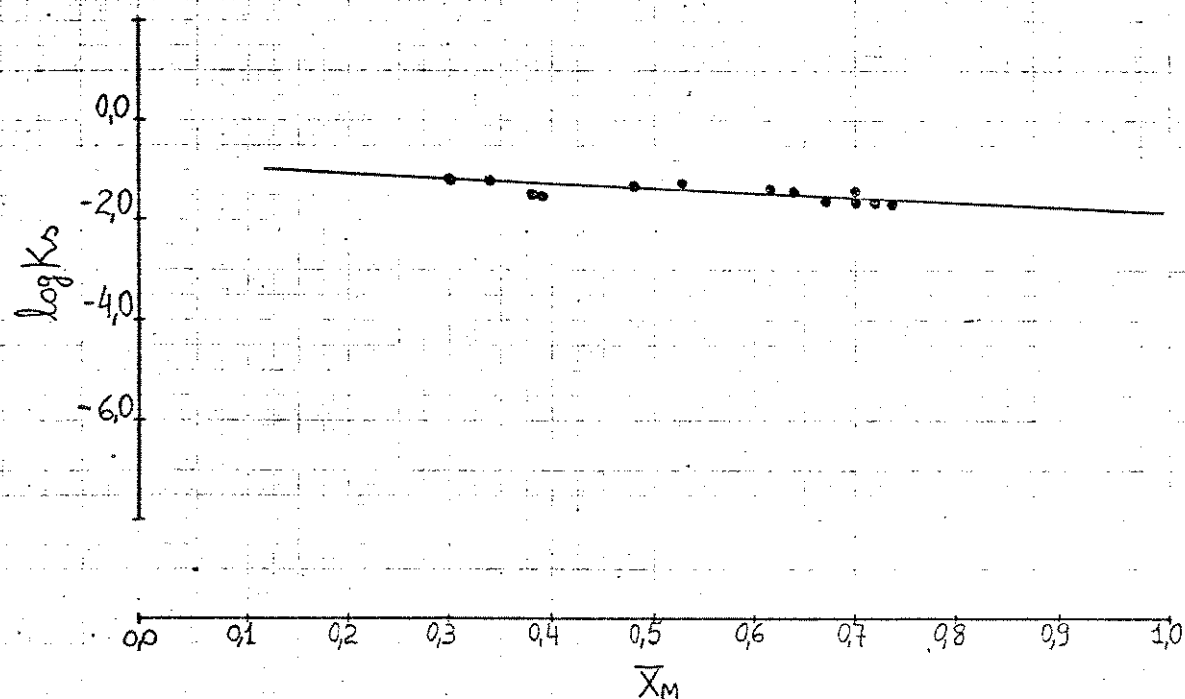


Figura 17 - $\log K_s$ versus $\bar{X}_M$ da troca iônica de arsenato de titânio com o cátion divalente $Hg(II)$.

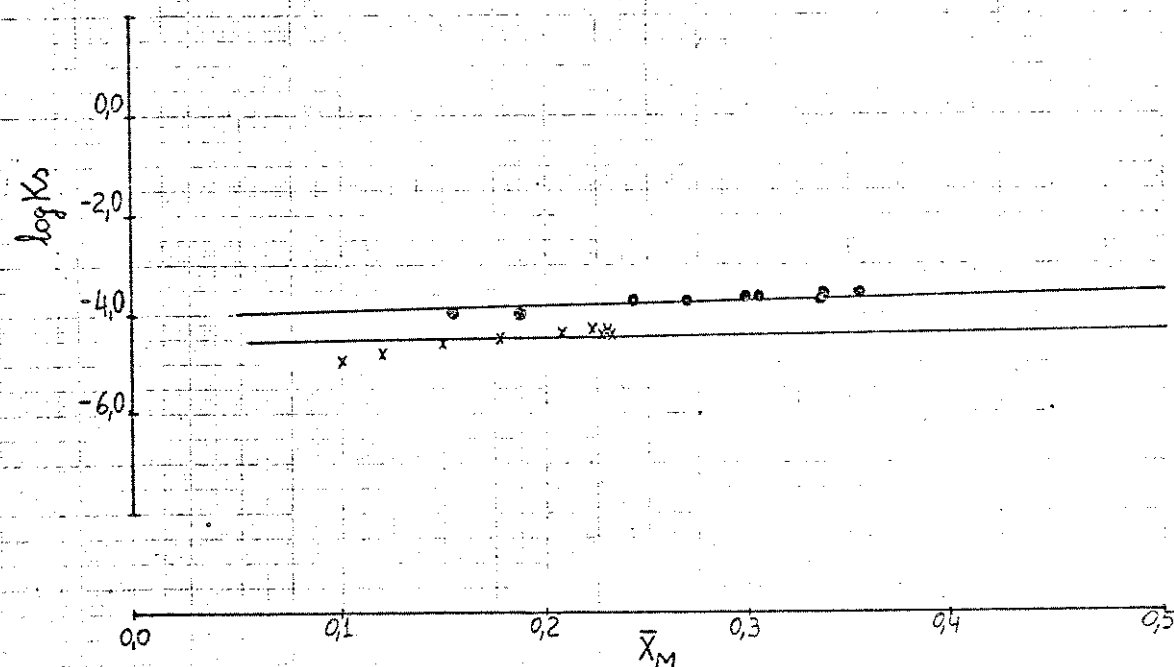


Figura 18 - $\log K_s$ versus $\bar{X}_M$ da troca iônica de fosfato de titânio com cátions divalentes: $Ni(X)$ e $Co(●)$.

Comparando os valores da troca iônica dos cátions metálicos com os trocadores, no máximo de saturação, com as constantes de seletividades verifica-se que estas são concordan

tes com as seguintes sequências de afinidades:

TAP - Zn < Mn < Cd < Co $\approx$ Ni < Cu < Hg < Pb

TA - Ni $\approx$ Co < Zn < Mn < Cd < Cu < Pb < Hg

TP - Mn $\approx$ Zn < Cd < Ni < Co < Cu < Pb < Hg

4.2.2. Coeficientes de Distribuição

Na determinação dos coeficientes de distribuição dos câtions metálicos divalentes com os materiais de troca iônica obtivemos os resultados que estão listados na tabela 16.

Tabela 16 - Valores dos coeficientes de distribuição (Kd) em cm³/g, dos cátions divalentes com os trocadores TAP, TP, TA.

Câtion	TAP	TP	TA
Cd	450	262	279
Co	124	73	141
Cu	138	484	421
Ni	61	80	121
Zn	217	145	158
Hg	TT**	TT	TT
Pb	TT	TT	TT

**TT $\rightarrow$ troca total

Os resultados da tabela acima permitem verificar que não há uma concordância entre os valores de Kd com os de K para os íons divalentes de Cu, Ni e Co em TAP, e Ni e Co em TP, conforme mostra a tabela 15. Entretanto, quando se observa as isotermas de troca nos limites de concentração mais baixa,

dá para notar que as seletividades naquelas faixas das isotermas correlacionam-se com aquelas encontradas através dos coeficientes de distribuição.

Analisando os resultados da troca iônica que se encontram listados nas tabelas de 2 a 14 e os valores dos coeficientes de seletividades da tabela 15, pode se constatar que, o arsenofosfato de titânio mostra ser o que possui maior poder de troca com os já citados cátions divalentes, com exceção de Hg e Co no fosfato de titânio. Nota-se que os cátions Cu, Hg e Pb são os mais preferidos em todos os trocadores estudados.

Na tentativa de explicar a ordem de seletividade encontrada, procurou-se fazer uma correlação entre as constantes de seletividades e de distribuição com a entalpia de hidratação dos cátions, conforme é exemplificado nas figuras 19 e 20 para o arsenofosfato de titânio. Além da entalpia afetam ainda estes coeficientes fatores tais como, raio iônico, polarizabilidade, geometria e tipos de complexos formados pelos cátions com solvente quando da interação destes em solução. Nota-se, que ao comparar o citado parâmetro de hidratação com os coeficientes de seletividades, os quais seguem a mesma ordem dos máximos das isotermas, não se encontra um paralelismo com os cátions da primeira série de transição, contudo, o mesmo sendo observado para os cátions mais pesados Pb e Hg.

Quando se compara com os coeficientes de distribuição dá para se verificar que há um paralelismo mais perfeito.

De acordo com os dados de troca é possível se constatar que os cátions Pb(II) com arsenofosfato e Hg(II) com fosfato de titânio, excedem a capacidade de troca iônica de tais trocadores, calculadas com base nos sítios fosfatos e/ou arseno

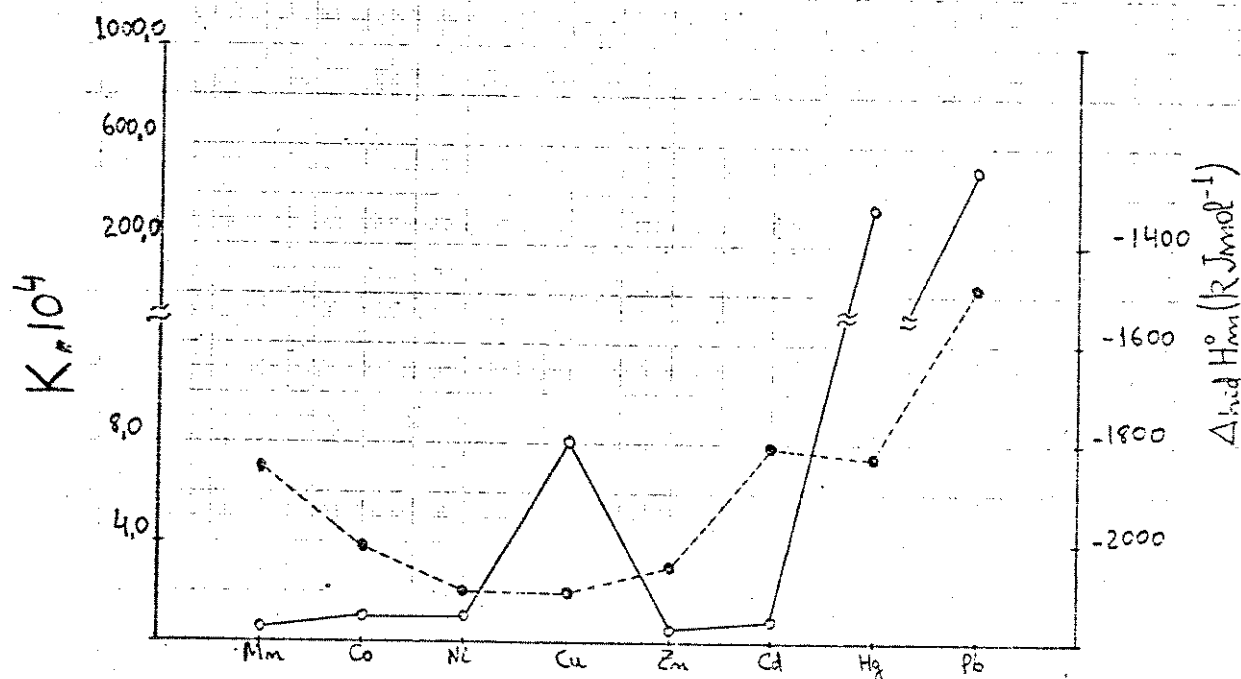


Figura 19 - Correlação das constantes de seletividades K (o) e entalpia de hidratação, $\Delta_{\text{hid}} H_m^0$, (•) dos cátions divalentes Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Hg e Pb com o trocador arsenofosfato de titânio.

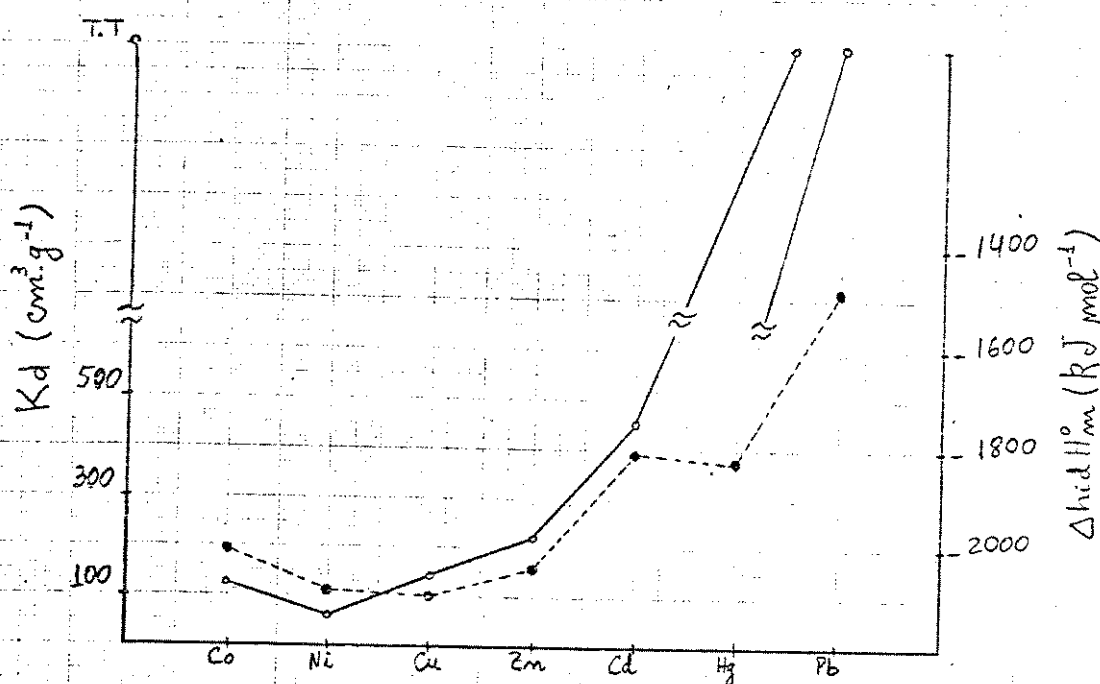


Figura 20 - Correlação dos coeficientes de distribuição K_d (o) e entalpia de hidratação, $\Delta_{\text{hid}} H_m^0$, (•) dos cátions divalentes Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Hg e Pb com o trocador arsenofosfato de titânio.

tos. Estes cátions possuem um grande raio iônico efetivo e podem ser classificados como ácido moles, sendo por isso pouco hidratados em solução aquosa, facilitando assim, a sua mobilidade e consequente interação com os sítios de troca da matriz (25). Por outro lado, na obtenção destes trocadores amorfos, as estruturas formadas não possuem uma estequiometria bem definida no que concerne a proporção dos ligantes aniônicos (fosfatos e arsenatos), para o íon metálico (Ti^{4+}). Isto pode ser devido ao fato de que tais espécies metálicas são facilmente hidrolizáveis, e como a reação ocorre em meio aquoso, há competição entre as moléculas de água com as espécies aniônicas, que se reflete na formação de estruturas com possíveis grupos hidroxilas ligados diretamente ao titânio, os quais embora possuam os seus prótons com características menos ácidas, podem ser trocados por cátions tais como $Pb(II)$ e $Hg(II)$ (99).

Pode ainda se considerar que a troca adicional de tais íons se deva a adsorção de espécies hidrolizadas como $M(OH)^+$ e/ou polinuclear $M_2(OH)^{3+}$ que podem estar presentes na solução (100).

A maior seletividade do Cu^{2+} nos trocadores em relação aos demais cátions da primeira série de transição, pode ser devido à sua menor estabilidade em solução aquosa. Embora este íon, assim como Zn^{2+} , Ni^{2+} e Co^{2+} seja também hexacoordenado em água, $Cu(H_2O)^{2+}$, devido ao efeito de Jahn-Teller observa-se uma forte distorção tetragonal, o que facilita a sua interação com a matriz de troca (100).

4.2.3. Troca Iônica em Coluna

A troca iônica com os íons divalentes Cu , Ni , Zn e Co foi feita em coluna conforme já descrito, sendo a mesma re

cheada com os trocadores inorgânicos, cuja finalidade era testar a eficiência deste método e compará-lo com a troca realizizada sob agitação. Os resultados obtidos estão listados na tabela 17.

Tabela 17 - Resultados da troca iônica Nf(meq/g) dos cátions Co(II), Cu(II), Ni(II) e Zn(II) em coluna recheada com os trocadores TAP, TA e TP.

Trocador	Co	Cu	Ni	Zn
TAP	0,62	1,20	0,77	0,48
TA	0,36	0,96	0,30	0,42
TP	0,86	1,04	0,62	0,46

Estes dados, além de indicar a viabilidade da troca iônica com os trocadores neste tipo de sistema, demonstram que os mesmos são comparáveis aqueles encontrados pelo método anterior. Isto é um fato interessante, mesmo porque, em vários trabalhos encontrados na literatura, estes processos de troca são realizados deixando a solução catiônica em contato com o sólido, durante um longo período de tempo (72,73).

No processo de troca iônica, o próton trocado da matriz sólida entra para a solução. No caso deste processo ser realizizado no sistema sob agitação, a solução catiônica não é renovada, ocasionando com isto um decréscimo no potencial hidroeniônico do meio, o que deve dificultar a cinética de troca. No sistema em coluna, há uma vazão de fluxo constante, o que permite uma menor variação no pH do meio, deste modo, mesmo sem a agitação, proporciona uma cinética de troca bastante favorável.

A influência do pH da solução catiônica, no poder de troca destes materiais, foi estudado também em coluna com o íon Zn(II). Com os valores de pH da solução ajustados de 1,0 a 6,0, obtivemos os seguintes resultados, que constam da tabela 18.

Tabela 18 - Resultados da troca (meq/g) de Zn(II) com os trocadores versus pH da solução

pH	TAP	TA	TP
1,0	0,04	0,00	0,00
2,0	0,05	0,02	0,03
3,0	0,34	0,32	0,35
4,0	0,68	0,56	0,62
5,0	1,39	1,34	1,32
6,0	1,99	1,83	1,87

Como pode ser notado nesta tabela, um pequeno decréscimo no valor do pH (6,0 para 5,0), provoca uma considerável diminuição na capacidade de troca dos trocadores. É ainda observado que no pH mais elevado (6,0), o valor da troca é cerca de quatro vezes o daquela feita nas condições normais, ou seja, o cátion em água bidestilada sem ajustamento de pH com tampão. Esta diferença acentuada pode ser devido ao fato que, ao se adicionar o trocador na solução, o pH desta já fica em torno de 4,0. Nas faixas de pH menor ou igual a 2,0, a troca com este citado cátion é praticamente nula. As figuras 21 a 23 mostram as curvas destas trocas.

Como já comentado anteriormente, neste processo de troca os prótons, que são trocados da matriz sólida, migram para a

solução provocando assim, um aumento na quantidade destes íons na fase líquida. À medida que tal proporção vai aumentando, a competição entre estes prótons e os cátions metálicos da solução pelos sítios de troca da matriz torna-se cada vez maior, até atingir uma situação onde aparentemente a troca dos íons metálicos não estar ocorrendo, ou seja, neste ponto há um equilíbrio termodinâmico entre os cátions da solução e os sítios do trocador. Entretanto, quando a solução metálica é tamponada num certo valor de pH, este permanece praticamente inalterado, isto porque os prótons liberados do trocador são preferidos pelos co-íons do tampão, reduzindo assim, a competitividade destes prótons, com os cátions da solução. Daí, a dependência do processo de troca iônica destes trocadores com o aludido parâmetro.

Por outro lado, este maior poder de troca apresentado pelos trocadores pode também ser devido à adsorção de espécies, tais como $M(OH)^+$ e/ou polinuclear $M_2(OH)^{3+}$ presentes na solução metálica, cujas formações destas são favorecidas quando o meio tem pH mais elevado (100).

4.3. Estabilidade dos Trocadores

4.3.1. Estabilidade Química

Análises dos elementos realizadas em soluções catiônicas, após o processo de troca ter sido efetuado, apresentaram resultados que indicam a estabilidade química destes trocadores, nas condições em que os processos foram realizados. As quantidades dos elementos Ti, P e/ou As presentes em solução sempre ficaram inferiores a 0,1 ppm.

Com o intuito de testar a estabilidade química em condi

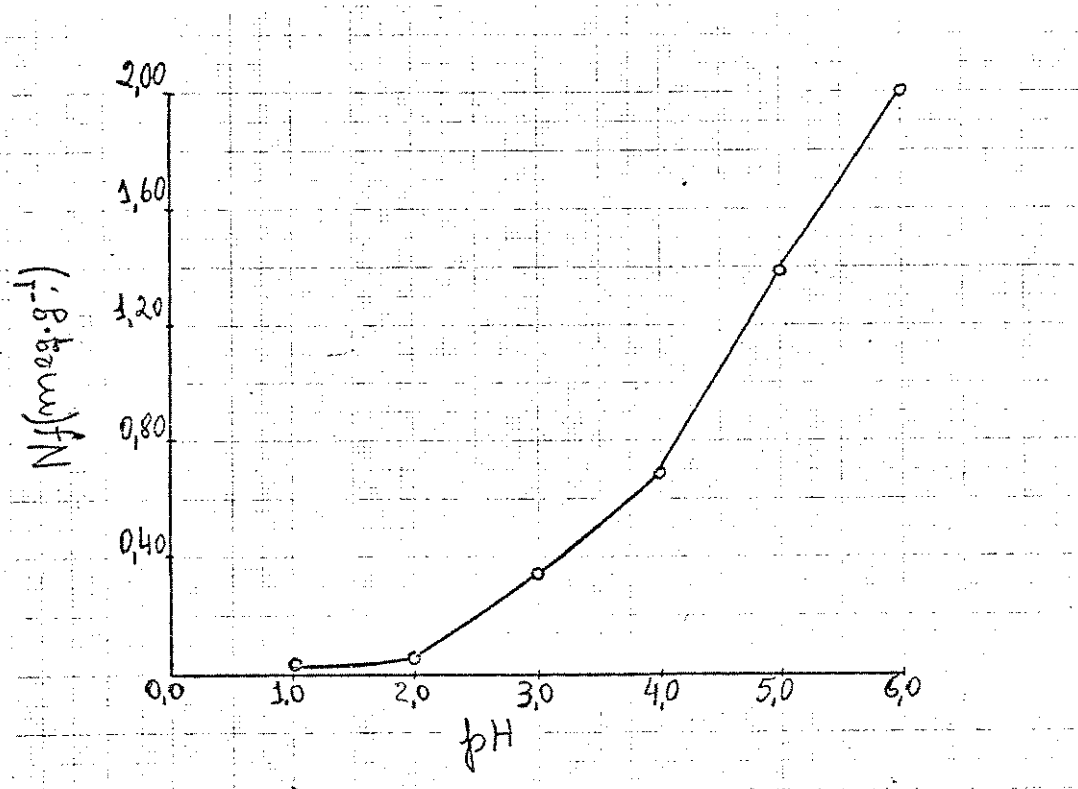


Figura 21 - Troca iônica de Zn(II) em coluna com arsenofosfato de titânio versus pH da solução.

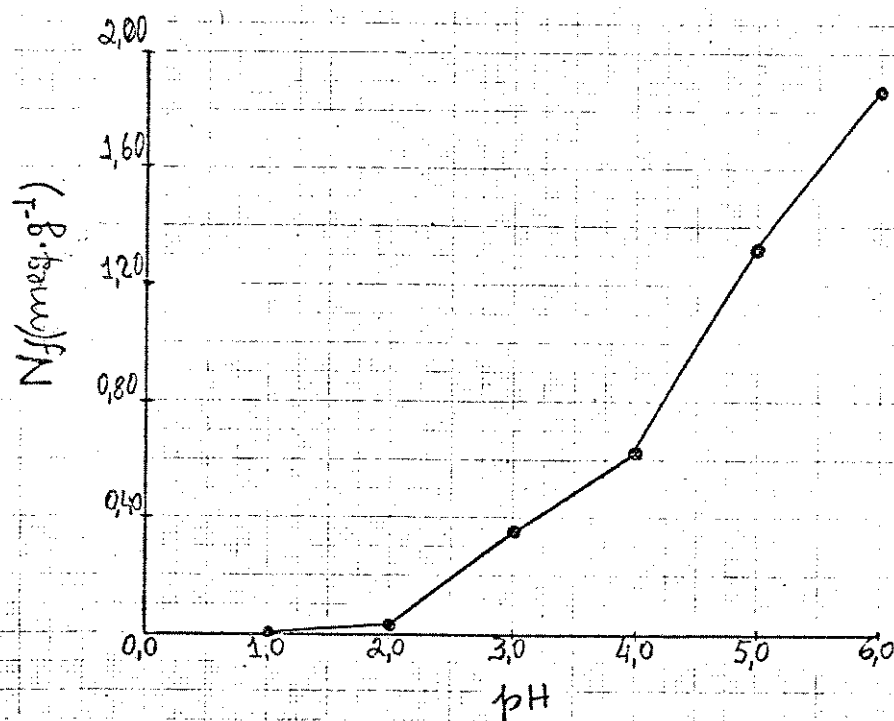


Figura 22 - Troca iônica de Zn(II) em coluna com fosfato de titânio versus pH da solução.

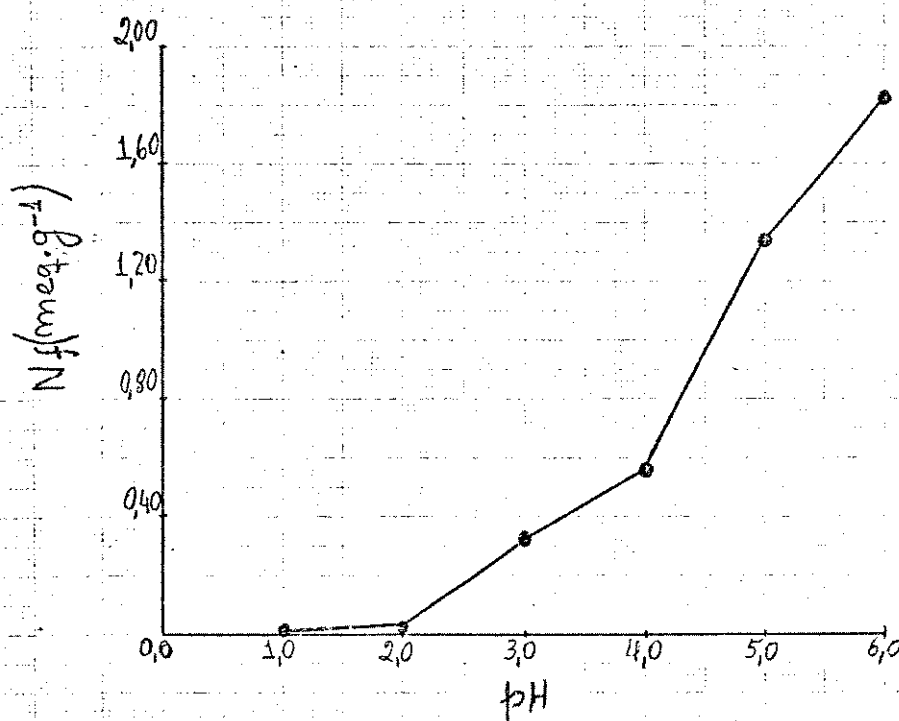


Figura 23 - Troca iônica de Zn(II) em coluna com arsenato de titânio versus pH da solução.

ções mais drásticas e conhecer o grau de recuperabilidade, foi acompanhada a troca do arsenofosfato de titânio com o cátion Cu(II), recuperando tal trocador com solução de ácido. Assim, o trocador após o uso com o cátion metálico, era tratado com a solução de ácido nítrico 2,0mol/dm³. Os resultados encontrados depois de quatro trocas subsequentes, estão incluídos na tabela 19.

Tabela 19. Troca iônica de solução de CuCl_2 com TAP, seguido da recuperação do trocador com HNO_3 2,0 mol/dm³.

nº de trocas	Nf $\frac{\text{meq}}{\text{g}}$	% de troca
1	1,09	100
2	0,98	90
3	0,99	91
4	0,99	91

Observando os dados desta tabela 19, pode-se notar que após o primeiro processo de troca e a posterior recuperação, a queda no poder de troca fica em torno de 10% do seu valor inicial, tornando-se aparentemente constante nas etapas que se sucederam.

Este fato demonstra que este trocador age com alta eficiência, mesmo tratando-se com o Cu(II) , cujo cátion apresenta alto poder de troca, e conseqüentemente, poder-se-ia esperar dificuldades na regeneração do trocador.

4.3.2. Estabilidade Térmica

Foi também acompanhada para o arsenofosfato de titânio, a variação no poder de troca com o aumento da temperatura. Neste caso, o trocador era deixado secar numa certa temperatura que variou entre 313 a 1023K, sendo posteriormente submetido à troca com solução de Pb(II) . Os resultados desta troca se encontram na tabela 20.

Nota-se a partir dos dados desta tabela e da curva de troca versus temperatura de desidratação do TAP figura 24, que na faixa de temperatura entre 313 a 373K, a variação no poder de troca é muito pequena. Uma perda mais acentuada na

Tabela 20 - Troca iônica de solução de $Pb(NO_3)_2$ com TAP a diferentes graus de desidratação.

TK	Nf(meq/g)	% de troca
313	3,06	100
373	3,00	98
493	2,31	75
673	1,98	65
823	1,89	62
1.023	1,33	43

capacidade de troca se observa na temperatura de 493K, que é de 25% do valor inicial. Isto pode ser devido ao processo de condensação que deve começar primeiramente com os grupos monohidrogenoarsenatos numa temperatura acima de 400K (70). A condensação dos grupos monohidrogenofosfatos, inicia-se acima de 473K(101). Assim, com o aumento progressivo da temperatura a condensação vai aumentando, isto se reflete no decréscimo gradual da capacidade de troca desta matriz. Entretanto, conforme mostram os resultados, após o limite de temperatura de 1023K, o poder de troca deste material é de 43% do valor inicial.

Este trocador iônico, pelo desempenho apresentado nas condições de troca exposta, mostra uma considerável estabilidade térmica, o que pode o qualificar para uso em processos de troca a elevadas temperaturas.

Estes dados mostram que o trocador em pauta perde apenas 2% de sua capacidade de troca a 373K, cuja temperatura, já seria suficiente, para avariar uma resina orgânica trocadora (1).

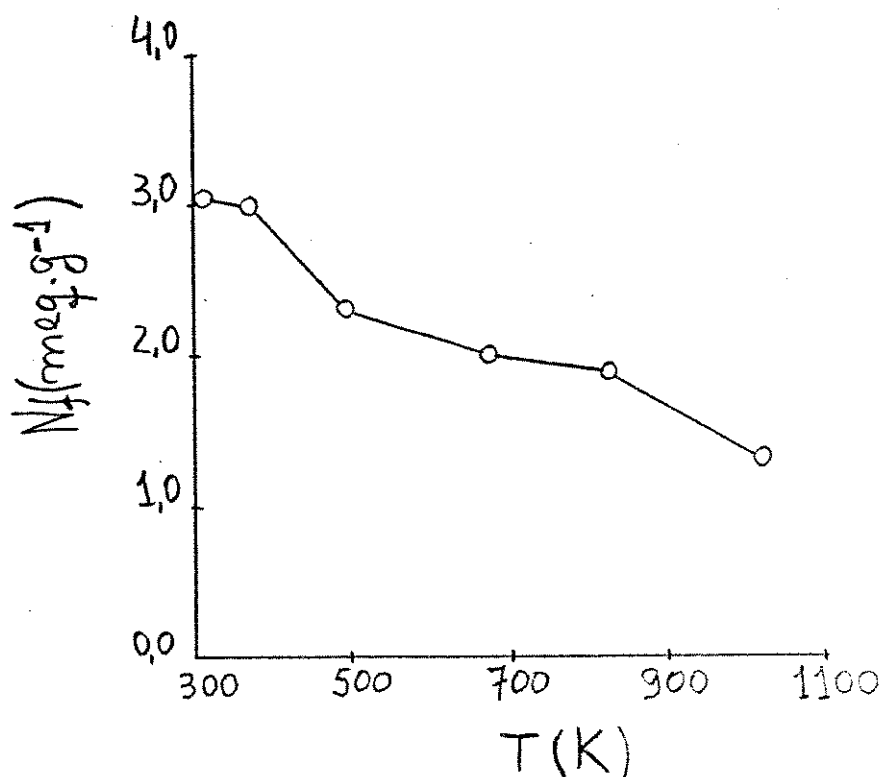


Figura 24 - Variação da capacidade de troca iônica do arsenofosfato de titânio, com o aquecimento à varias temperaturas.

4.4. Separações Catiônicas

Em colunas recheadas com os trocadores fosfato, arsenato e arsenofosfato de titânio, foram realizadas com êxito, separações quantitativas de cátions divalentes.

Inicialmente, com o trocador TAP, foi possível separar misturas binárias de cátions divalentes tais como, Zn e Pb, Cu e Pb, Ni e Pb, Cd e Pb e, Co e Pb. Cada um destes pares de cátions era retido no trocador após uma solução contendo uma mistura dos mesmos, ter sido percolada na coluna. Os cátions da primeira série de transição foram sempre eluídos com solução de HNO₃ 0,01 mol/dm³, enquanto que o Pb foi retirado com

solução de HNO_3 $1,0\text{mol/dm}^3$. Pelos resultados da tabela 21 e pela figura 25, que mostram o comportamento para o par catiônico Zn e Pb, pode ser observado que, embora a saída dos íons seja gradativa, no início da eluição a porcentagem de recuperação é bem maior. Neste caso, tanto o Zn quanto o Pb, com apenas 25% do volume de eluente gasto, é eluído aproximadamente 75% do cátion.

Tentativas foram feitas para separar misturas binárias dos íons mais leves, tais como, Zn e Cu e dos mais pesados Pb e Hg, através de uma maior variação nas concentrações das soluções de ácido nítrico e nas proporções de $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{HNO}_3$, contudo, não obtivemos resultados satisfatórios.

Depois de conhecer o comportamento deste sistema com o trocador arsenofosfato de titânio, foram realizadas separações em misturas contendo maior quantidade de cátions divalentes, assim como, Zn, Cu, Ni, Cd, Co, Pb e Hg. Neste caso, foram empregados todos os trocadores já citados.

As separações dos cátions metálicos com o trocador arsenofosfato de titânio, conforme pode ser notado através dos dados da tabela 22 e do gráfico da figura 26, indicam que o comportamento apresentado por este trocador, na mistura de vários cátions é semelhante ao que se observa em separações binárias. Da mesma maneira, os cátions divalentes Zn, Cu, Ni, Cd e Co são eluídos com solução HNO_3 $0,01\text{mol/dm}^3$, enquanto que Pb e Hg são eluídos conjuntamente com solução $1,0\text{mol/dm}^3$ deste mesmo ácido, sendo diferentes apenas os volumes gastos nas eluições.

No caso dos trocadores fosfato e arsenato de titânio, as separações desses cátions deram os resultados que podem ser avaliados através das tabelas 23 e 24 e das figuras 27 e 28.

Tabela 21 - Resultados da separação dos cátions Zn(II) e Pb(II) em coluna com TAP

Amostra	Eluente	Volume (Cm ³)	quantidade eluída (%)	
			Zn	Pb
1	*A	20	63,92	
2	"	"	22,85	
3	"	"	6,05	
4	"	"	2,97	
5	"	"	1,78	
6	"	"	1,19	
7	A	"	0,79	
8	"	"	0,45	
9	B	"		51,59
10	"	"		22,95
11	"	"		10,61
12	"	"		6,75
13	"	"		2,89
14	"	"		2,50
15	"	"		1,73
16	B	"		0,96

A = HNO₃ 0,01mol/dm³; B = HNO₃ 1,0mol/dm³

De modo semelhante ao arsenofosfato de titânio, os cátions da primeira série de transição são eluídos com solução de ácido nítrico 0,01mol/dm³, contudo, os cátions divalentes Pb e Hg só são eluídos com ácido nítrico 2,0mol/dm³ ou solução de NH₄NO₃ 1,0mol/dm³ + HNO₃ 0,1mol/dm³. Este fato, faz supor que tais cátions de Pb e Hg, sejam mais fortemente adsorvidos no trocador formado isoladamente só por um destes ânions, fosfato ou arsenato, do que naquele formado duplamente pelos

ânions citados.

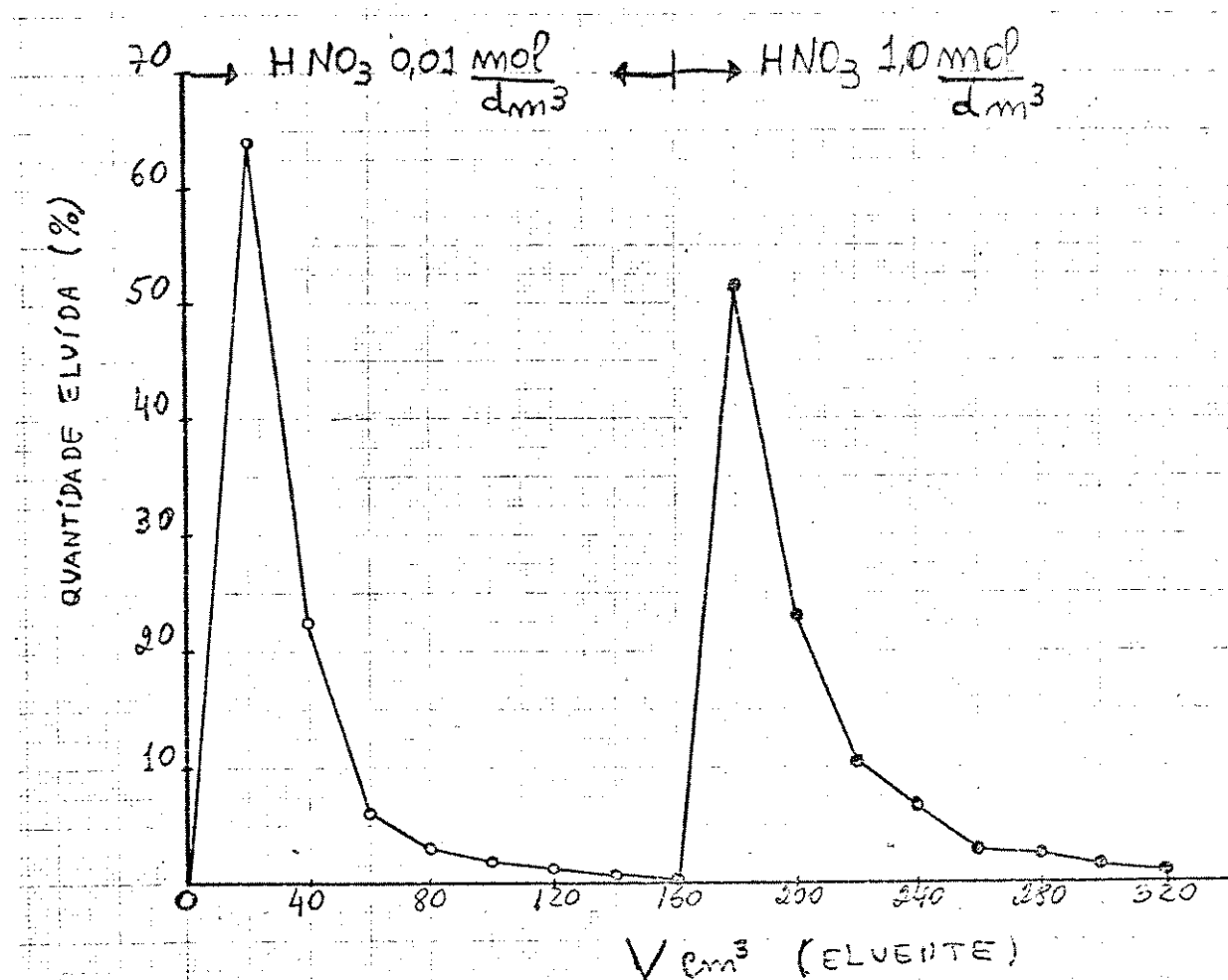


Figura 25 - Separações em coluna dos cátions divalentes (o) Zn e (●) Pb com arsenofosfato de titânio.

As separações que foram possibilitadas nestes materiais de troca iônica, era de fato esperada, isto porque, observando-se os valores dos coeficientes de distribuição oriundos da troca dos cátions já citados, nota-se que há concordância entre tais coeficientes com a ordem de separação. Os cátions da primeira série de transição possuem valores de K_d bem diferentes daqueles mais pesados Pb(II) e Hg(II), daí a fácil separação destes com aqueles mais leves. Os valores de K_d dos cá

Tabela 22 - Resultados da separação dos íons divalentes em coluna com arsenofosfato de titânio.

Câtion	Eluente	Volume (Cm ³)	Quantidade Eluída (%)
Zn	A	260	100
Cd	"	320	100
Cu	"	300	99,9
Co	"	240	100
Ni	"	240	100
Pb	B	200	99,6
Hg	"	170	100

Tabela 23 - Resultados da separação dos íons metálicos divalentes em coluna com arsenato de titânio.

Câtion	Eluente	Volume (Cm ³)	Quantidade Eluída (%)
Zn	A	200	100
Cd	"	300	100
Cu	"	300	100
Co	"	140	100
Ni	"	140	100
Pb	*C	160	100
Hg	C	220	100

*C = NH_4NO_3 1,0mol/dm³ + HNO_3 0,1mol/dm³

tions mais leves, conforme pode se verificar na tabela 16 , também diferem um pouco entre si, de onde esperava-se ter êxi to nas separações binárias entre os mesmos, o que não foi con seguido. Isto será tentado posteriormente usando outros tipos de eluentes.

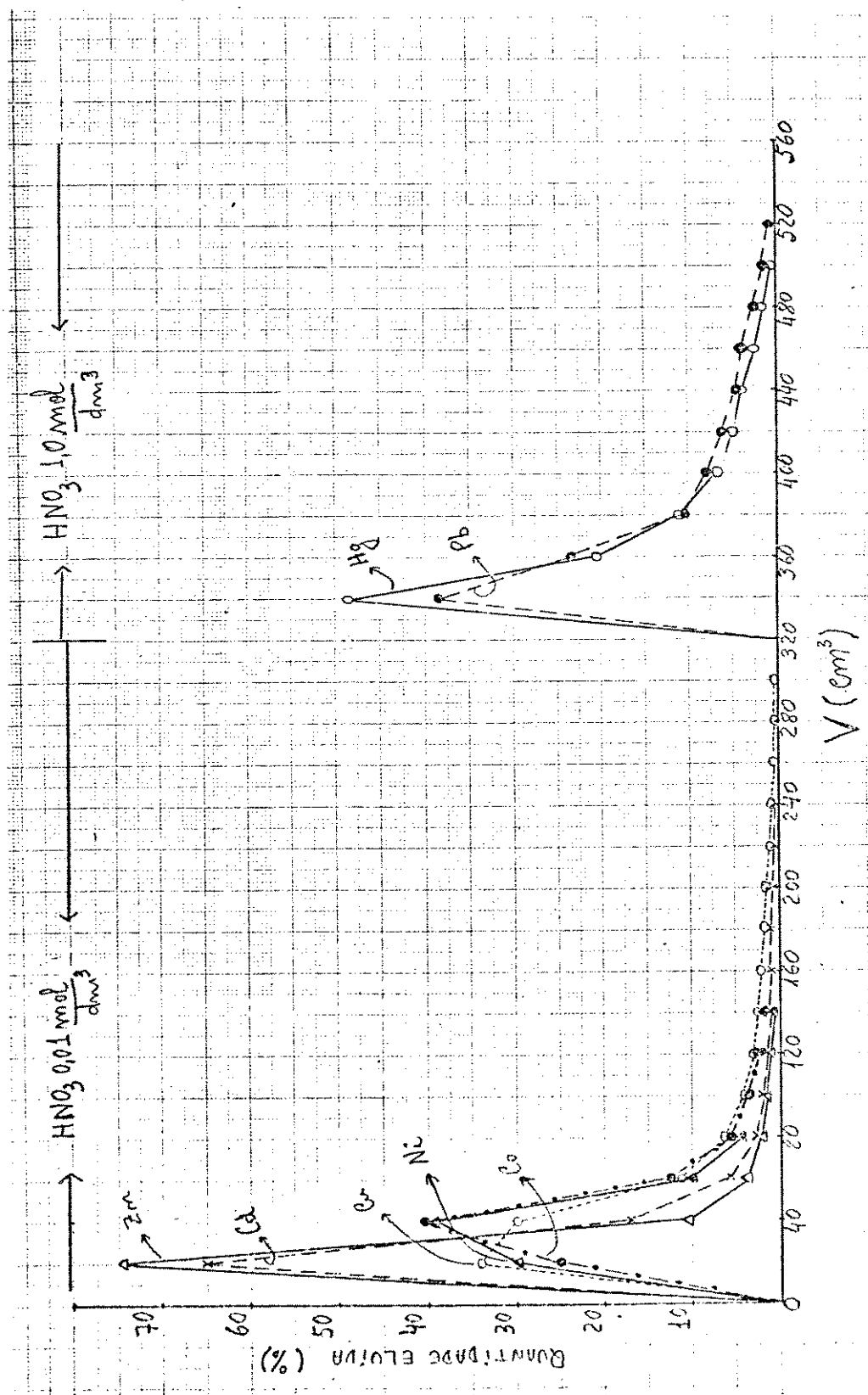


Figura 26 - Separação em coluna dos cátions divalentes Zn, Cd, Cu, Ni, Co, Pb e Hg com arsenofosfato de titânio.

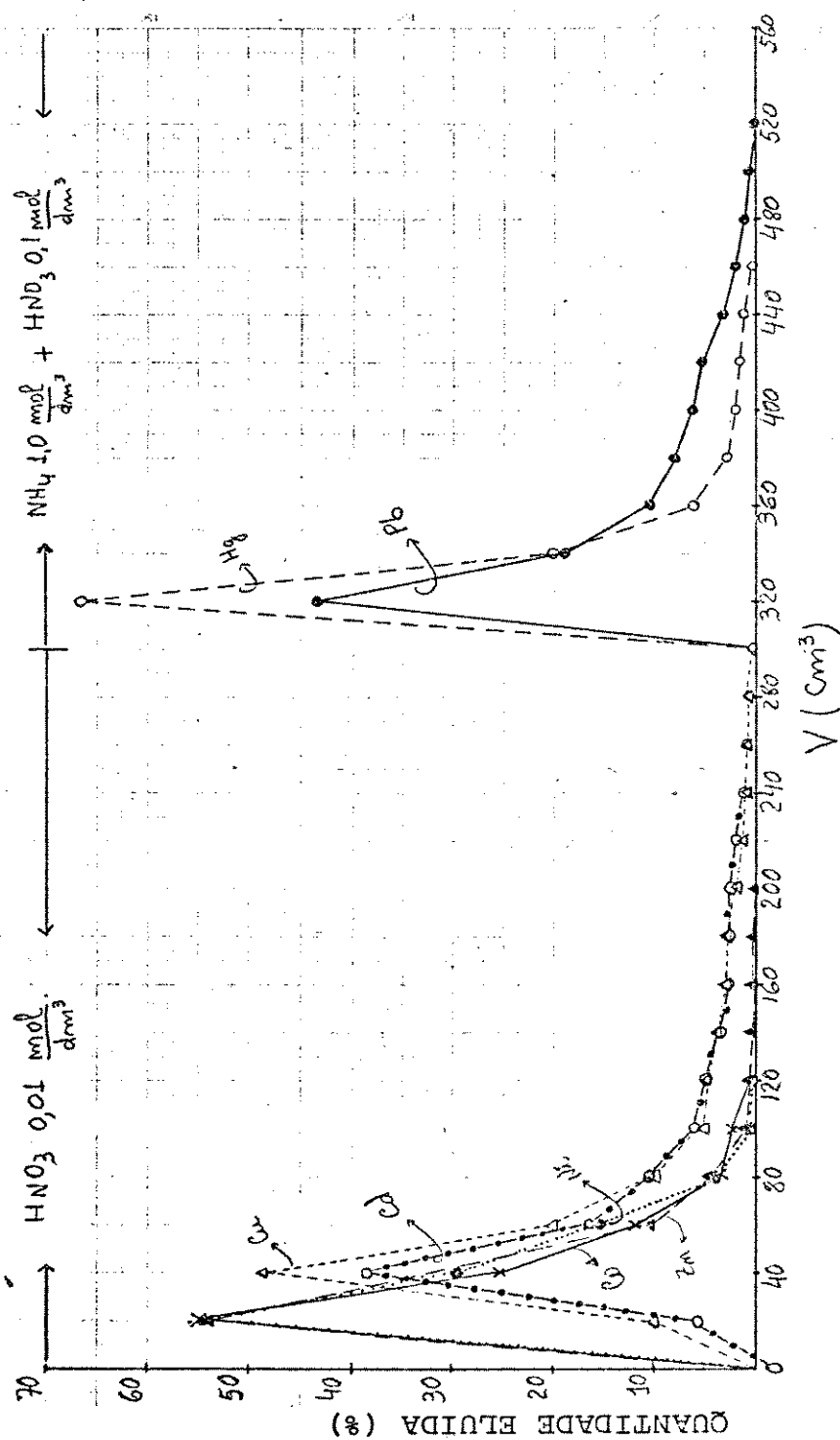


Figura 27 - Separação em coluna dos cátions divalentes Zn, Cd, Cu, Ni, Co, Pb e Hg com arsenato de titânio.

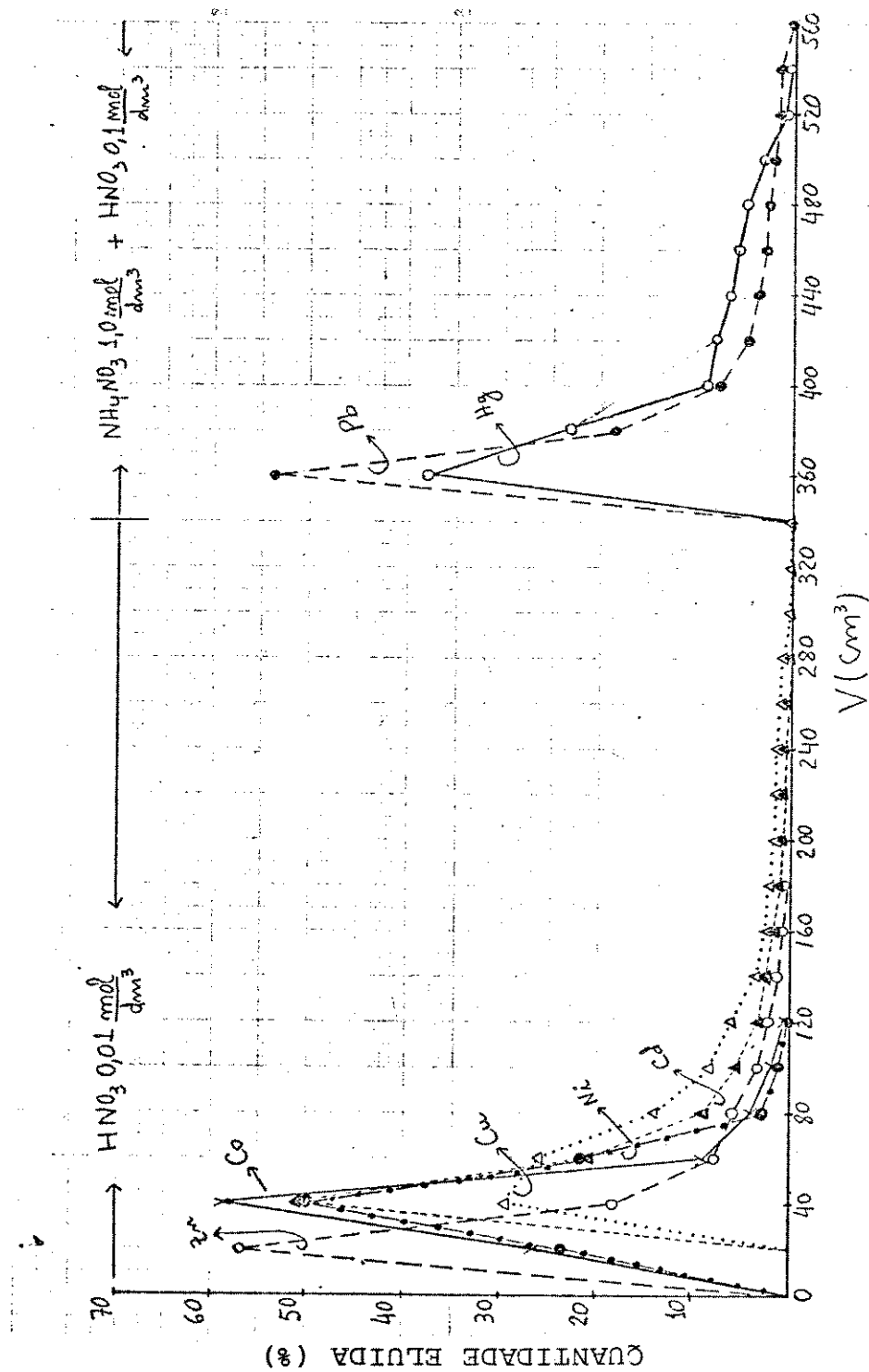


Figura 28 - Separação em coluna dos cátions divalentes Zn, Cd, Cu, Ni, Co, Pb e Hg com fosfato de titânio.

Comparando os resultados que nós obtivemos com o trocador arsenato de titânio, com aqueles existentes em publicação pela qual nos baseamos para sintetizar este trocador, verificamos que os dados referentes às separações catiônicas não são concordantes (70).

Em tal publicação, são apresentados resultados de separações binárias de Zn(II) e Pb(II) e, Cu(II) e Pb(II), os quais não nos parecem satisfatórios. Nesta, consta que os cátions divalentes Zn(II) e Cu(II) foram eluídos quantitativamente usando água como eluente, enquanto que, o Pb(II) foi eluído com NH_4NO_3 $1,0\text{mol/dm}^3$ + HNO_3 $0,1\text{mol/dm}^3$. Tentamos também a eluição destes cátions Zn(II) e Cu(II) no trocador que preparamos, com o citado eluente, porém não reproduzimos aqueles resultados. Este fato já era de se esperar, isto porque quando se comparam os valores dos coeficientes de distribuição encontrados no citado trabalho ($\text{Zn(II)} = 148,2\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$ e $\text{Cu(II)} = 583,0\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$), nota-se que estes são próximos daqueles que foram obtidos com o nosso trocador, tabela 16, os quais indicam que a eluição dos citados cátions simplesmente com água, não é favorecida.

4.5. Termoquímica da Intercalação de Aminas no α - TP

Nas reações de intercalação das aminas no fosfato de titânio cristalino (α - TP), obtivemos resultados que nos parecem ser bastantes interessantes, mesmo porque, os dados existentes na literatura sobre tais reações são escassos(18), principalmente com as aminas aqui estudadas, onde não encontramos referências. As publicações sobre estes tipos de materiais cristalinos, referem-se na quase totalidade ao α - fosfato de zircônio (1, 18, 50).

Tabela 24 - Resultados da separação dos íons divalentes em co
luna com fosfato de titânio

Câtion	Eluente	Volume (Cm ³)	Quantidade Eluída (%)
Zn	A	260	100
Cd	"	340	100
Cu	"	340	99,9
Co	"	120	100
Ni	"	120	100
Pb	C	220	100
Hg	"	220	100

Os processos de intercalação de aminas nos trocadores cristalinos, geralmente são realizados deixando o trocador imerso numa solução aquosa diluída da base, isto se tratando de aminas primárias, por um longo período de tempo(102).

Neste trabalho, conforme já comentado no capítulo 2,acompanhamos com sucesso, via calorimetria, intercalações de aminas primárias com até quatro carbonos, usando neste caso, soluções diluídas destas bases em água e 1,2 dicloroetano. Com a butilamina usamos também, o solvente cicloexano.

Os dados da literatura indicam que via de regra, a intercalação é melhorada quando se usa uma mistura de água e etanol, muito embora também encontre-se intercalações em água pura(18, 103). Desta maneira, também procuramos fazer este estudo neste solvente puro, mesmo sabendo das suas propriedades em interagir, tanto com o suporte, quanto com o soluto. Por outro lado, o solvente aprótico DCE é utilizado como meio de reação, pois é considerado como tendo desprezível poder interativo, sendo inclusive de grande utilidade como solvente na

escala de interação ácido-base(104). Daí, a intenção de se comparar os resultados obtidos com ambos solventes. Para suportar o comportamento interativo do DCE, escolhemos o cicloexano, tido como solvente inerte, o que demonstrou que neste caso, ambos solventes apróticos apresentam comportamentos perfeitamente similares.

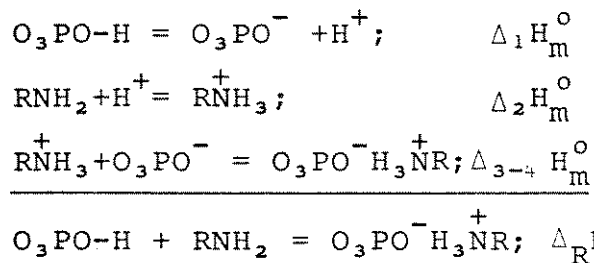
No calorímetro, os efeitos térmicos provenientes das interações possibilitaram determinar os valores entálpicos, cujos resultados estão listados na tabela 25.

Tabela 25 - Resultados calorimétricos (kJmol^{-1}) das reações entre as aminas com α - TP

Amina	H ₂ O	DCE	CE
metilamina	$-49,99 \pm 0,21$	$-55,74 \pm 0,06$	-
etilamina	$-47,83 \pm 0,27$	$-58,14 \pm 0,41$	-
propilamina	$-44,79 \pm 0,11$	$-60,10 \pm 0,14$	-
butilamina	$-42,50 \pm 0,15$	$-63,35 \pm 0,11$	$-63,86 \pm 0,44$

Nos resultados desta tabela, nota-se que há uma dependência entre as entalpias das reações com o número de carbonos da amina e com o tipo de solvente usado. Em solução aquosa, observa-se que os valores entálpicos decrescem exotermicamente com o aumento da cadeia carbônica, enquanto que, em 1,2 dicloroetano estas entalpias crescem, também exotermicamente, com o aumento do número de carbonos. Reações feitas com butilamina em cicloexano, apresentaram resultados calorimétricos que se equivalem aqueles obtidos em DCE, o que nos leva a crer que em solventes apróticos, conduzem aos mesmos valores de entalpia.

Na tentativa de explicar tais resultados, estamos propondo para as interações destas bases orgânicas com o trocador α - TP, o esquema de reações como discrimina-se a seguir:



De acordo com este ciclo termoquímico, propõe-se como tendo inicialmente ocorrido a quebra de ligação PO-H do trocador, que é representado por $\Delta_1\text{H}_m^0$, o qual é atribuído o valor de 15 kJmol^{-1} (46). Este processo é seguido de protonação da amina (46), cuja entalpia $\Delta_2\text{H}_m^0$ é um valor encontrado através da reação ácido-base (105). Os valores de $\Delta_2\text{H}_m^0$ se encontram na tabela 26, onde se observa uma correlação entre estes e os valores de pkb, os quais mostram ser dependentes da amina. Nota-se que uma vez a base estando protonada, intercala entre as lamelas, o que leva a um afastamento das mesmas. Esta intercalação é descrita como $\Delta_{3-4}\text{H}_m^0$, onde os índices 3 e 4 referem-se à água e 1,2 dicloroetano, respectivamente. Esta proposta de intercalação é suportada por outros dados, que defendem a inicial protonação da base para uma posterior entrada no espaço lamelar (18). O valor de $\Delta_{\text{R}}\text{H}_m^0$ foi obtido experimentalmente através da quebra de ampolas. Assim sendo, a partir deste ciclo chega-se à expressão: $\Delta_{\text{R}}\text{H}_m^0 = \Delta_1\text{H}_m^0 + \Delta_2\text{H}_m^0 + \Delta_{3-4}\text{H}_m^0$. Os resultados são também listados na tabela 26.

Os valores de $\Delta_3\text{H}_m^0$ e $\Delta_4\text{H}_m^0$ calculados a partir do ciclo termoquímico, devem refletir a intercalação da amina na lamela. Deste ciclo, observa-se que os valores de $\Delta_{3-4}\text{H}_m^0$ são os

responsáveis pela variação dos valores de $\Delta_R H_m^0$. Nota-se que $\Delta_3 H_m^0$ decresce com o aumento da cadeia da amina enquanto que com $\Delta_4 H_m^0$ ocorre justamente o oposto. Este comportamento parece estar diretamente ligado aos efeitos do solvente com as bases e o suporte. Quando a amina está em solução aquosa ocorre a formação de pontes de hidrogênio entre os grupos N-H e as moléculas de água, isto resultando em forte solvatação deste grupo nitrogenado, o que dificulta a sua interação com os sítios de troca. Além disso, como é sugerido em algumas referências da literatura, aminas primárias são intercaladas nestes materiais em camadas duplas conforme é mostrado na figura 3 no capítulo 1. Esta conformação lamelar, supõe-se ser diretamente dependente da mobilidade das moléculas da base no solvente. Em solução aquosa, à medida que aumenta a cadeia carbônica, esta mobilidade diminui, isto se refletindo em dificuldades para a amina assumir tal conformação. Em solventes apróticos, não há favorecimento de pontes de hidrogênio, o que facilita a interação da amina com os sítios de troca da matriz. Além disso, a cadeia carbônica da amina possui uma maior facilidade de se ajustar em tais solventes. No nosso caso, tudo indica que este efeito aumenta paralelamente com o tamanho da cadeia, resultando assim, num processo de intercalação mais favorável.

Os valores de $\Delta_n H_m^0$ (n = nº de carbonos da amina) foram calculados considerando-se as extrapolações dos comportamentos lineares obtidos no gráfico $\Delta_R H_m^0$ versus número de carbono da amina figura 29. Este valor corresponde à entalpia para a reação de uma base nitrogenada sem carbono. Neste caso deveria corresponder a amônia, que daria conforme calculado por este gráfico, o valor $-52,25 \text{ kJ mol}^{-1}$. Entretanto, a

Tabela 26 - Resultados calorimétricos (kJmol^{-1}), encontrados através do ciclo termoquímico para as diferentes aminas.

Amina	pkb	$\Delta_2 H_m^O$	$\overset{H_2O}{\Delta_3 H_m^O}$	$\Delta n H_m^O$	$\Delta_4 H_m^O$	$\overset{DCE}{\Delta n H_m^O}$
metilamina	3,36	-55,6	-9,4	2,3	-15,1	-3,5
etilamina	3,37	-57,3	-5,5	4,4	-15,8	-5,9
propilamina	3,46	-57,7	-2,1	7,5	-17,4	-7,9
butilamina	3,38	-58,6	+1,1	9,8	-19,8	-9,8

interação da amônia com o sólido cristalino em solução aquosa, feita nas mesmas condições das outras bases, não apresenta bons resultados, intercalando apenas $\sim 0,70$ meq/g, dando experimentalmente uma entalpia de reação bem aquém do esperado, ou seja, $-28,04 \pm 0,88 \text{ kJmol}^{-1}$. Para o cálculo do valor de $\Delta_n H_m^O$, usou-se a seguinte expressão: $\Delta_n H_m^O = \Delta_R H_m^O - (-52,25 \text{ kJmol}^{-1})$. A partir dos valores de $\Delta_n H_m^O$, calculou-se para ambos os solventes as entalpias de interação por carbono, pelas quais, supõe-se que seria possível prever o valor de entalpia da interação e da intercalação de uma amina primária, com maior número de carbonos na cadeia, sem a necessidade de fazer o experimento. Os valores de entalpia de interação por grupos de CH_2 da cadeia de amina são $+2,55$ e $-2,48 \text{ kJmol}^{-1}$ em água e DCE, respectivamente. De acordo com a figura 29, foi possível fazer correlações entre as entalpias de reações e os grupos CH_2 da amina, ou seja, $\Delta_R H_m^O = f(n)$, onde n é o número de CH_2 e r é o coeficiente de correlação. Assim, as seguintes correlações são propostas:

$$\Delta_R H_m^O = 2,55n - 52,66$$

$$r = 0,9979 \text{ (H}_2\text{O)}$$

$$\Delta_R H_m^0 = -2,48n - 53,14$$

$$r = 0,9947 \quad (\text{DCE})$$

Por outro lado, considerando também as extrapolações dos comportamentos lineares, obtidos no gráfico $\Delta_R H_m^0$ versus distância interlamelar, figura 30, tornou-se possível correlacionar os valores das entalpias das reações com as distâncias interlamelares, ou seja, $\Delta_R H_m^0 = f(d)$. As correlações propostas são as seguintes:

$$\Delta_R H_m^0 = 0,1302d - 66,78$$

$$r = 0,9992 \quad (\text{H}_2\text{O})$$

$$\Delta_R H_m^0 = -0,1223d - 39,99$$

$$r = 0,9977 \quad (\text{DCE})$$

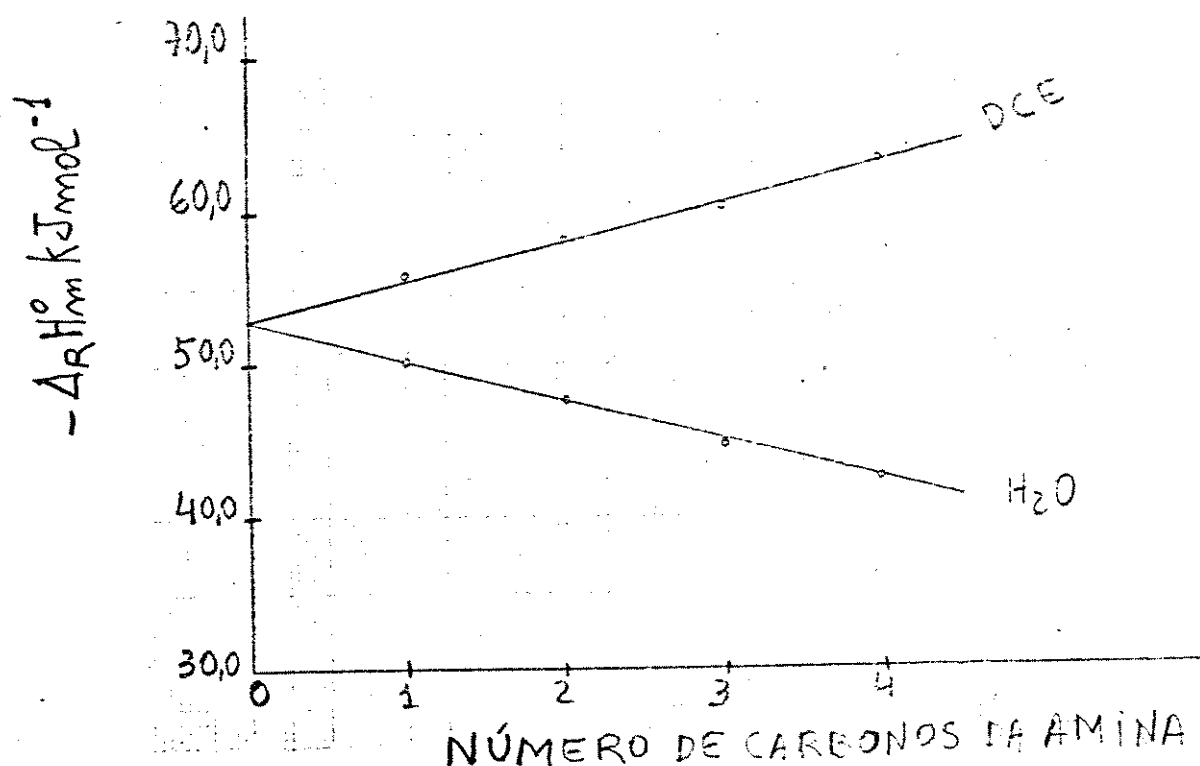


Figura 29 - Correlação entre entalpias de reação e o número de carbonos da amina com α - TP.

Da mesma maneira, foi observado que as entalpias das intercalações das aminas no trocador, $\Delta_i H_m^0$, também são relacionadas com o número de CH_2 da cadeia. Daí, colocando $\Delta_i H_m^0 = f(n)$,

chegamos as seguintes correlações:

$$\Delta_i H_m^O = 3,49n - 12,70 \quad r = 0,9990 \quad (H_2O)$$

$$\Delta_i H_m^O = -1,57n - 13,10 \quad r = 0,9719 \quad (DCE)$$

As aminas ao serem intercaladas nas lamelas do α - TP, a exemplo do que ocorre com outra espécie qualquer, provocam um alargamento adicional no espaçamento interlamelar. Esta variação de distância depende, entre outros fatores, da quantidade e do tamanho da espécie hospedada (1,18,102). Estes espaçamentos são determinados através do difratograma de raio-X do pó do sólido cristalino. Nas figuras 31 e 32 são exemplificadas intercalações da n-butilamina em 1,2 dicloroetano. As tabelas 27 e 28, apresentam resultados de intercalações das aminas em diferentes condições de reação.

Observando os resultados da tabela 27, que refletem as variações de espaçamentos lamelares com a intercalação da butilamina, nota-se que tais variações realmente são dependentes das quantidades de bases intercaladas. Tanto em solução aquosa quanto em DCE, verifica-se que à medida que aumenta o teor de butilamina no trocador, maior a distância entre as lamelas. É oportuno salientar que tais valores de distâncias foram calculados a partir de espectro de raio-X, tomando por base o valor do ângulo 2θ do primeiro pico do espectro(002), usando para tais cálculos a equação de Bragg, como já comentado na seção 4.1. Conforme pode ser verificado nas figuras 31 e 32, o pico (002) no sólido cristalino não intercalado aparece num valor de $2\theta = 11,75rd$, refletindo assim uma distância de 76pm. Com a intercalação gradativa de base, este pico vai se desdo

brando em outros, com valores de 2θ e intensidades diferentes.

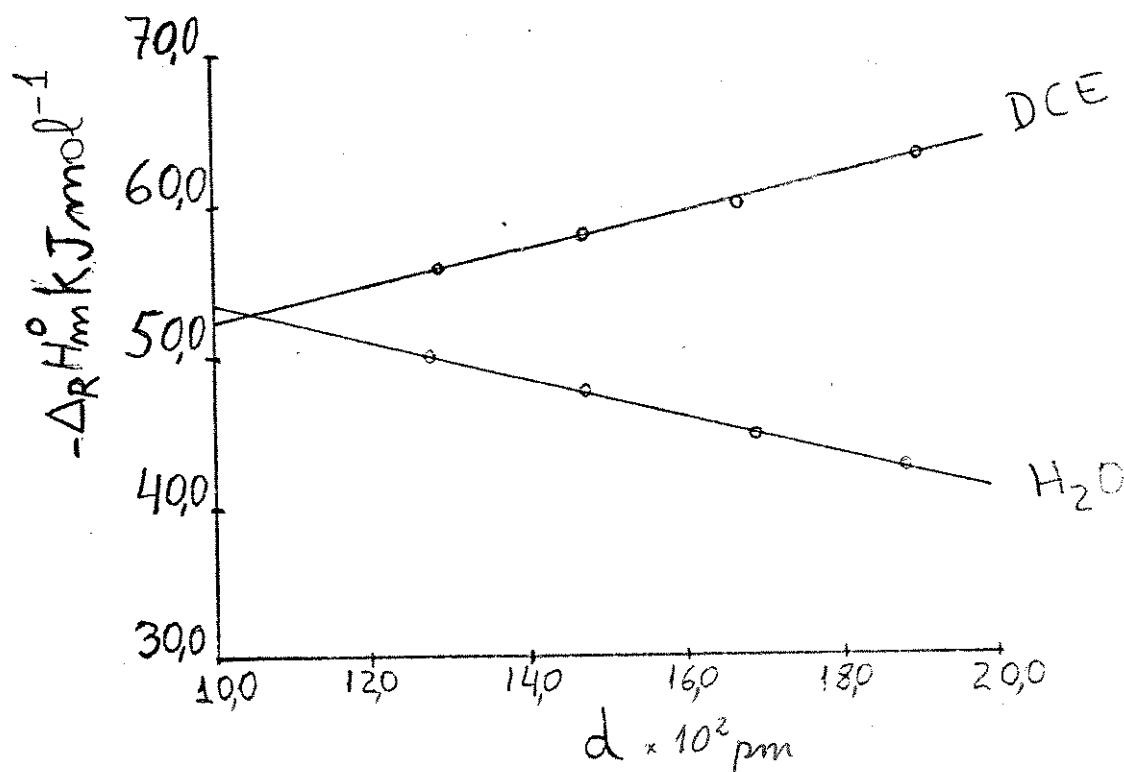


Figura 30 - Correlação entre entalpias de reação da amina e a distância interlamelar do α -TP.

Tabela 27 - Resultados obtidos na intercalação de n-butilamina no α -TP em H₂O, DCE e CE.

Solvente	Tempo de Contato(h)	Quantidade Adicionada meq/g	Quantidade Intercalada meq/g	Distância Interlamelar (pm)
CE	01	3,20	3,20	1720
CE	24	2,95	2,95	1720
H ₂ O	06	4,60	4,60	1770
H ₂ O	06	6,80	6,80	1860
DCE	06	2,10	2,10	1700
DCE	06	5,80	5,80	1860
DCE	06	7,56	7,56	1900

Ao atingir o limite de saturação do trocador, apenas este pico principal permanece, porém numa posição com um menor valor de 2θ . Dos dados da tabela 28 verifica-se que efetivamente as variações nos espaçamentos das lamelas crescem sistematicamente com o aumento da cadeia carbônica da amina. Por outro lado, os valores obtidos no máximo de saturação são similares aqueles

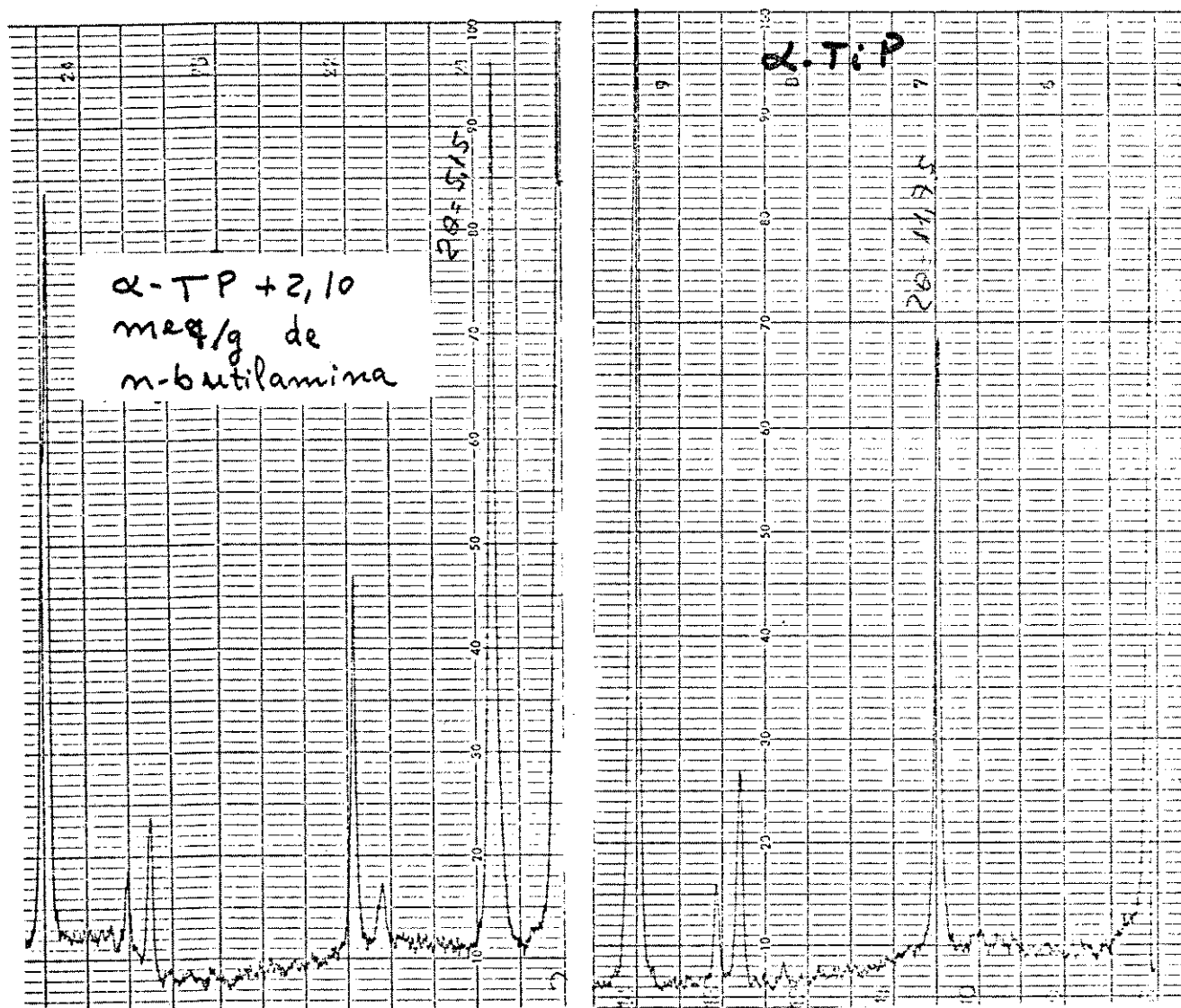


Figura 31 - Difrátogramas de raio-X de α -TP intercalado com n-butilamina em DCE: a) α -TP e b) 2,10 meq/g.

existentes na literatura, para o caso destas amins no α -fosfato de zircônio (18).

Observa-se ainda na tabela 27, que as reações de intercalações foram feitas variando-se o tempo de contato destas amins com a matriz de troca. Este procedimento teve a finalidade de

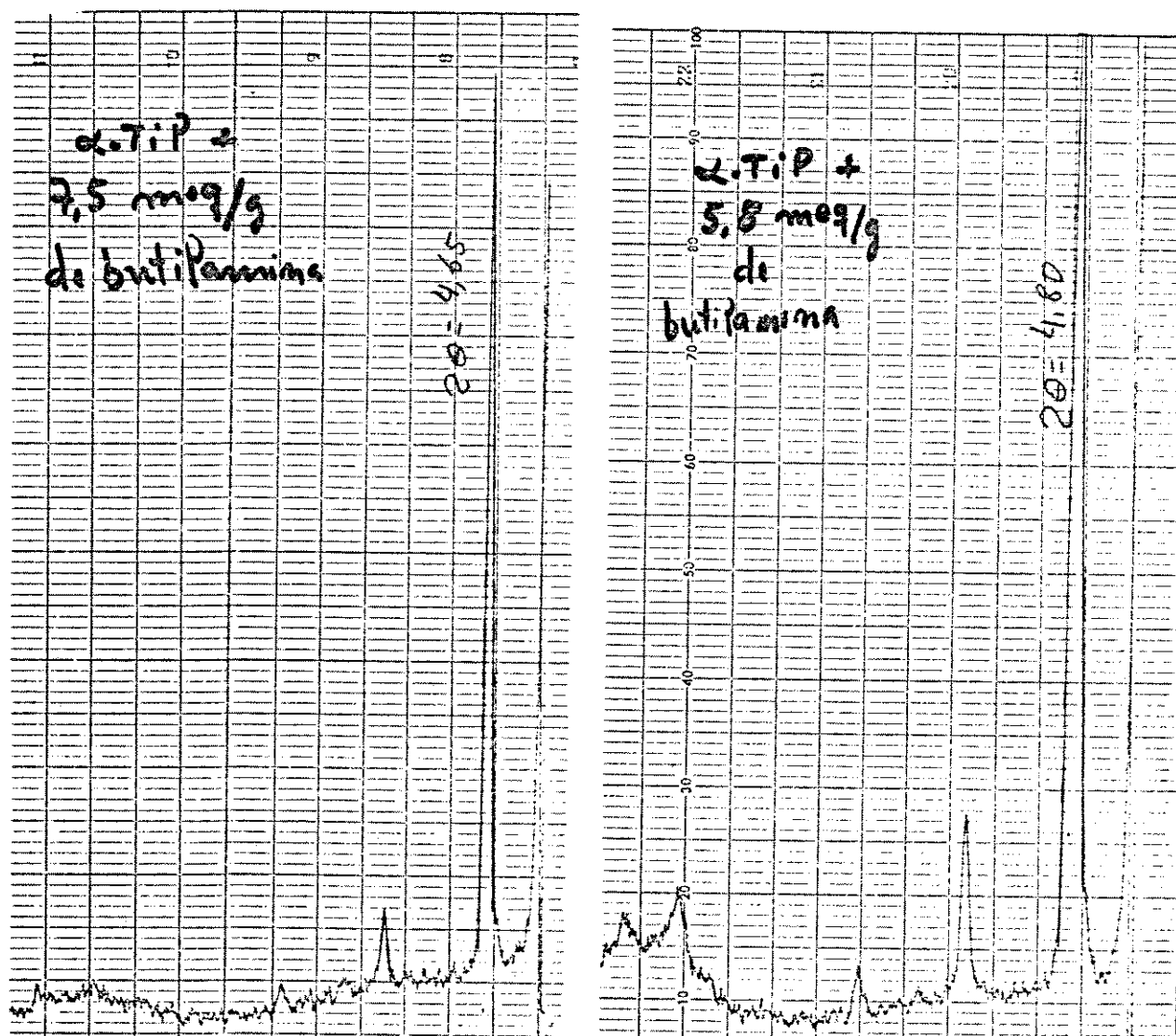


Figura 32 - Difratoograma de raio-X de α -TP intercalado com n-butilamina em DCE: a) 5,8 e b) 7,5 meq/g.

servir como suporte para as reações feitas no calorímetro, nas quais usava-se pequenas quantidades de sólido, por isso não sendo possível nestes casos, fazer os difratogramas de raio-X. Entretanto, como as análises potenciométricas feitas nas soluções sobrenadantes das reações calorimétricas apresentaram resultados que são concordantes com aqueles obtidos nas sobrenadantes das reações de intercalações, e como o raio-X destas reações mostraram que as intercalações foram efetivas, concluiu-se que também houve intercalação na calorimetria. Além disso, as curvas termogravimétricas feitas com o sólido intercalado no limite de saturação de troca, as quais serão discutidas a seguir, ajudam a assegurar a viabilidade destas reações.

As reações foram efetuadas em intervalos de tempo que variavam de 01 até 24 horas, mantendo-se constantes as condições de agitação e temperatura que ficou em 298K.

Os processos de intercalação realizados com as aminas diluídas em solventes apróticos, demonstraram ser mais eficientes do que aquelas feitas com as mesmas em solução aquosa. Os resultados calorimétricos já asseguram esta afirmação. Além disso, nota-se que quando as reações são feitas em DCE e CE, o sólido não apresenta qualquer mudança aparente na sua forma física, que poderia ser causada por possíveis reações de hidrólise, como geralmente acontece em solução aquosa. Esta estabilidade apresentada pelo trocador nos solventes apróticos, se reflete na facilidade da separação do sólido da fase líquida por processos comuns, tais como decantação e filtração, o mesmo não acontecendo quando a reação é feita com a amina em solução aquosa.

Tabela 28 - Resultados de distâncias interlamelares do α - TP intercalado com aminas em DCE no máximo de saturação, durante o contato de 6h.

Amina	Distância Interlamelar (pm)
metilamina	1290
etilamina	1470
propilamina	1670
butilamina	1900

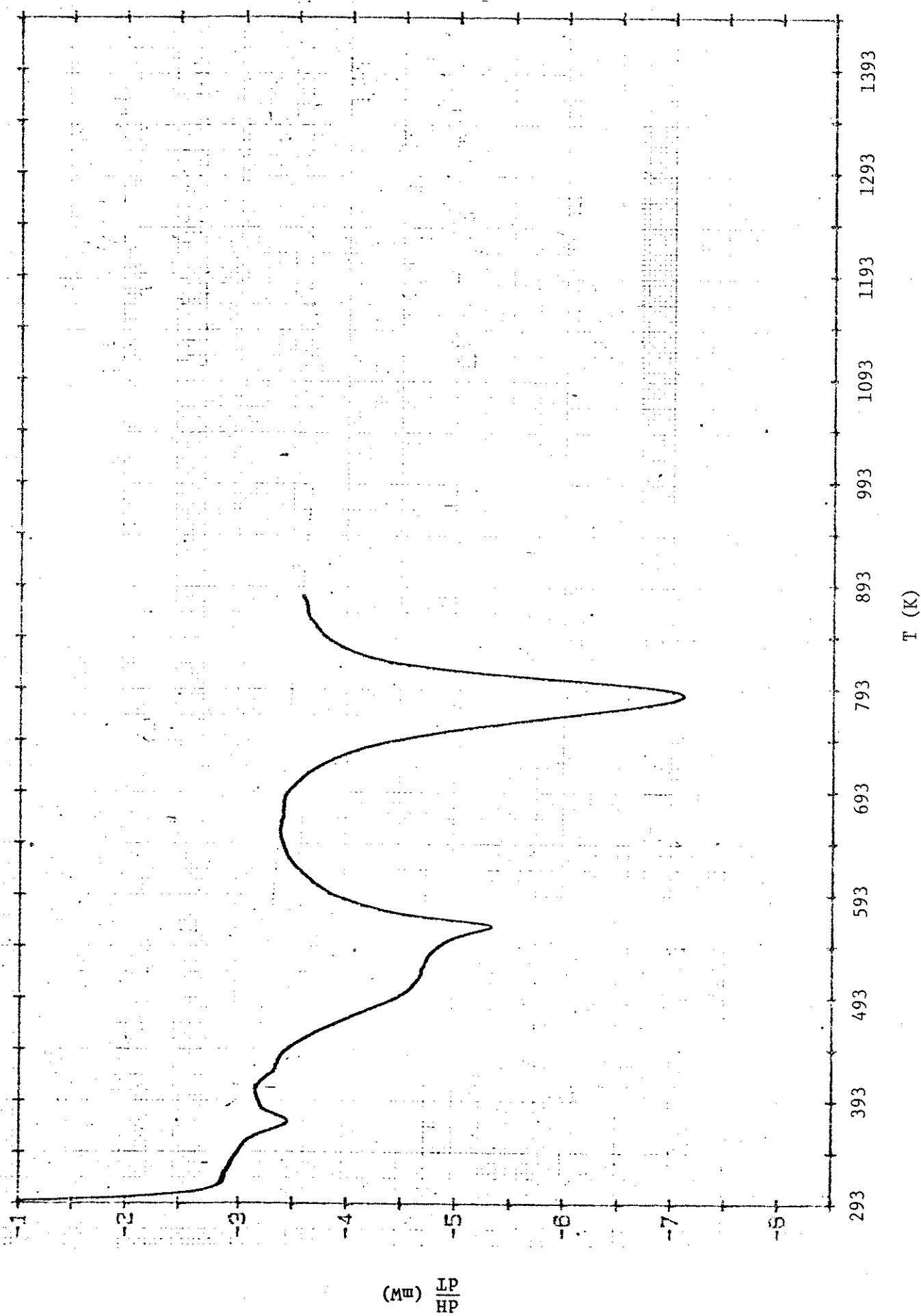
4.6. Comportamento Térmico do α - TP e dos Compostos de Aminas Intercaladas.

O composto α - TP cuja caracterização já comentada na seção 4.1, possibilitou a proposição de sua fórmula química $\text{TiO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Através da calorimetria diferencial exploratória (DSC) deste composto, foi também possível acompanhar a perda de água e as consequentes mudanças que ocorrem na estrutura durante o processo de aquecimento. Analisando a curva de DSC, figura 33, verifica-se a presença de dois picos endotérmicos numa faixa de temperatura de 340 a 620K. O primeiro pico com um máximo em 370K, corresponde a uma transição da fase α - TP para ξ - TP que ocorre provavelmente devido aos movimentos da água zeolítica dentro do retículo. O aparecimento deste pico causou-nos dúvida que poderia ser proveniente de água da superfície do suporte. Para eliminar esta dúvida, a amostra foi seca novamente em torno de 353K durante 30h. A nova curva de DSC reproduziu o mesmo pico.

O segundo pico inicia-se numa temperatura de $\sim 410\text{K}$, tendo um máximo à 560K. Este pico apresenta um ombro em 510K o que o torna largo. Isto é causado pela ocorrência simultânea de dois fenômenos, ou seja, a conversão da fase zeta para η -TP e a saída de 1 mol de água de hidratação. Quanto maior for a dificuldade de saída da molécula de água, maior é a largura do pico. Um terceiro pico também endotérmico começando em 690K é atribuído à saída do segundo mol de água, proveniente da condensação dos grupos monohidrogenofosfatos que se convertem ao pirofosfato. O máximo deste pico ocorre em 785K (27, 106, 107).

Tendo-se as áreas destes picos é possível fazer determinações quantitativas correspondentes aos mesmos. Da área do pri

Figura 33 - Curvas de DSC do trocador α - TP

meio pico foi calculada a entalpia da mudança de fase alfa para a zeta, cujo valor encontrado foi $\Delta H = 1,24 \text{ kJmol}^{-1}$.

As curvas termogravimétricas dos compostos oriundos das interações das aminas com α - TP foram realizadas como uma técnica complementar para apoiar as análises potenciométricas e de raio-X. Assim, todas as amostras submetidas a este procedimento, apresentaram resultados quantitativos, que são concordes com aqueles obtidos através de potenciometria. A partir das curvas de TGA, é possível calcular as quantidades de bases intercaladas nas lamelas do sólido cristalino e, com base em tais resultados, propor a fórmula química de cada composto resultante, mesmo porque já se conhecem as proporções dos demais elementos químicos presentes. Pelas curvas de DSC, é possível fazer um estudo comparativo entre os comportamentos apresentados pela matriz de origem e o composto intercalado, quando submetidos ao processo de aquecimento.

Analisando as curvas de TGA, figuras 34 e 35, podemos notar que para todas as aminas intercaladas a perda de massa se completa numa temperatura de $\sim 890\text{K}$. Esta refere-se numa primeira etapa, à saída de água de hidratação, que no caso da propilamina e butilamina é totalmente perdida em torno de 370 e 390K, respectivamente. Em seguida ocorre a saída da amina e a posterior água de condensação proveniente dos grupos P-O-H. As curvas referentes a metilamina e etilamina não possibilitam observar separadamente a perda de água de hidratação, isto porque estas apresentam um decaimento contínuo, que segue até chegar ao pirofosfato.

As fórmulas químicas destes compostos de aminas foram propostos com base nas quantidades intercaladas. Nestes cálculos, a quantidade de amina era conhecida através da percentagem de

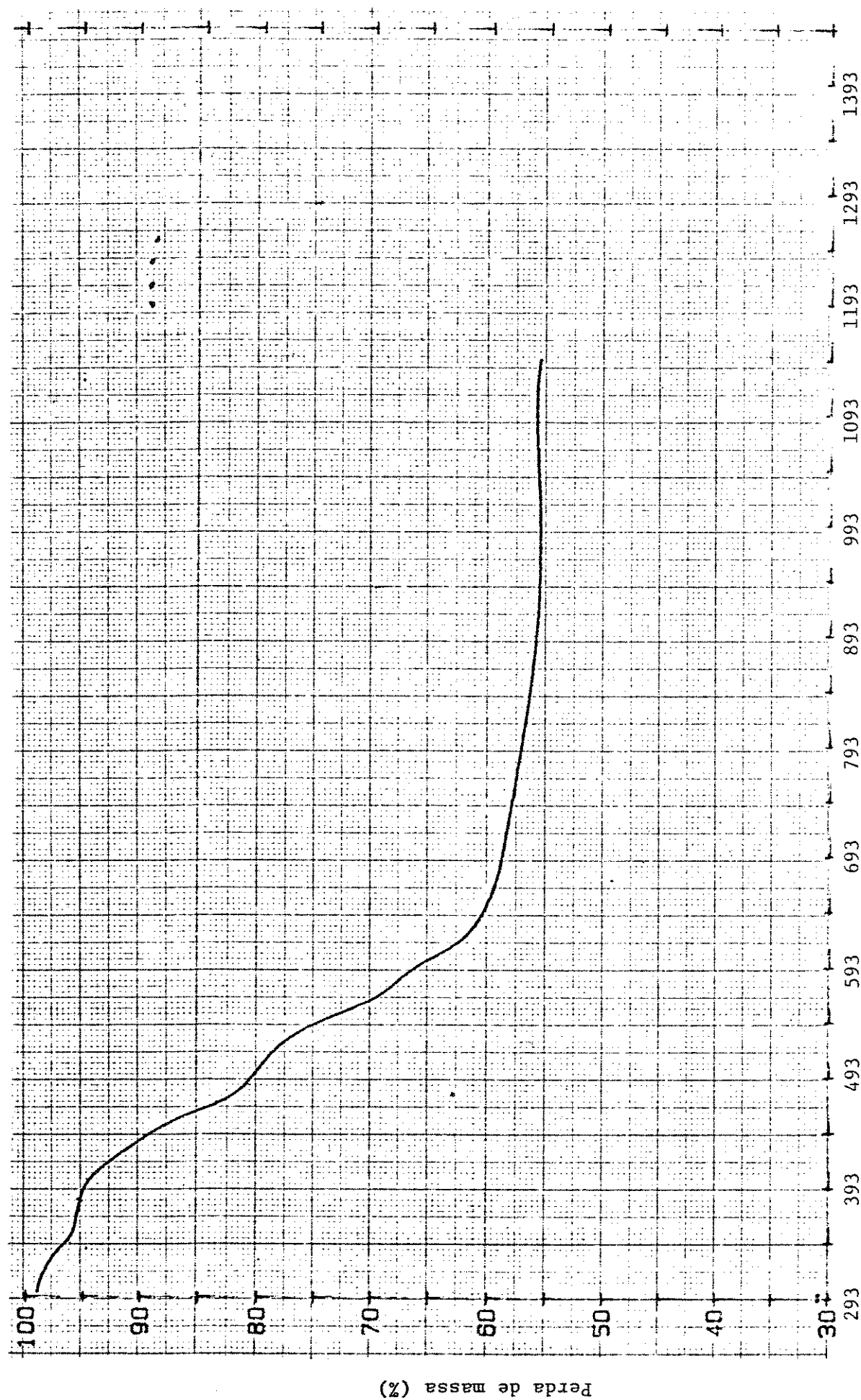


Figura 34 - Curva de TGA do trocador α - TP intercalado com n-butilamina em DCE no máximo de saturação.

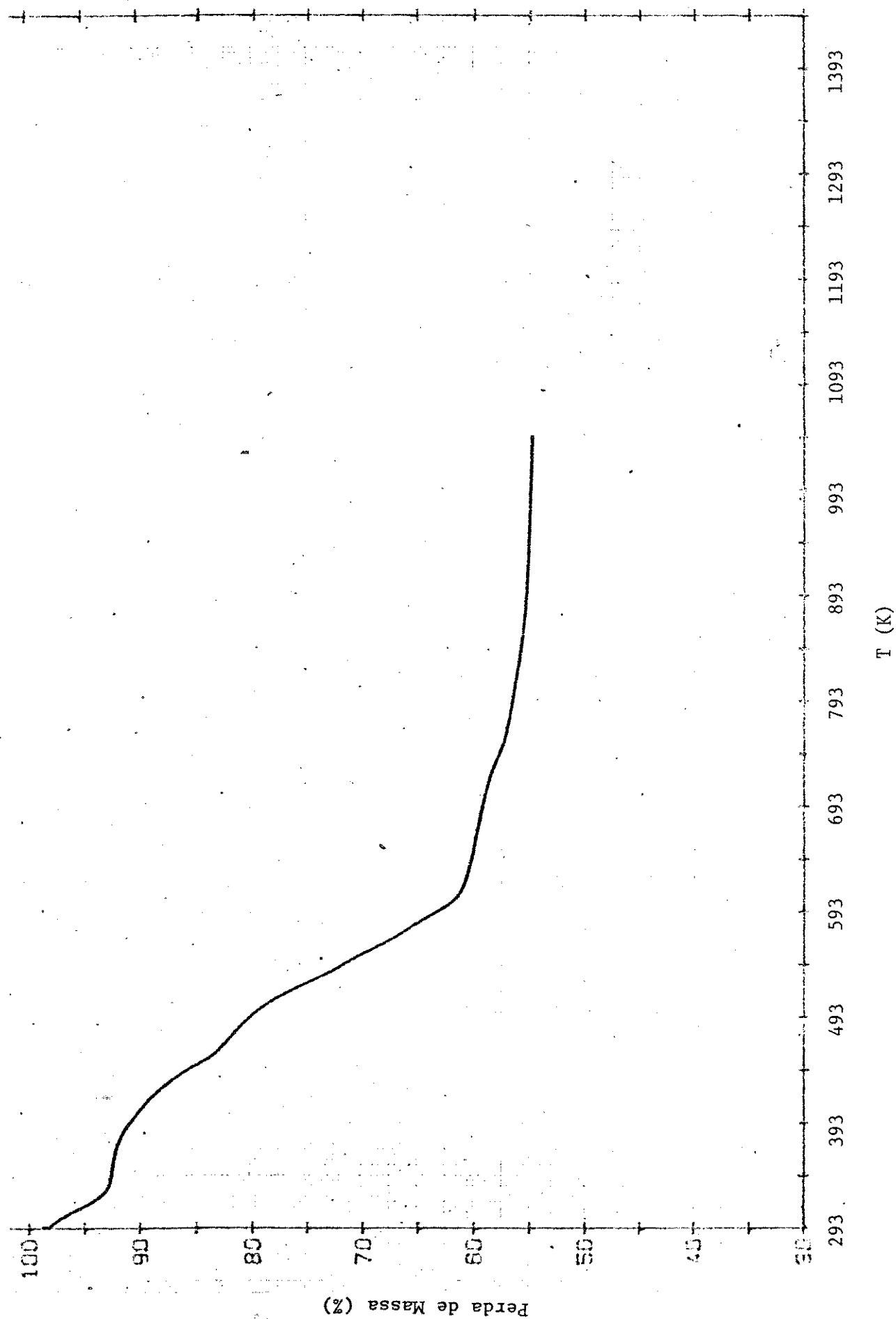


Figura 35 - Curva de TGA do α - TP intercalado com propilamina em DCE no máximo de saturação.

massa perdida, de onde subtrai-se a perda correspondente à água de hidratação e de condensação.

Embora tenham sido realizadas termogravimetrias com um número mais elevado de amostras, os resultados que serão apresentados na tabela 29, referem-se aos compostos obtidos nas reações cujas análises potenciométricas das soluções sobrenadantes indicavam um máximo de saturação. Com butilamina são apresentados resultados intermediários, onde o máximo de troca não foi atingido. Em todos estes casos apresentados, o solvente utilizado nas reações foi o 1,2 dicloroetano.

Analisando os dados da tabela 29 verificamos que em quase todos os casos, as proporções das aminas intercaladas são comparáveis com os resultados das análises potenciométricas, exceto com a etilamina, que apresentou um valor bem aquém do esperado. Esta diferença encontrada pode ter sido causada pelo aquecimento a que o composto foi submetido, antes de se realizar a termogravimetria. Com exceção do composto de metilamina, que foi seco à temperatura ambiente, os demais foram submetidos a secagem a temperatura de 330K. Entretanto conforme pode ser verificado nas figuras 36 e 37, o complexo de etilamina já apresenta nesta faixa de temperatura, uma acentuada perda de massa, que pode ser atribuída à saída conjunta de água de hidratação e de amina. Daí, pode-se concluir que tal diferença é devido à perda da etilamina que ocorre durante a secagem nas condições expostas. Nos demais compostos, as diferenças entre os resultados termogravimétricos e potenciométricos são pequenas. Como se observa os resultados potenciométricos para o máximo de saturação, se aproxima do valor esperado 7,75 meq/g. Os resultados dos ensaios termogravimétricos mostram um afastamento maior, que está relacionado com o próprio

Tabela 29 - Resultados termogravimétricos (TGA) dos compostos de α -TP com aminas.

Amina	Perda de	Quantidade Intercalada	Fórmula Química via TGA
	Massa (%)	Potenciométrica	TGA
metilamina	31,0	7,70	$\text{Ti}(\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PO}_4)_2,05 \cdot \text{H}_2\text{O}$
etilamina	30,5	7,70	$\text{Ti}(\text{HPO}_4)_{0,62}/\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3\text{PO}_4)_{1,38} \cdot \text{H}_2\text{O}$
propilamina	42,5	7,75	$\text{Ti}(\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_3\text{PO}_4)_{2,17} \cdot \text{H}_2\text{O}$
butilamina	24,5	2,10	$\text{Ti}(\text{HPO}_4)_{1,54}(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3\text{PO}_4)_{0,46} \cdot 0,98\text{H}_2\text{O}$
butilamina	38,5	5,80	$\text{Ti}(\text{HPO}_4)_{0,59}(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3\text{PO}_4)_{1,41} \cdot 0,90\text{H}_2\text{O}$
butilamina	44,5	7,56	$\text{Ti}(\text{HPO}_4)_{0,09}(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3\text{PO}_4)_{1,91} \cdot \text{H}_2\text{O}$

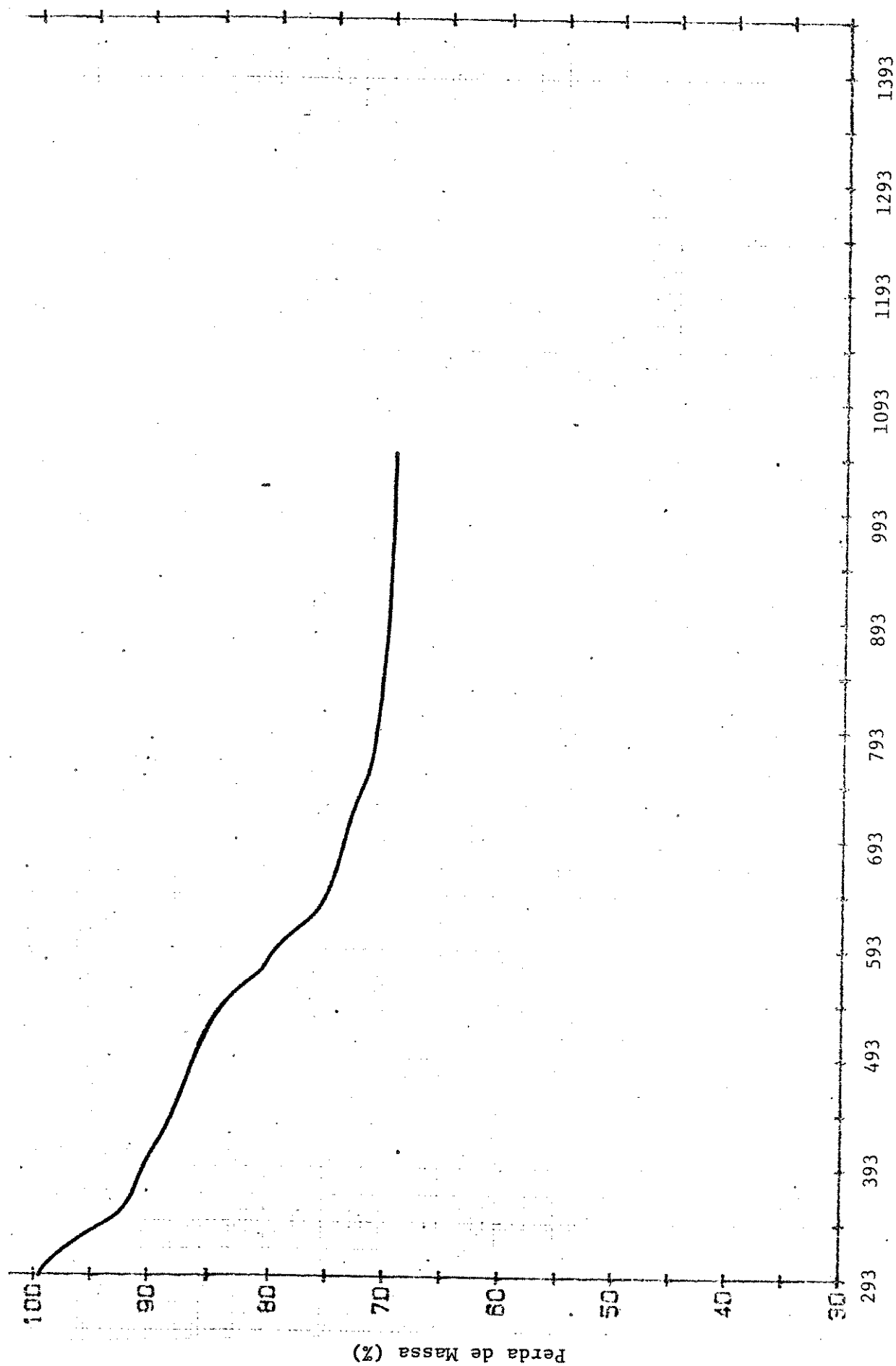


Figura 36 - Curva de TGA do α - TP intercalado com etilamina em DCE no máximo de saturação.

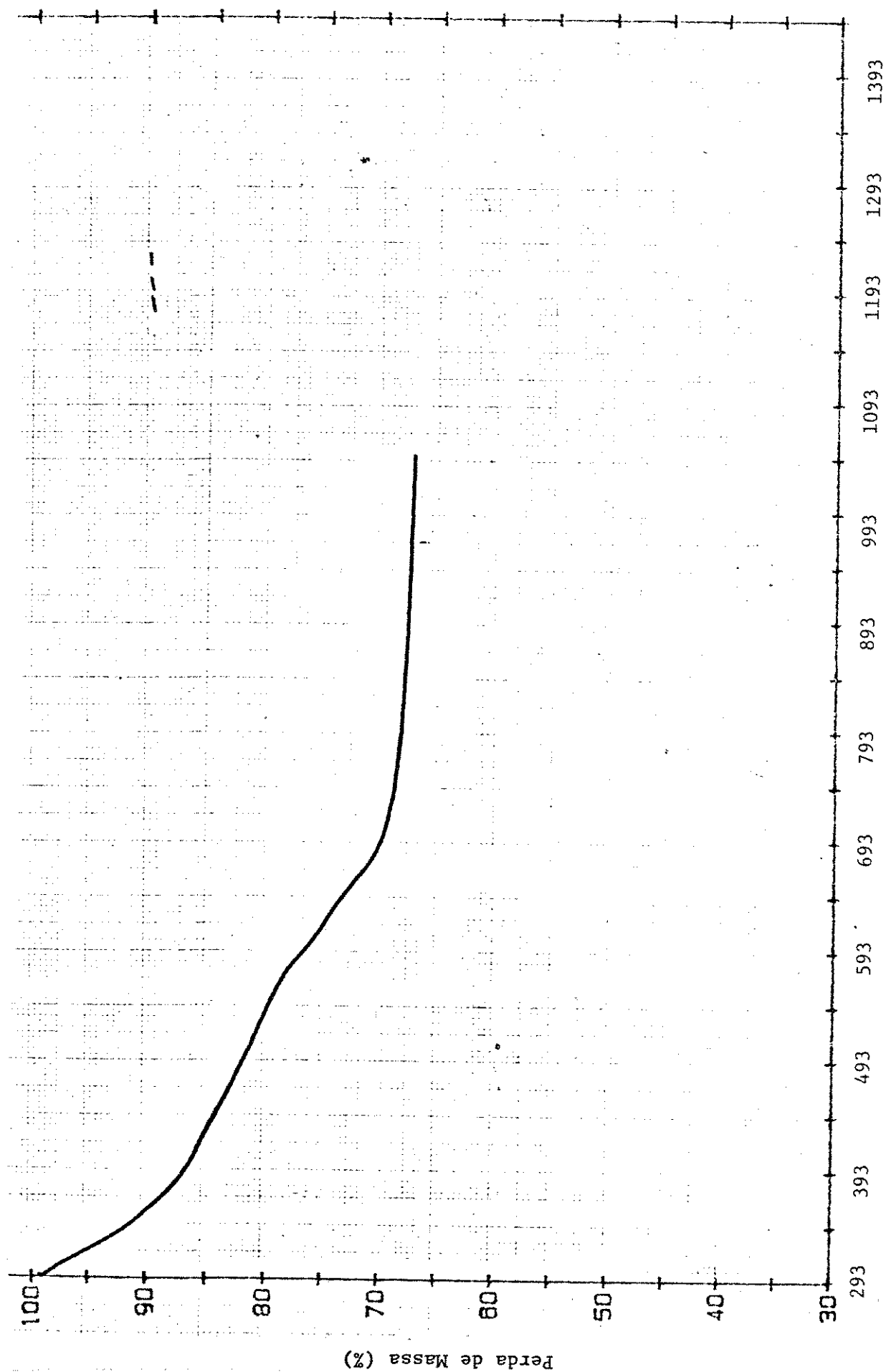


Figura 37 - Curva de TGA do α - TP intercalado com metilamina em DCE no máximo de saturação.

comportamento da técnica.

Nota-se nas fórmulas químicas propostas para os complexos de butilamina, nos dois casos onde o máximo de intercalação não foi atingido, que os valores correspondentes à água de hidratação são diferentes daqueles apresentados pelos demais complexos, ou seja, n é diferente de 1,0. Entretanto, de acordo com a literatura (45), a butilamina intercalada no α - fosfato de zircônio teria a fórmula $Zr(C_4H_9NH_3PO_4)_x \cdot nH_2O$, onde x seria o número de moles de amina intercalada e n seria um valor bem próximo de 1,0. Assim, os valores de n calculados para os citados complexos de butilamina são procedentes.

Através da calorimetria diferencial exploratória destes compostos de amina, foi possível identificar as etapas onde ocorrem modificações em tais compostos, causadas durante o processo de aquecimento. Além disso, comparamos estas modificações com as que também sofre o trocador não intercalado, quando submetido a este mesmo processo. Os compostos que estão sendo analisados são aqueles formados no limite máximo de troca da matriz.

Analisando os picos obtidos com DSC, podemos observar que os compostos formados pela butilamina e propilamina, possuem comportamentos diferentes daqueles formados pela etilamina e metilamina. Os resultados referentes aos dois primeiros compostos, conforme mostra a figura 38 para a propilamina, apresentam quatro picos endotérmicos. O primeiro pico com máximo em 370 e 360K, para os compostos da butilamina e propilamina, respectivamente, refere-se em ambos os casos à perda de água de hidratação. Segue-se o pico com máximo em 490 e 470K, que refere-se nesta mesma ordem, à saída da butilamina e propilamina, respectivamente. Os outros dois picos que aparecem com máximos

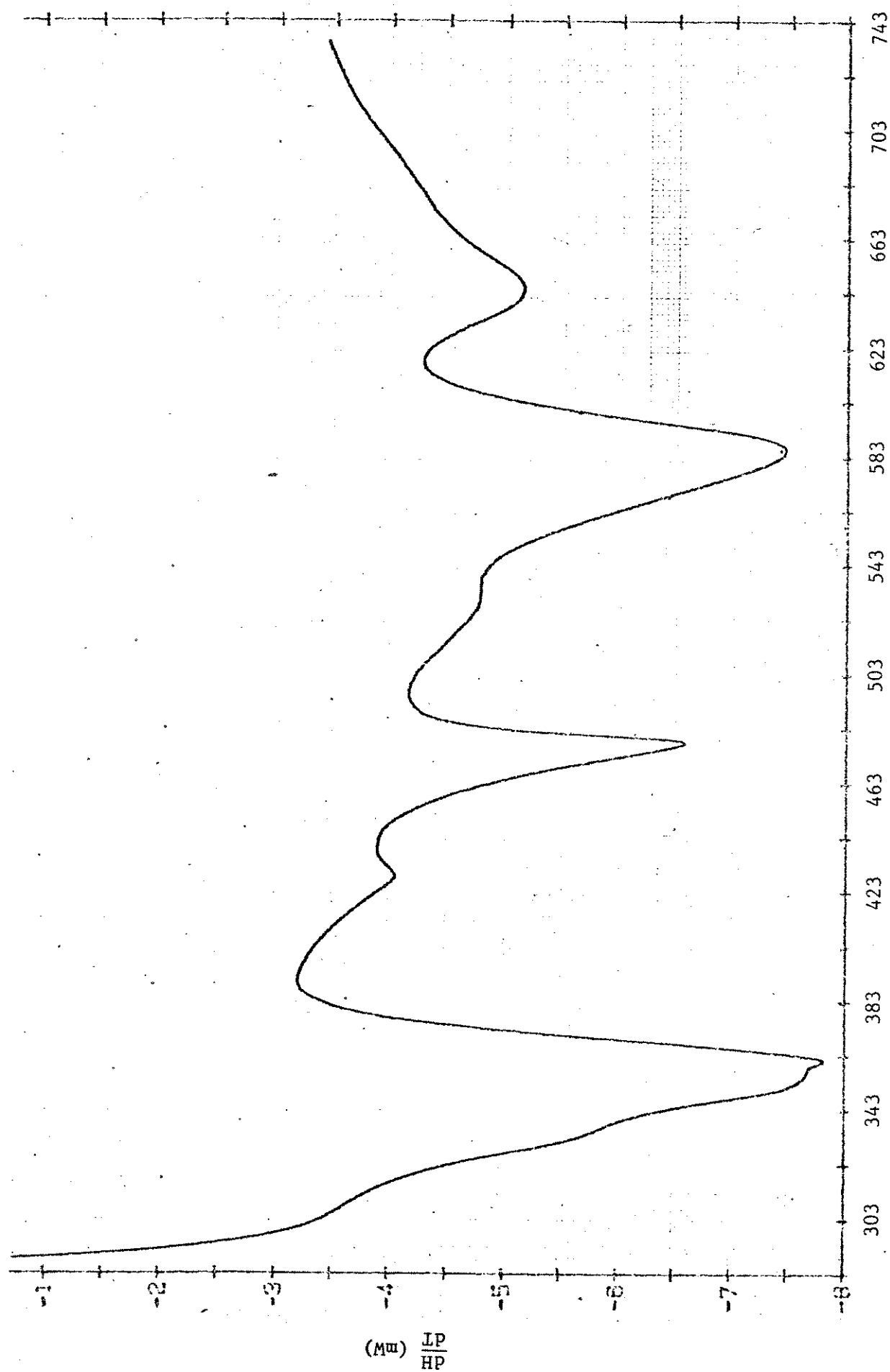


Figura 38 - Curvas de DSC do α - TP intercalado com propilamina em DCE.

em 600 e 660K para a butilamina e em 585 e 645K para a propilamina, são atribuídos à saída de água de condensação dos grupos P-OH da matriz, para dar formação à estrutura do pirofosfato. Esta proposição advém de investigações de intercalação de moléculas orgânicas em lamelas de α -fosfato de estanho (108). Quanto ao terceiro pico pode ainda existir alguma discussão a respeito da sua identidade, devido aos resultados termogravimétricos obtidos com o composto intercalado com butilamina em α -fosfato de zircônio. Os autores propõem a existência de traços da amina e resíduos da carbonização justamente na região deste pico, muito embora examinando a curva termogravimétrica, torna-se difícil tal interpretação, pois espera-se que a amina tenha sido perdida na faixa de temperatura de 500 a 620K. Caso permaneça amina à temperatura mais alta, a sua perda coincidiria com a saída de água de condensação (102).

A figura 39 apresenta os resultados de DSC para o composto de etilamina, os quais são bastantes semelhantes aqueles do composto de metilamina. Nota-se nesta figura 39 o aparecimento de três picos também endotérmicos. O primeiro pico em ambos compostos se apresenta muito largo, tendo ponto de máximo em 385K para etilamina e 365K para a metilamina. A este atribuímos a saída conjunta da amina e da água de hidratação, levando em consideração o baixo ponto de ebulição da amina e o pico de saída de água de hidratação, atribuídos aos outros compostos de aminas. Os dois últimos picos ocorrem com máximos em 615 e 665K para etilamina e no caso de metilamina em 640 e 710K, os quais podem ser atribuídos de acordo com as mesmas discussões anteriores, feitas para butilamina e propilamina, isto é, à saída de água de condensação.

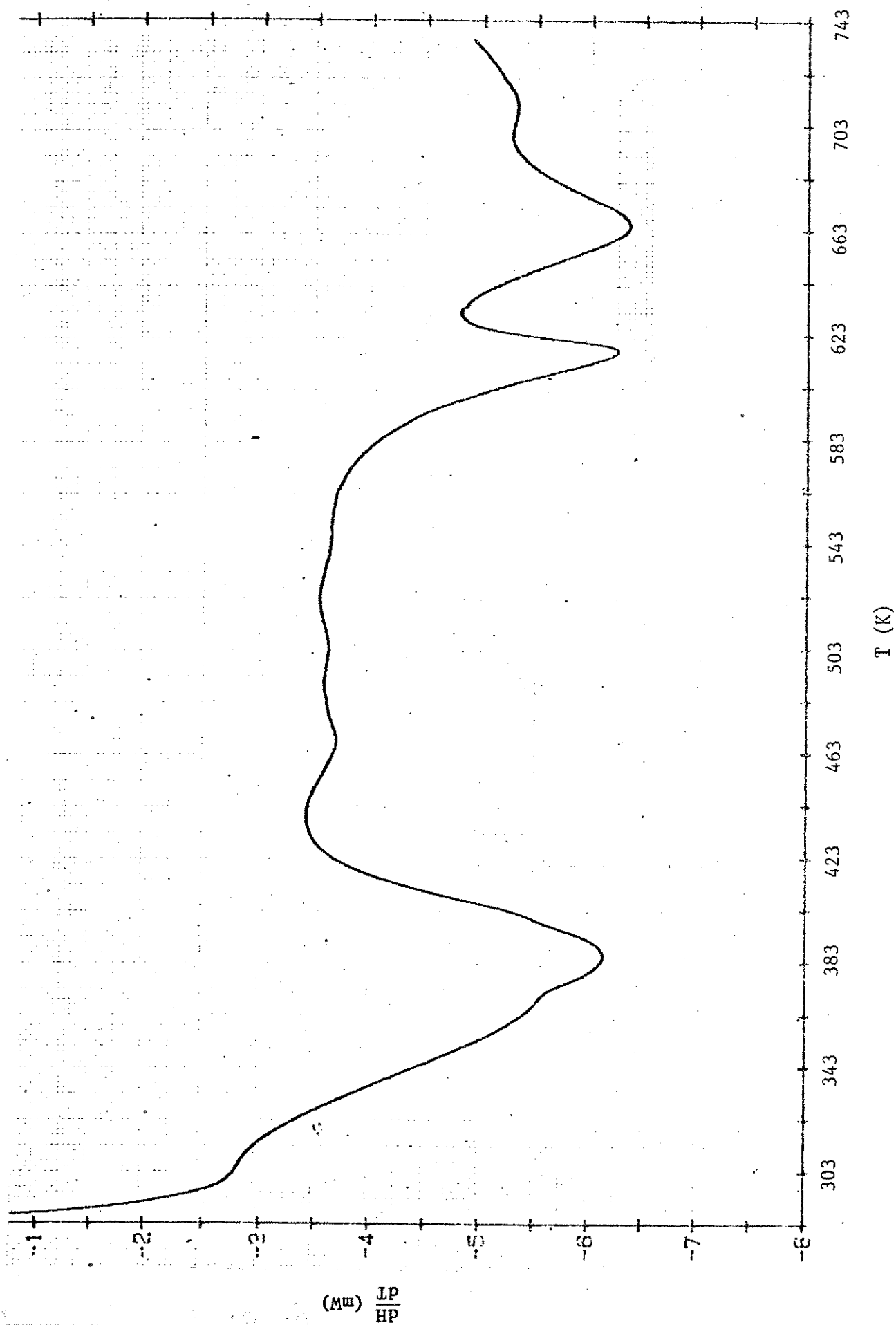


Figura 39 - Curvas de DSC do α - TP intercalado com etilamina em DCE.

Pelas curvas de TGA e DSC também pode ser observado que os compostos intercalados e a matriz hospedeira possuem comportamentos diferentes quando submetidos ao processo de aquecimento. Estas curvas mostram que tanto a água de hidratação, quanto a de condensação, são mais facilmente perdidas com os compostos intercalados, do que com a matriz lamelar. Os picos de DSC dos compostos intercalados, referentes a tais perdas de água, aparecem em temperaturas menos elevadas do que no suporte original. Esta facilidade pode ser atribuída ao maior espaçamento lamelar que resulta da intercalação da amina.

5.0. CONCLUSÃO

Os trocadores iônicos inorgânicos que foram sintetizados e caracterizados, demonstraram que, são possuidores dos requisitos necessários a um bom trocador iônico, até porque mostram ter estabilidades química, térmica e mecânica. As estabilidades químicas foram testadas através das análises elementares feitas nas soluções metálicas após o equilíbrio de troca, de cujos resultados verificaram-se que as quantidades dos elementos Ti, P e As encontradas ficaram em torno de 0,1 ppm. A estabilidade química do arsenofosfato de titânio foi também comprovada através da troca sucessiva com o íon Cu(II) e da posterior regeneração com ácido nítrico 2,0mol/dm³. Constatou-se que a perda na capacidade de troca iônica foi de aproximadamente 10%, depois dos processos serem realizados quatro vezes.

Através das curvas termogravimétricas verificaram-se as estabilidades térmicas destes trocadores. As citadas curvas mostram que os grupos X - OH (X = P e As), sítios onde se dá a troca iônica, só começam a se condensarem em temperaturas acima de 400K. Como a condensação destes sítios provoca queda na capacidade de troca iônica do trocador, isto foi testado para o arsenofosfato de titânio, que sendo seco numa faixa de temperatura de 313 a 1023K, mostrou que no máximo desta temperatura ainda mantém 43% do seu poder de troca com o íon Pb(II).

As estabilidades mecânicas foram comprovadas durante todas as etapas do trabalho, mesmo porque estes trocadores sendo submetidos aos processos de agitação utilizados na troca iônica, não mostraram serem quebradiços, não causaram turvação na solução e eram facilmente separados da solução por decantação.

As matrizes amorfas de arsenato, fosfato e arsenofosfato de titânio(IV), submetidas à troca iônica com cátions metálicos divalentes em solução aquosa, apresentaram resultados pelos quais foram construídas isotermas de troca, de onde foram encontradas a capacidade máxima de cada trocador com os diferentes íons metálicos. Através do gráfico da isoterma de troca têm-se também uma medida da seletividade do trocador (4), logo examinando cada uma delas é possível observar o seguinte:

- Verificando os valores da troca na região da isoterma onde a solução do íon metálico é mais diluída, constata-se que as seletividades encontradas para cada trocador com os cátions metálicos, são semelhantes às que foram obtidas através dos coeficientes de distribuição.

- A observação feita na região onde o limite de saturação está sendo atingido, mostra que há concordância com as seletividades encontradas pelas constantes de equilíbrio termodinâmico.

Embora seja notado que os trocadores apresentam diferenças nas sequências de seletividades determinadas pelos coeficientes de distribuição e pelas constantes de equilíbrio termodinâmico, principalmente com os cátions da primeira série de transição, entretanto isto não é observado com íons mais pesados, tais como Pb(II) e Hg(II).

Por outro lado, quando comparam-se as sequências de seletividade determinadas pelas constantes termodinâmicas, nota-se que embora haja certa inversão na ordem apresentada por cada trocador, há contudo alguma correlação entre o fosfato e o arsenofosfato de titânio, no que concerne às seletividades dos cátions Ni(II), Co(II), Cd(II), Cu(II), Hg(II) e Pb(II), e

entre o arsenato e o arsenofosfato com os cátions $Mn(II)$, $Cd(II)$, $Cu(II)$ e $Pb(II)$. Comparando-se as sequências obtidas através dos coeficientes de distribuição, constata-se que a mesma ordem é apresentada pelos três trocadores, ocorrendo apenas uma divergência com o íon $Cu(II)$ no arsenofosfato de titânio.

A aplicação destes materiais amorfos na separação cromatográfica de íons metálicos foi comprovada, pelos resultados aqui encontrados. Nas colunas recheadas com os trocadores foram realizadas com sucesso, separações de $Pb(II)$ e $Hg(II)$, dos cátions $Ni(II)$, $Co(II)$, $Cd(II)$, $Cu(II)$ e $Zn(II)$. Os resultados destas separações já eram esperados, mesmo porque os valores dos coeficientes de distribuição dos cátions $Pb(II)$ e $Hg(II)$ sendo muito maiores do que os dos outros íons metálicos, indicavam com segurança tais separações.

Pelos dados obtidos nas investigações de troca iônica e nas separações dos íons metálicos, é possível afirmar que os trocadores amorfos arsenato, fosfato e arsenofosfato de titânio, são mais seletivos para os cátions divalentes $Pb(II)$ e $Hg(II)$.

As intercalações de aminas no alfa fosfato de titânio, mostraram que esta matriz apresenta um comportamento comparável ao do seu análogo de zircônio. As aminas intercaladas nas lamelas do trocador embora provoquem aumento nos espaçamentos lamelares, entretanto não destroem a sua cristalinidade. Os resultados encontrados através dos difratogramas de raio-X, indicam que o aumento na distância interlamelar é diretamente proporcional ao tamanho da cadeia da amina. Os dados da intercalação das aminas diluídas em 1,2 dicloroetano, mostram que para cada grupo CH_2 adicional, há um aumento médio na distân

cia interlamelar de ~ 200 pm.

Os resultados entálpicos das interações das aminas com a matriz lamelar de titânio obtidos experimentalmente, indicam que as reações realizadas em 1,2 dicloroetano, são mais favoráveis do que em solução aquosa. Com a amina dissolvida no solvente apolar, a entalpia da reação cresce exotermicamente com o aumento da cadeia, enquanto que com a amina dissolvida em água, acontece justamente o inverso, desta feita, a entalpia diminuindo exotermicamente com o crescimento da cadeia carbônica.

Outrossim, através de um esquema de reações proposto para explicar os resultados entálpicos das citadas interações, foi possível fazer as determinações das entalpias da intercalação de cada amina nas lamelas do trocador, a partir dos quais foi constatado que o próprio processo da intercalação é também dependente do solvente e da cadeia carbônica da base orgânica. Em solução aquosa os valores entálpicos diminuem com o crescimento da cadeia, enquanto que em 1,2 dicloroetano ocorre o inverso, com as entalpias crescendo com o tamanho da cadeia. As intercalações feitas com a amina em 1,2 dicloroetano proporciona para cada grupo $-CH_2$ da amina um incremento na entalpia de $-2,5 \text{ kJmol}^{-1}$ já em solução aquosa cada $-CH_2$ reflete na entalpia um valor de $+2,6 \text{ kJmol}^{-1}$. Além disso, a correlação entre a entalpia da intercalação e a variação do espaçamento lamelar da matriz hospedeira, indica que para cada $\Delta d = 100 \text{ pm}$ tem-se um resultado entálpico $+1,25 \text{ kJmol}^{-1}$ se a reação é feita em água e $-1,44 \text{ kJmol}^{-1}$ se a mesma é realizada em 1,2 dicloroetano.

6.0. BIBLIOGRAFIA

- 01 - Clearfield, A.; Chem. Rev. 1988, 88, 125.
- 02 - Osborn, G.H.; Synthetic Ion-Exchangers; The Macmillan Company: New York, 1956.
- 03 - Grismshaw, R.W.; Harland, C.E. Ion-Exchange Introduction to Theory and Practice; Chemical Society: London, 1975.
- 04 - Raitt, J.G. Chemistry Ion-Exchange a Special Study; Nuffield Advanced Science: London, 1970.
- 05 - Ito, T.; Kenjo, Y. Bull. Chem. Soc. Jpn. 1968, 41, 614.
- 06 - Kunin, R.; Myers, J.R. Ion Exchange Resins; John Wiley & Sons Inc.: New York, 1950.
- 07 - Clifford, W.E.; Inving, H. Anal. Chim. Acta 1964, 31, 1.
- 08 - Barron, R.E.; Fritz, J.S. J. Chromat. 1964, 284, 13.
- 09 - Nadan, D.; Grupta, A.R. J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 1982, 78, 971.
- 10 - Lopez, G.J.D.; Valenzuela, C.C.; Garcia, R.A. An. Quim. 1977, 73, 485.
- 11 - Valenzuela, C.C.; Garcia, R.A.; Vega, F.S. An. Quim. 1982, 78, 5.
- 12 - Amphelett, C.B.; Mc Donald, L.A.; Redman, M.J. J. Inorg. Nucl. Chem. 1958, 6, 236.
- 13 - Fletcher, P.; Townsend, R.P. J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2, 1981, 77, 955.
- 14 - Abe, M.; Wang, P.; Chitrakar, R.; Tsuji, M. Analyst 1989, 114, 435.
- 15 - Veselý V.; Pekárek, V.; Talanta 1972, 19, 219.

- 16 - Abe, M.; Ito, T. Bull. Chem. Soc. Jpn. 1967, 40, 1013.
- 17 - Veselý, V.; Pekárek, V. Talanta 1972, 19, 1245.
- 18 - Clearfield, A. Inorganic Ion Exchange Materials; C.R.C. Press, Inc. Boca Raton: Florida, 1982.
- 19 - Clearfield, A. Inorg. Chem. 1964, 3, 146.
- 20 - England, W.A.; Cross, M.G.; Hamnett, A.; Wiseman, P.J.; Goodenough, J.B. Solid State Ionics 1980, 1, 231.
- 21 - Cotton, F.A.; Wilkinson, G. Química Inorgánica Avanzada; Editorial Limusa: México, 1976.
- 22 - Yamaguchi, T.; Tanabe, K. Mater. Chem. Phys. 1986, 16, 67
- 23 - Kraus, K.A.; Phillips, H.O. J. Am. Chem. Soc. 1956, 78 , 644.
- 24 - Nancolas, G.H.; Tilak, B.U.K.S.R.A. J. Inorg. Nucl. Chem. 1969, 31, 3643.
- 25 - HuHeey, J.E. Inorganic Chemistry: Principles of structure and reactivity; Harper & Row, Publishers: New York, 1972.
- 26 - Alberti, G.; Constantino, V. J.Inorg.Nucl.Chem.1974, 36 , 653.
- 27 - Clearfield, A.; Stynes, J.A. J.Inorg.Nucl.Chem. 1964, 26, 117.
- 28 - Clearfield, A. J. Catal. 1981, 69, 230.
- 29 - Watanabe, Y.; Matsumura, Y.; Izumi, Y.; Mizutani, Y. Bull.Chem.Soc.Jpn. 1974, 47, 2922.
- 30 - Izumi, Y.; Mizutani, Y. Bull. Chem.Soc.Jpn.1979, 52, 3065.
- 31 - De, K.A.; Sen, K.A. Sep.Sci.and Technol. 1978, 13, 517.
- 32 - Elyamani, N.; Josien, F.A.; Livage, J.; Michaud, M. Bull.

Soc.Chim.Fr. 1988, 6, 959.

- 33 - Kobayashi, E.; Yamazaki, S. Bull.Chem.Soc.Jpn. 1983, 56, 1632.
- 34 - Alberti, G.; Torracca, E. J.Inorg.Nucl.Chem. 1968, 30 , 3075.
- 35 - Castellón, R.E.; Garcia, A.R.; Bruque, S. Mat.Res.Bull. 1985, 20, 115.
- 36 - Herman, R.G.; Clearfield, A. J.Inorg.Nucl.Chem. 1977, 39, 143.
- 37 - MacLachlan, D.; Bibby, D.M. J.Chem.Soc.Dalton Trans.1989, 895.
- 38 - Torracca, E. J.Inorg.Nucl.Chem. 1969, 31, 1189.
- 39 - Yamanaka, S. Inorg.Chem. 1976, 15, 2811.
- 40 - Guarido, C.G.; Suarez, M.; Garcia, J.R.; LLavona, R.; Rodríguez, J. J.Chem. Thermod. 1985, 17, 63.
- 41 - Ferragina, C.; Ginestra, A.L.; Massucci, M.A.; Patrono, P.; Tomlinson, A.A.G. J.Chem.Soc.Dalton Trans. 1986, 265.
- 42 - Ferragina, C.; Massucci, M.A.; Patrono, P.; Tomlinson, A. A.G.; Ginestra, A.L. Mat.Res.Bull. 1987, 22, 29.
- 43 - Yamanaka, S.; Koizumi, M. Clays and Clays Minerals 1975, 23, 477.
- 44 - Constantino, V. J.Chem.Soc.Dalton Trans. 1979, 402.
- 45 - Yamanaka, S.; Horibe, Y.; Tanaka, M. J.Inorg.Nucl. Chem. 1976, 38, 323.
- 46 - Albertson, J.; Oskarsson, A.; Tellgren, R.; Thomas, J.O. J.Phys.Chem. 1977, 81, 1574.

- 47 - Kabayashi, E. Bull.Chem.Soc.Jpn. 1975, 48, 3114.
- 48 - Alberti, G.; Constantino, U.; Giovagnotti, M.L.L. J.Inorg Nucl.Chem. 1979, 41, 643.
- 49 - Clearfield, A.; Smith, G.D. Inorg. Chem. 1969, 8, 431.
- 50 - Clearfield, A. Ann.Rev.Mater.Sci. 1984, 14, 205.
- 51 - Clearfield, A.; Tindwa, R.M. J.Inorg.Nucl.Chem. 1977, 39, 1057.
- 52 - Alberti, G.; Galli, P.C.; Constantino, V.; Torracca, E. J.Inorg.Nucl.Chem. 1967, 29, 571.
- 53 - Troup, J.M.; Clearfield, A.; Inorg.Chem. 1977, 16, 3311.
- 54 - Alberti, G.; Constantino, U.; Giovagnotti, M.L.L. Gazz. Chim.It. 1980, 110, 61.
- 55 - Kobayashi, E.; Yamazaki, S. Bull.Chem.Soc.Jpn. 1983, 56, 1632.
- 56 - Hattori, T.; Ishiguro, A.; Murakami, Y. J.Inorg.Nucl.Chem. 1978, 40, 1107.
- 57 - Clearfield, A.; Thakur, D.S. J.Catal. 1980, 65, 185.
- 58 - Clearfield, A.; Thakur, D.S. J.Catal. 1981, 69, 230.
- 59 - Frianeza, T.N.; Clearfield, A. J.Catal. 1984, 85, 398.
- 60 - Segawa, K.; Kurusu, Y.; Nakajima, Y.; Kinoshita, M. J. Catal. 1985, 94, 491.
- 61 - Clearfield, A.; Pack, S.P. J.Catal. 1978, 51, 431.
- 62 - Clearfield, A. J.Catal. 1979, 56, 296.
- 63 - Varshney, K.G.; Asif, K.A. Talanta 1978, 25, 528.
- 64 - Qureshi, M.; Kumar, R.; Sharma, V.; Khan, T. J.Chromatogr. 1976, 118, 175.

- 65 - Varshney, K.G.; Agrawal, S.; Varshney, K. Colloids Surfaces 1984, 9, 189.
- 66 - Qureshi, M.; Sharma, V.; Kaushik, R.C.; Grupta, H.O. J. Indian Chem.Soc.1986, 63, 206.
- 67 - Varshney, K.G.; Agrawal, S.; Varshney, K. Colloids Surfaces 1985, 13, 341.
- 68 - Vashney, K.G.; Agrawal, K.; Agrawal, S.; Saxena, V.;Khan, A.R. Colloids Surfaces 1988, 29, 175.
- 69 - Veselý, V.; Pekárek, V. J.Inorg.Nucl.Chem.1963, 25, 697.
- 70 - Qureshi, M.; Nabi, S.A. J.Inorg.Nucl.Chem.1970, 32, 2059.
- 71 - Singh, N.J.; Tandon, S.N. J.Radional.Chem. 1979, 49, 195.
- 72 - Varshney, K.G.; Premadas, A. Sep.Sci.Technol.1981, 16,793.
- 73 - Varshney, K.G.; Agrawal, S.; Varshney, K.; Premadas, A. Talanta 1983, 30, 955.
- 74 - Smith, J.V. Chem.Rev. 1988, 88, 149.
- 75 - Breck, D.W. Zeólite Molecular Sieves; John Wiley & Sons, : New York, 1974.
- 76 - Haberserger, K. Thermochim.Acta 1987, 110, 337.
- 77 - Jewur, S.S. Quím. Nova 1985, 8, 99.
- 78 - Barrer, R.M.; Denny, P.J. J.Chem.Soc. 1961, 971.
- 79 - Lieser, K.A.; Bastian, J.; Hecker, A.B.H.; Hild, W. J. Inorg.Nucl.Chem. 1967, 29, 815.
- 80 - Pront, W.E.; Russel, E.R.; Groth, H.J. J.Inorg.Nucl.Chem. 1965, 27, 473.
- 81 - Kawamura, S.; Kurotaki, K.; Izawa, M. Bull.Chem.Soc.Jpn. 1969, 42, 3003.

- 82 - Bastian, J.; Lieser, K.H. J.Inorg.Nucl.Chem.1967, 29, 827.
- 83 - Krtil, J. J.Radional.Chem. 1968, 1, 201.
- 84 - Oscik, J. Adsorption; John Wiley & Sons: New York, 1982.
- 85 - Marinsky, J.A. Ion-Exchange: A Serie Advances - Vol. 2 ;
Marcel - Dekker Inc.: New York, 1966.
- 86 - Gaines, J.L.; Thomas, H.C. J.Chem.Phys. 1953, 21, 714.
- 87 - Vogel, A.I. A Text-Book of Quantitative Inorganic Analysis;
3rd Ed., Longman: London, 1961.
- 88 - Flaschka, H.; Schwarzenbach, G. Complexometric Titrations;
2nd Ed., Methuen & CO LTD: London, 1969.
- 89 - Kolthoff, I.M.; Sandell, E.B.; Neehan, E.I.; Bruckenstein,
S. Quantitative Chemical Analysis; 4nd Ed., MacMillan LTD:
London, 1971.
- 90 - Suarez, M.; Garcia, J.R.; Rodrigues, J. **Mat.Chem.Phys.1983,**
8, 451.
- 91 - Kolthoff, M.; Elving, P.J. Treatise on Analytical
Chemistry; vol. 7 e 10, Interscience: New York, 1961.
- 92 - Gouveia, A.S. Tese de Doutorado; Termoquímica de Quelatos
de Dialquilditiocarbamatos envolvendo Fósforo, Arsênio ,
Antimônio e Bismuto Trivalentes. Alguns Aspectos Termo
químicos de Alcóxidos e de Tris (Dietilamido) de Arsenio
(III) . I.Q-UNICAMP: Campinas, 1986.
- 93 - Henrington, E.F.G. Pure Appl.Chem. 1974, 40, 392.
- 94 - Gunn, S.R. J.Chem. Thermod. 1970, 2, 535.
- 95 - Gunn, S.R. J.Chem.Thermod. 1971, 3, 19.
- 96 - Squares, G.L. Practical Physics; McGraw-Hill: London, 1968.

- 97 - Varshney, K.G.; Khan, A.A.; Siddiqui, M.S. Colloids Surfaces 1989, 36, 405.
- 98 - Freiser, H.; Fernando, Q. Ionic Equilibrio In Analytical Chemistry; John Wiley Inc.: New York, 1963.
- 99 - Alberti, G.; Torracca, E.; Conte, A. J.Inorg.Nucl.Chem . 1966, 28, 607.
- 100 - Abe, M.; Sudoh, K. J.Inorg.Nucl.Chem. 1980, 42, 1051.
- 101 - Alberti, G.; Conte, A.; Torracca, E. J.Inorg.Nucl.Chem . 1966, 28, 225.
- 102 - Clearfield, A.; Tindwa, R.M. J.Inorg.Nucl.Chem. 1979, 41, 871.
- 103 - Grandin, A.; Borel, M.M.; Raveau, B. Rev.Chim.Minér.1987, 24, 531.
- 104 - Gutmann, V. Coordination chemistry in Non-Aqueous Solutions; Springer: New York, 1968.
- 105 - Evans, A.G.; Hermam, S.D. Trans.Faraday Soc.1951, 47, 34.
- 106 - Clearfield, A.; Pack, S.P. J.Inorg.Nucl.Chem. 1975, 37, 1283.
- 107 - Herbell, J.D.; Specht, Si, Born, H. J. Thermochim. Acta 1977, 20, 87.
- 108 - Castellón, E.R.; Garcia, A.R.; Bruque, S. Inorg. Chem . 1985, 24, 1187.

APÊNDICE - I:

Programa ISOTERMA versão 120187, usado para o cálculo dos coeficientes de seletividades.

Programa ISOTERMA - versão 120187

O programa de computação, elaborado para uso no microcomputador, tomou como base a equação de equilíbrio:



O número de moles do metal trocado por grama da matriz é dado por:

$$Nf = (C_m^o \cdot Va \cdot Val - C_t V_t V) / W \cdot Val \quad \text{equação 21}$$

onde C_m^o = concentração do metal da solução estoque

C_t = concentração do titulante

Va = volume adicionado

V_t = volume do titulante gasto na determinação do metal na solução sobrenadante

Val = volume da alíquota de solução do metal retirado do sobrenadante

W = massa do trocador em gramas

V = volume total da solução contida no frasco de agitação

- Cálculo das frações equivalentes

Sendo N_o a capacidade total de troca do trocador, de acordo com a equação 14, temos que o número de equivalentes do metal trocado na superfície é dado por:

$$Nf \times Z \quad \text{equação 22}$$

onde Z é a carga do metal. Portanto, a fração equivalente do metal na fase sólida, é dada pela expressão:

$$\bar{X}_M = \frac{Zx Nf}{No} \quad \text{equação 23}$$

e

$$\bar{X}_M + \bar{X}_H = 1 \quad \text{equação 24}$$

- Cálculo das molalidades na solução

As molalidades das soluções são calculadas considerando-se que sendo as soluções metálicas muito diluídas, as densidades são muito próximas de 1, ou seja, são praticamente iguais a densidade da água, e neste caso, a seguinte equação será válida:

$$m_H = C_M = \frac{Ct.Vt}{Val} \quad \text{equação 25}$$

O valor de m_H é determinado diretamente através da medi da do pH.

- Cálculo da força iônica

A força iônica é calculada em cada ponto da isoterma, conhecendo-se a concentração total das espécies presentes em solução. Admitindo-se que todas as espécies em solução são totalmente livres, a concentração destes íons é dada por:

$$C_M = \frac{Ct.Vt}{Val} \quad \text{equação 26}$$

$$C_A = \frac{C_M \cdot Z_M}{Z_A} \quad \text{equação 27}$$

onde C_A é a concentração do ânion, Z_A e Z_M são as cargas do ânion e do cátion, respectivamente.

Sendo as concentrações das espécies conhecidas, a força iônica para cada ponto da isoterma é dada por:

$$I = 1/2 (C_M \cdot Z_M + C_A \cdot Z_A^2 + [H] \cdot Z_H^2) \quad \text{equação 28}$$

Substituindo C_A como na equação 26, tem-se:

$$I = (C_M Z_M + C_M Z_M Z_A + [H] \cdot Z_H^2 / 2) \quad \text{equação 29}$$

O procedimento para utilização do programa, é o seguinte:

Dados de entrada

1. Opção 4
2. Nome da solução, nome ou sigla do material, nome do solvente utilizado, temperatura do banho(K).
3. Volume do vaso de reação (ml), capacidade do material (mmol.g⁻¹), concentração do soluto (mol.g⁻¹).
4. Dia, mês, ano.
5. Número de pontos experimentais
6. Leitura em arquivo DATA:
 Massa do material(g), volume adicionado do soluto(ml), volume da alíquota (ml), volume do titulante(ml), pH da solução sobrenadante após o equilíbrio.
7. Carga do metal
8. Seleção do valor do parâmetro a da equação de Debey-Hückel, opções 1, 2, 3 ou 4
9. Saída dos resultados

A tabela 30 exemplifica os resultados da troca iônica ob-
tidos através do programa ISOTHERMA descrito.

Programa isoterma - versão 120187
Campinas, 06 de 12 de 89

Nome do soluto= nitrato de zinco
Nome ou sigla do material= arsenato de titânio
Solvente utilizado= água
Temperatura =298K

Volume do vaso de reação= 50 ml
Capacidade do material= 2.5 mmol/g
Concentração do titulante= .01035 mol/l
Concentração do nitrato de zinco = .0193 mol/l

Tabela 30

W(g)	Vad(ml)	Valiq(ml)	Vtit(ml)	pH
.120340	5.000000	5.000000	.015000	3.320000
.122510	8.000000	5.000000	1.355000	3.250000
.121600	10.000000	5.000000	1.725000	3.230000
.120720	15.000000	5.000000	2.635000	3.170000
.119410	20.000000	5.000000	3.550000	3.130000
.119650	25.000000	5.000000	4.465000	3.070000
.120380	30.000000	5.000000	5.385000	3.060000
.119460	35.000000	5.000000	6.300000	3.030000
.119800	40.000000	5.000000	7.227000	3.020000
.120510	45.000000	5.000000	8.160000	3.020000
.119380	50.000000	5.000000	9.100001	3.030000

XH	XM	[H]sln	[M]sln	Kd	log Kd
.919245	.080755	.000479	.001687	.000015	-4.816643
.907550	.092450	.000562	.002805	.000015	-4.810406
.904852	.095148	.000589	.003571	.000014	-4.850792
.888817	.111183	.000676	.005454	.000015	-4.812692
.875555	.124445	.000741	.007348	.000016	-4.785013
.863786	.136214	.000813	.009243	.000018	-4.740876
.856106	.143894	.000871	.011147	.000019	-4.719581
.842960	.157040	.000933	.013041	.000022	-4.666538
.839696	.160304	.000955	.014960	.000021	-4.684994
.841075	.158925	.000955	.016891	.000018	-4.734820
.844866	.155134	.000933	.018837	.000016	-4.809113

Nf(mmol/g)	Cx10**3(mol/l)	fm	fh	u
.100943	1.687050	.737272	.930903	.005543
.115562	2.804850	.687439	.916827	.008979
.118935	3.570750	.662031	.909496	.011296
.138979	5.454450	.614343	.895424	.017037
.155556	7.348500	.579313	.884798	.022788
.170267	9.242552	.551754	.876248	.028542
.179868	11.146951	.529091	.869079	.034309
.196300	13.041000	.510015	.862940	.040059
.200379	14.959891	.493480	.857537	.045837
.198656	16.891201	.478961	.852726	.051630
.193918	18.837002	.466041	.848391	.057441

Observação: [H] e [M] (mol/litro) e XH e XM(fração equival.)

APÊNDICE - II

Tabelas e figuras com resultados de troca iônica e de se
parações de cátions metálicos, não inclusas no capítulo
4.0.

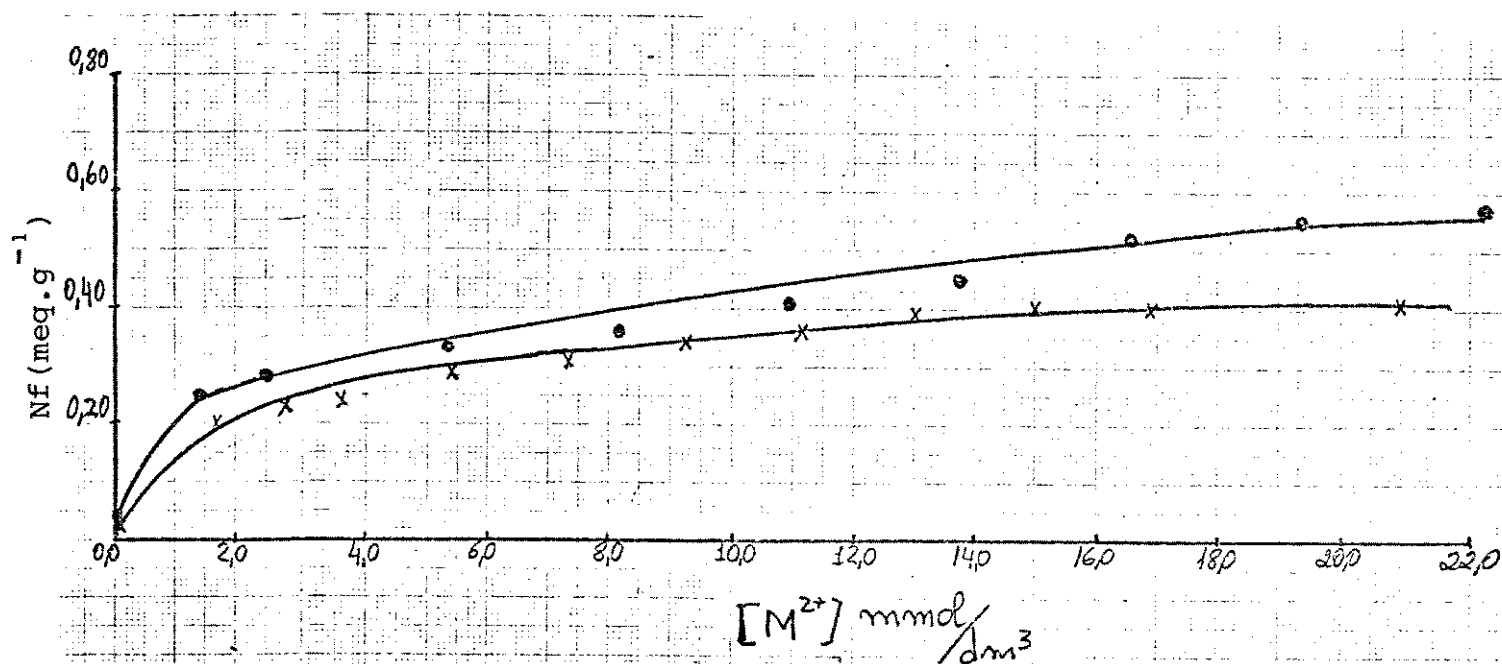


Figura 40 - Isotermas de troca iônica dos cátions divalentes Zn(X) e Cd(●) com arsenato de titânio.

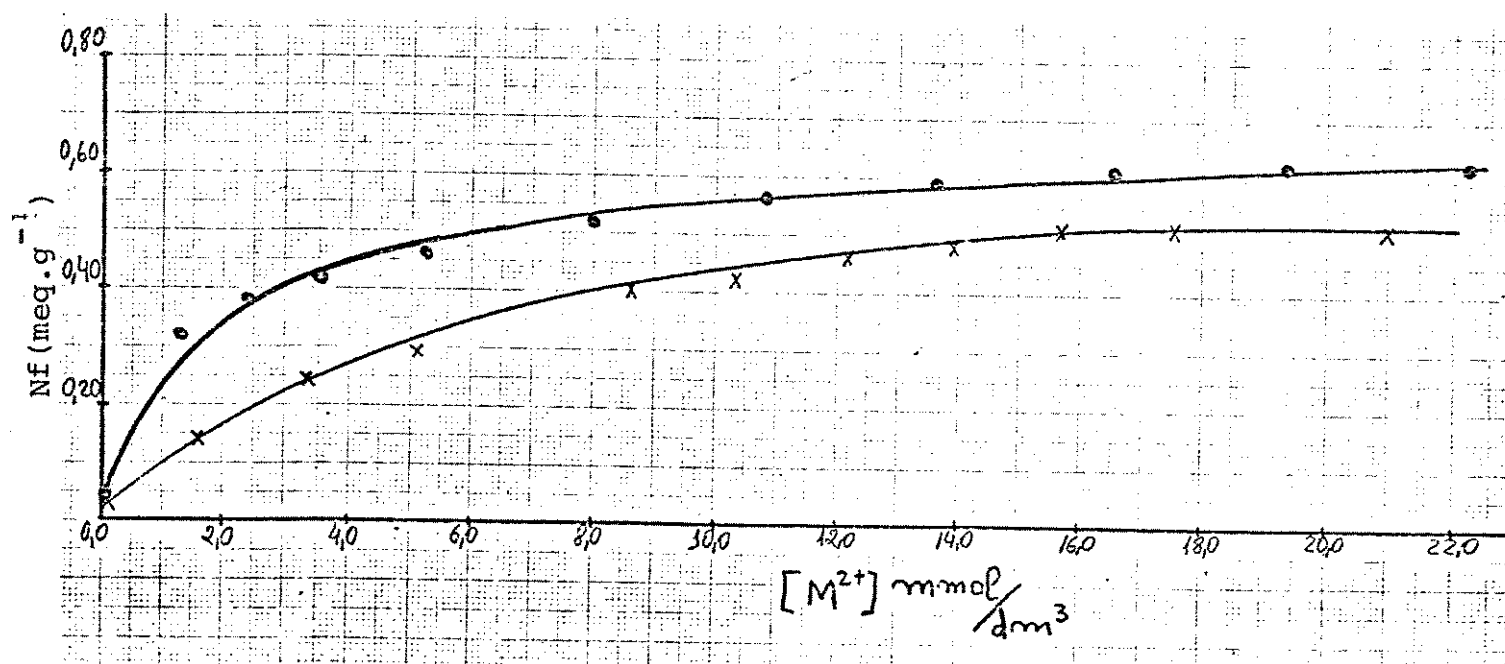


Figura 41 - Isotermas de troca dos cátions divalentes Zn(X) e Cd(●) com arsenofosfato de titânio.

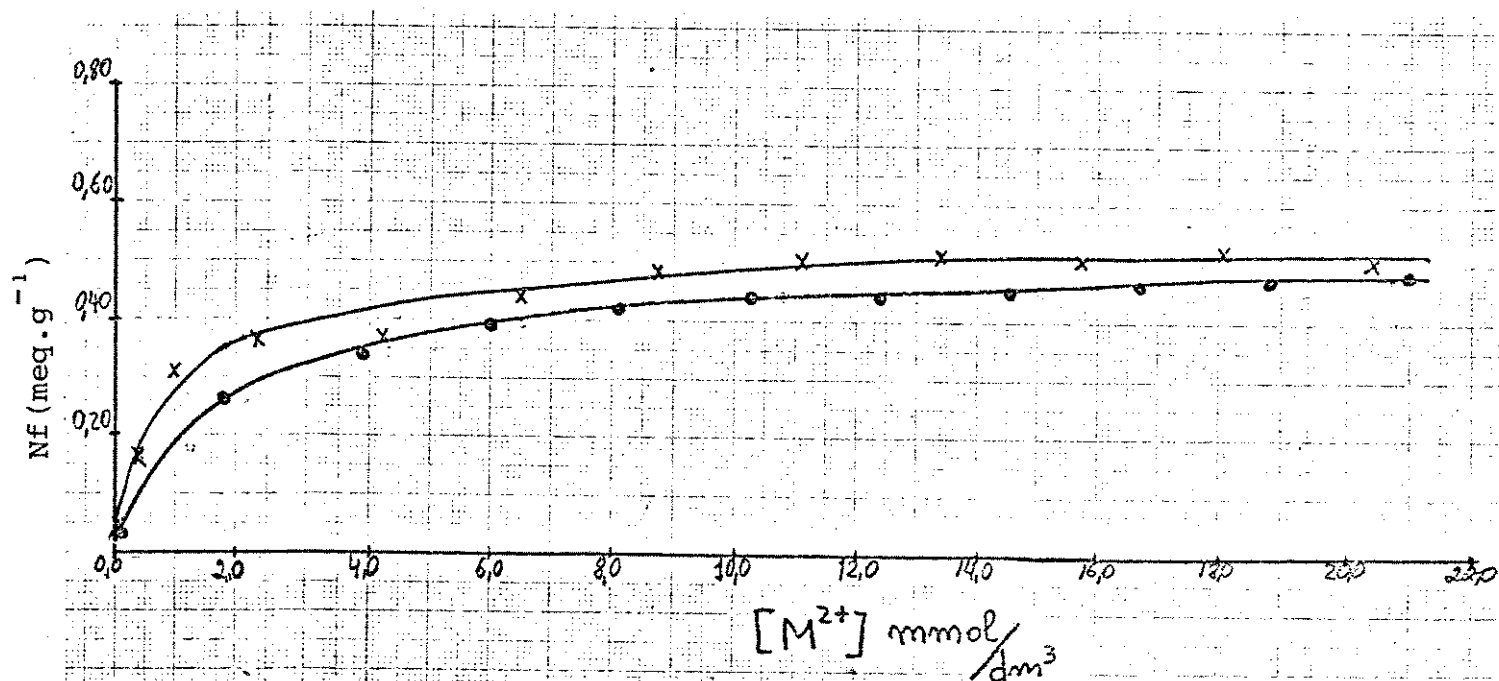


Figura 42 - Isotermas de troca dos cátions divalentes Zn(●) e Cd(x) com fosfato de titânio.

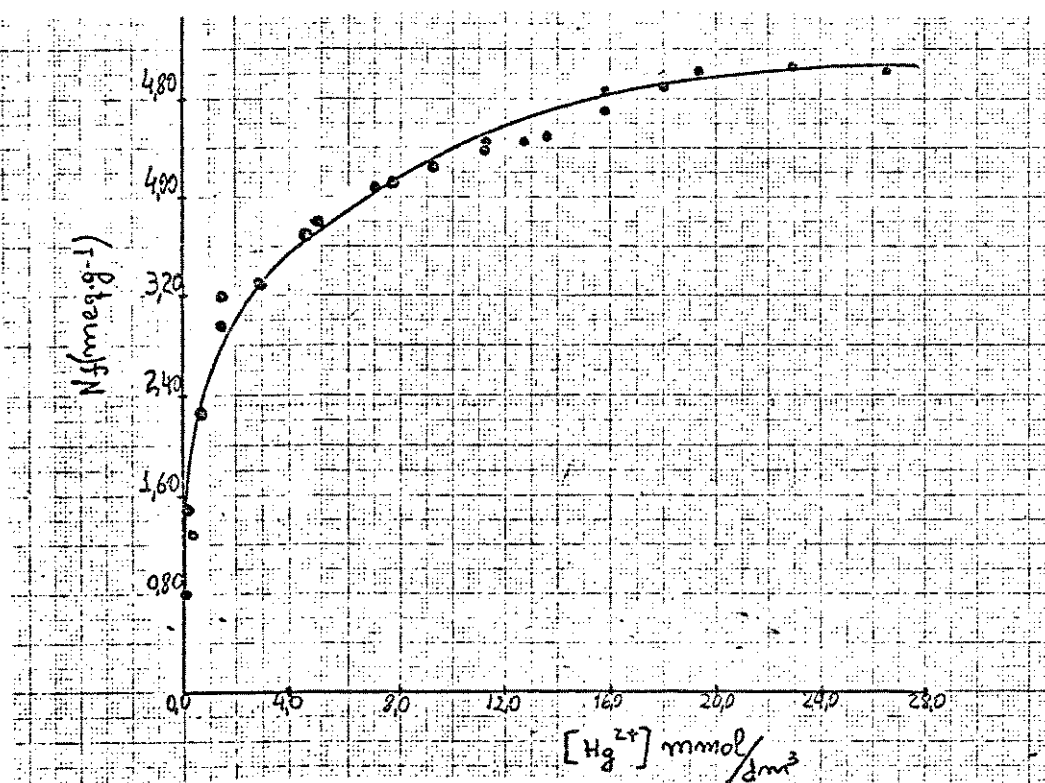


Figura 43 - Isotermas de troca do cátion divalente Hg com fosfato de titânio.

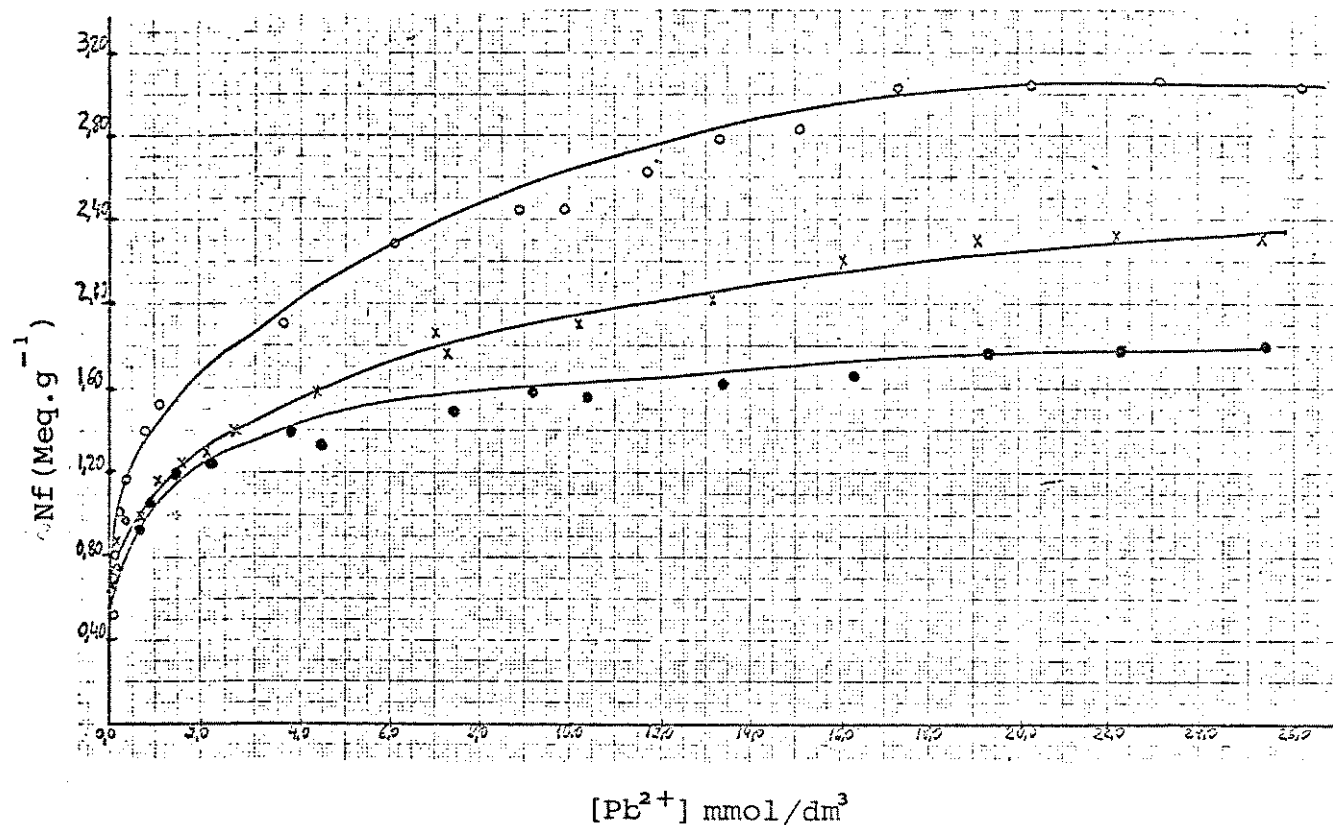


Figura 44 - Isotermas de troca iônica do cátion divalente Pb com os trocadores: TA(●), TP(X) e TAP (o).

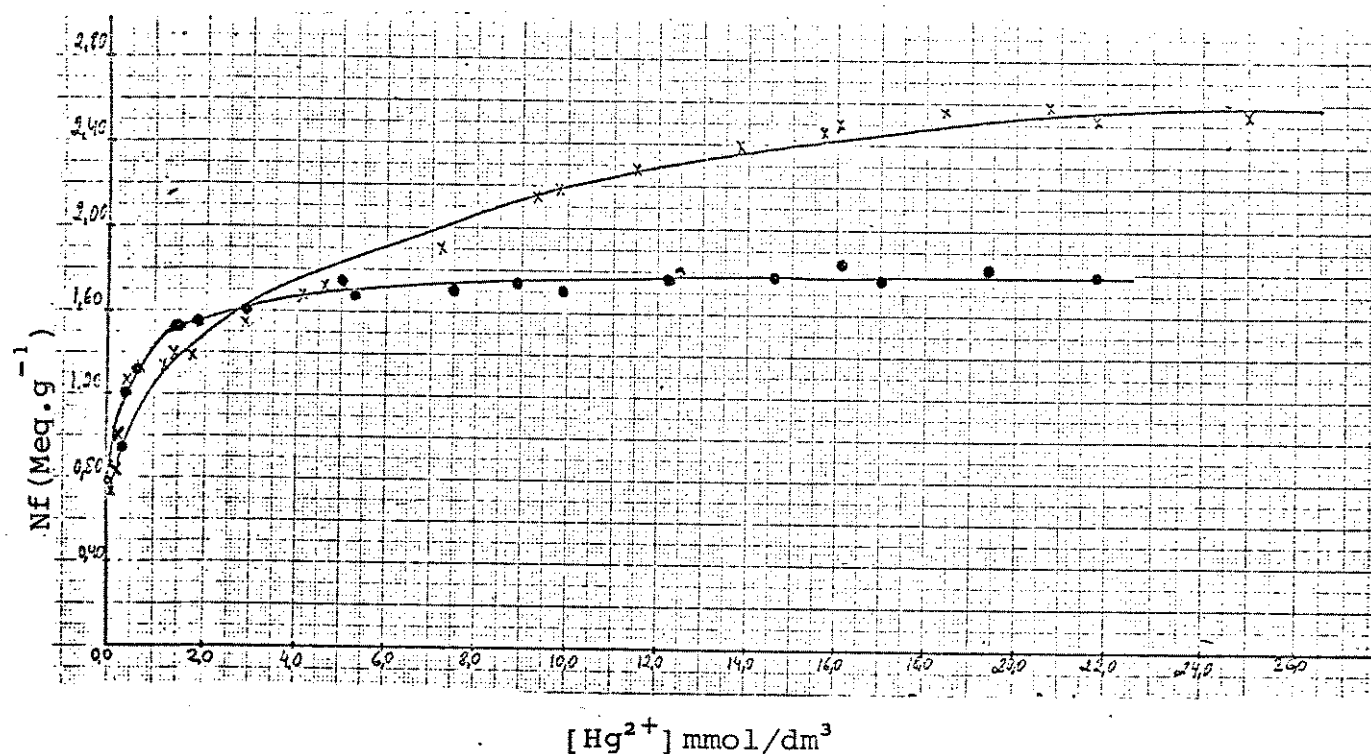


Figura 45 - Isotermas de troca iônica do cátion divalente Hg com os trocadores: TA(●) e TAP(X).

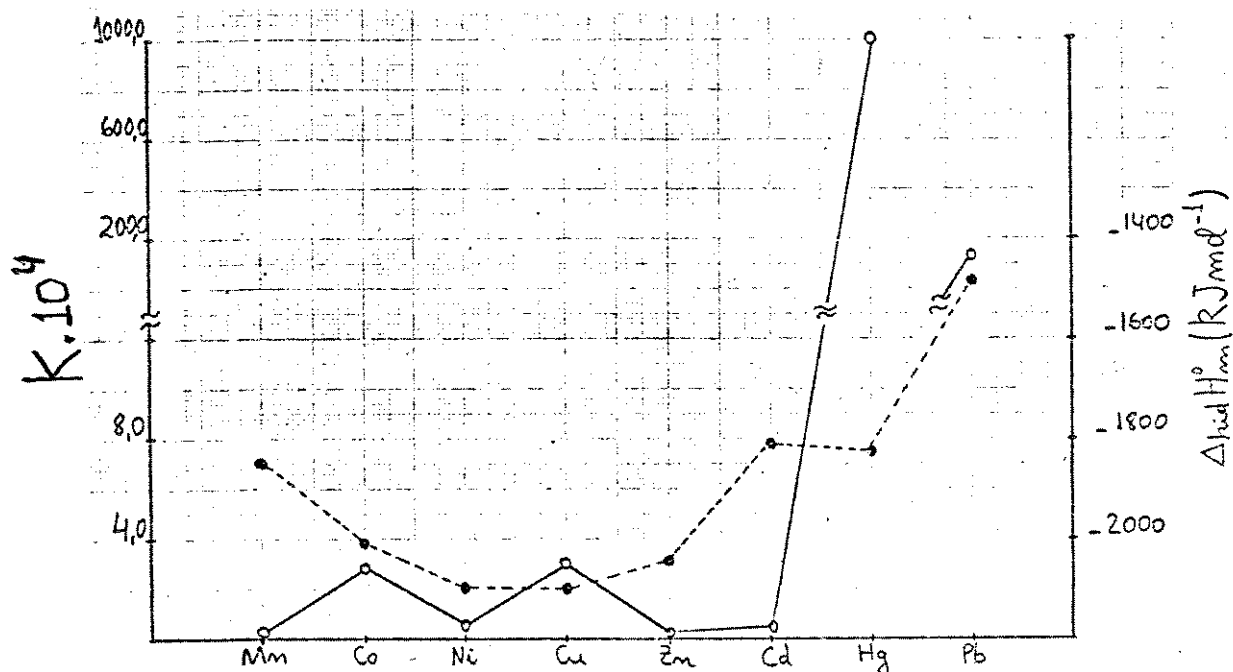


Figura 46 - Correlação das constantes de seletividades K (o) e entalpia de hidratação, $\Delta_{\text{hid}} H_m^\circ$, (---) dos cátions divalentes Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Hg e Pb com o trocador fosfato de titânio.

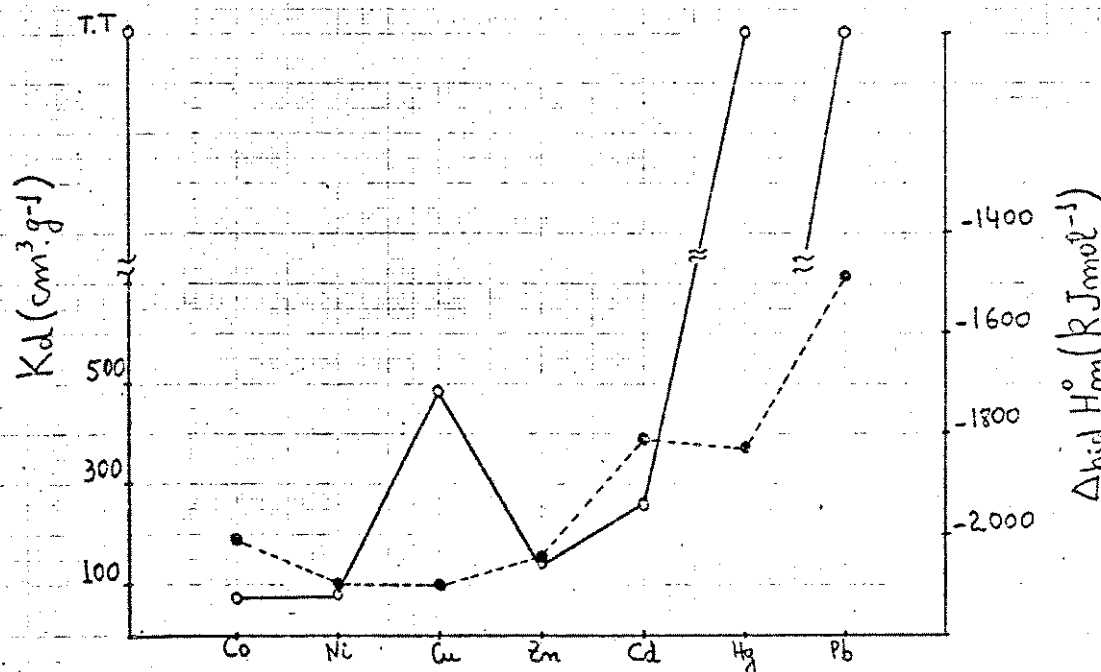


Figura 47 - Correlação dos coeficientes de distribuição (o) e entalpia de hidratação, $\Delta_{\text{hid}} H_m^\circ$, (---) dos cátions divalentes Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Hg e Pb com o trocador fosfato de titânio.

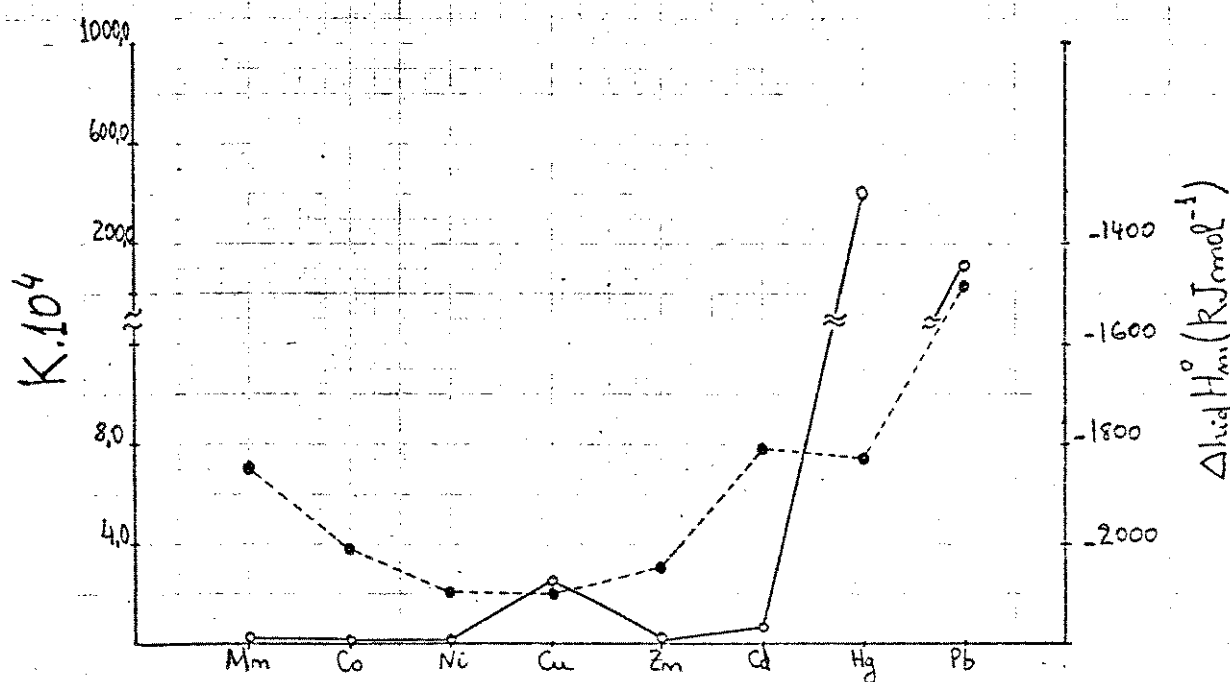


Figura 48 - Correlação das constantes de seletividades K (o) e entalpia de hidratação, $\Delta_{\text{hid}} H_m^0$, (---) dos cátions divalentes Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Hg e Pb com o trocador arsenato de titânio.

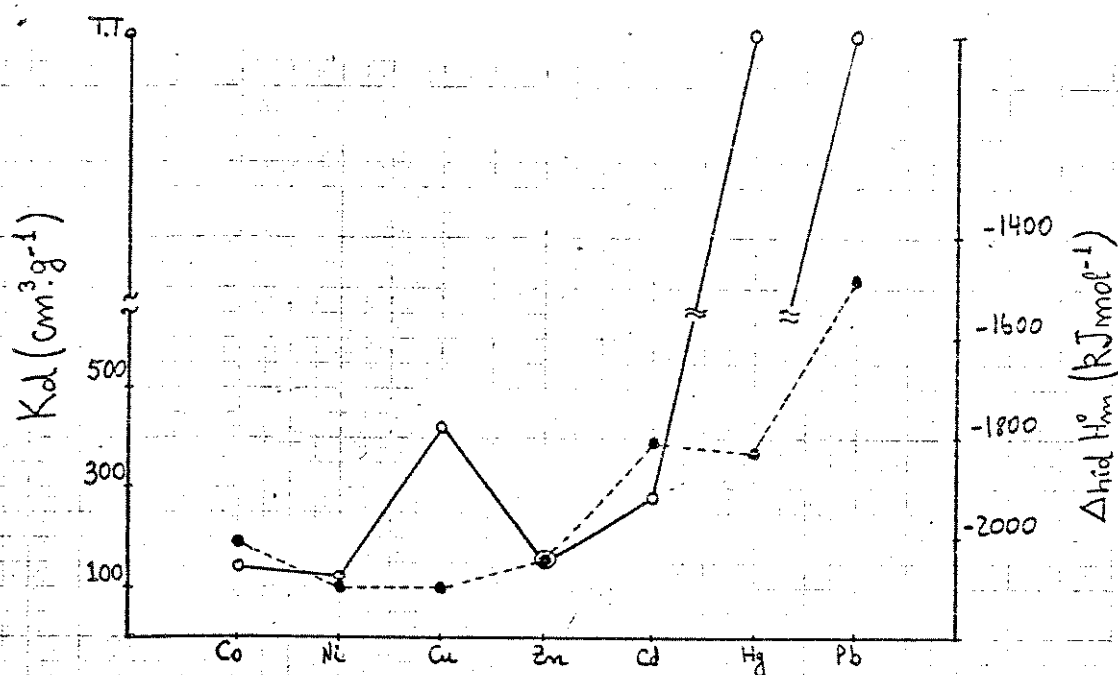


Figura 49 - Correlação dos coeficientes de distribuição K_d (o) e entalpia de hidratação, $\Delta_{\text{hid}} H_m^0$, (---) dos cátions divalentes Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Hg e Pb com o trocador arsenato de titânio.

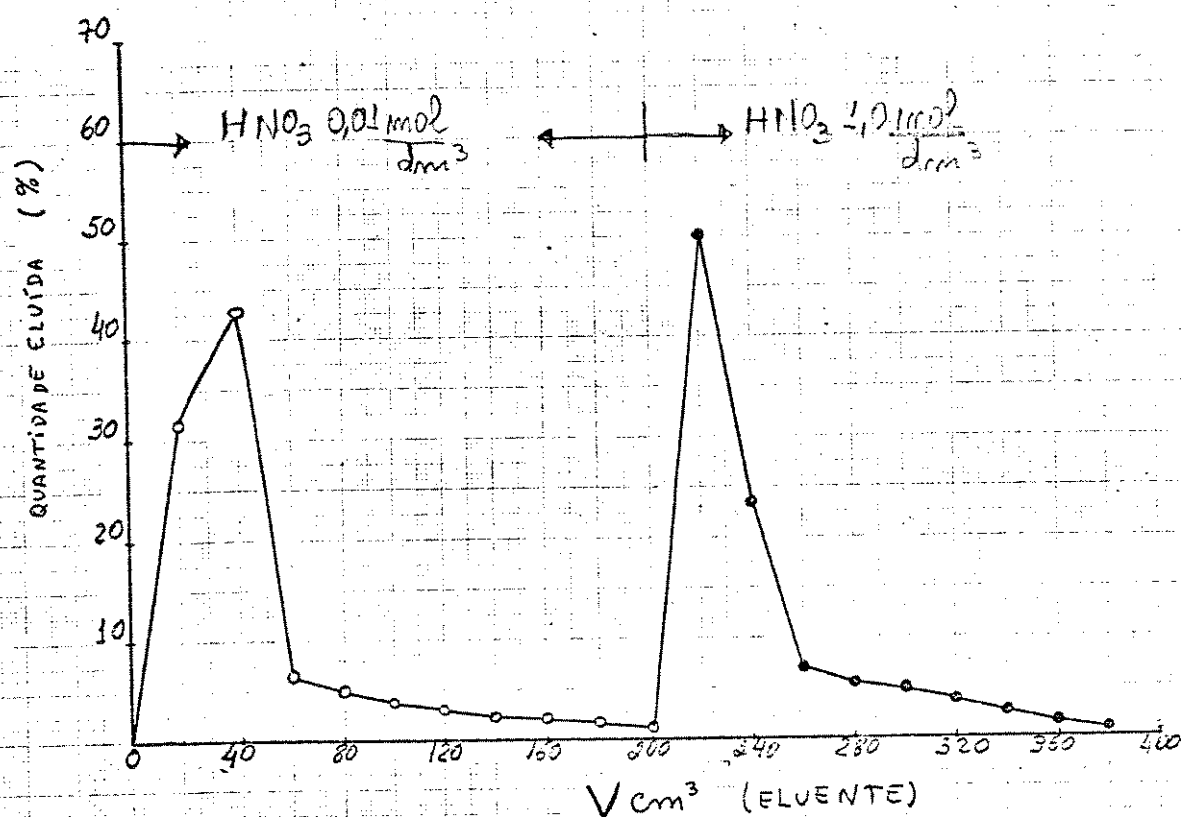


Figura 50- Separação em coluna dos cátions divalentes Co(o) e Pb(•) com ar senofosfato de titânio.

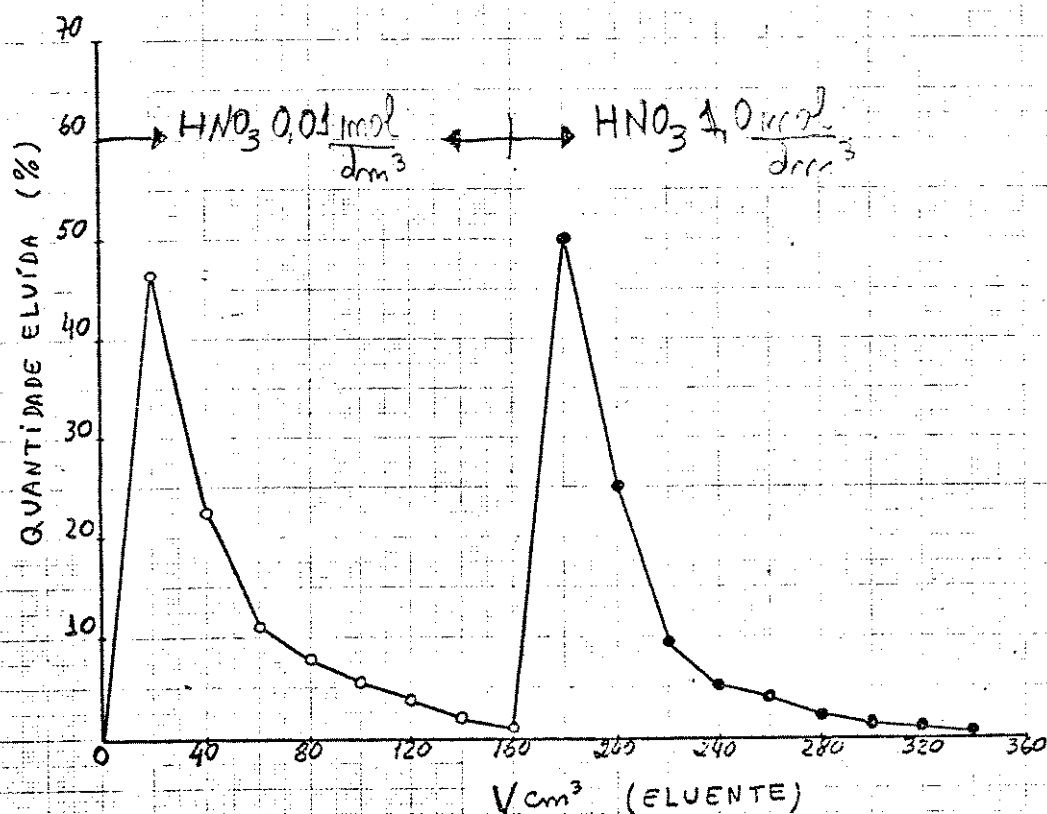


Figura 51- Separação em coluna dos cátions divalentes Cu(o) e Pb(•) com ar senofosfato de titânio.

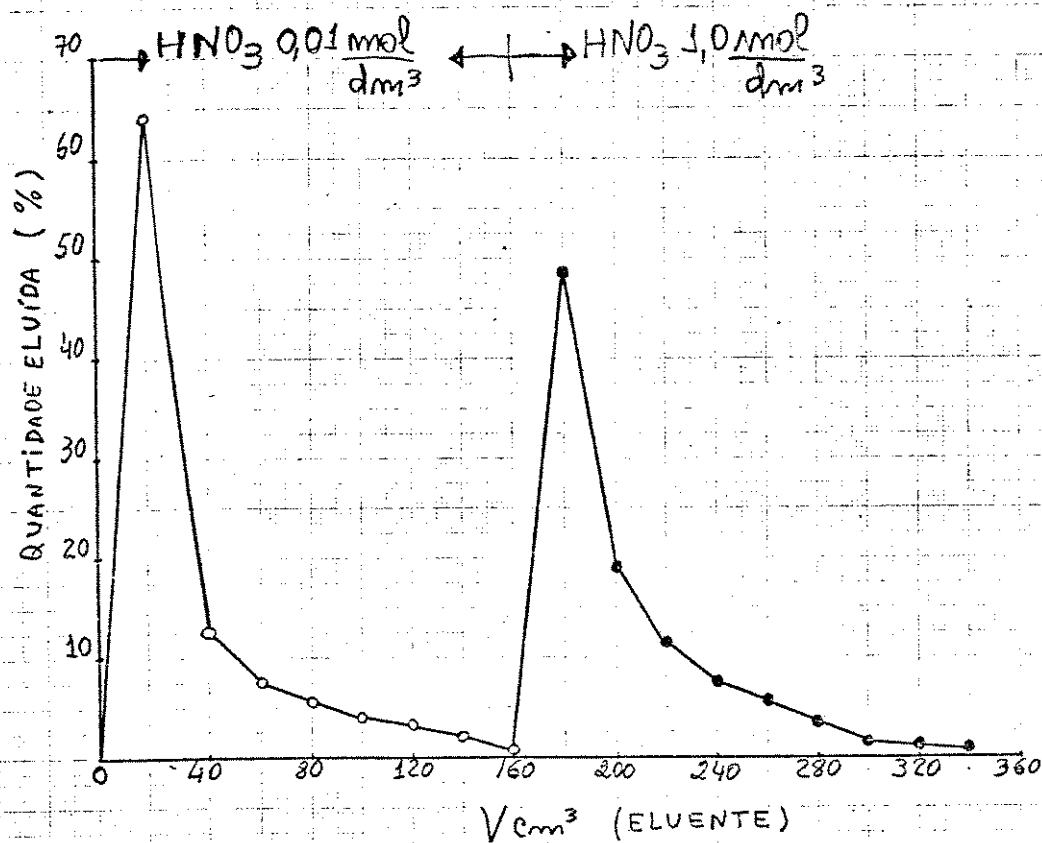


Figura 52- Separação em coluna dos cátions divalentes Ni(o) e Pb(.) com ar
senofosfato de titânio.

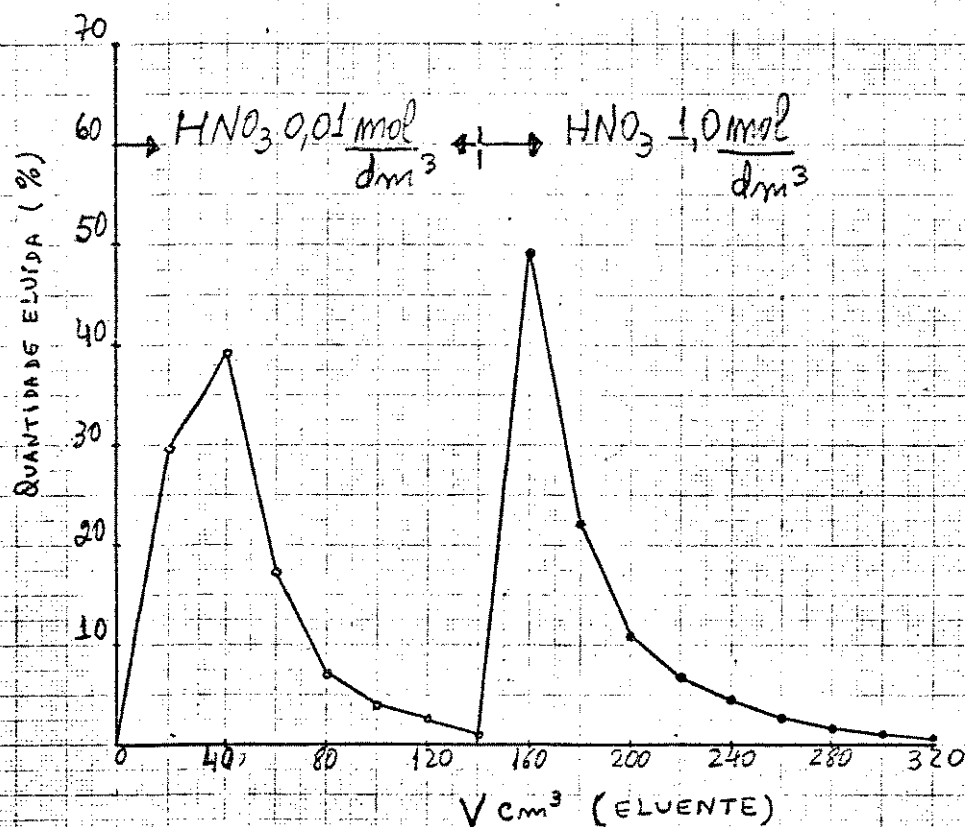


Figura 53- Separação em coluna dos cátions divalentes Cd(o) e Pb(.) com ar
senofosfato de titânio.

Tabela 31 - Resultados da troca de íons Zn(II) com TAP em so
lução aquosa a 298K

Ci $\frac{\text{mmol}}{\text{dm}^3}$	Cf $\frac{\text{mmol}}{\text{dm}^3}$	Nf $\frac{\text{meq}}{\text{g}}$	$\bar{X}_M$	log Ks
1,82	1,62	0,14	0,05	-5,21
3,63	3,36	0,24	0,09	-4,92
5,45	5,09	0,29	0,11	-4,80
9,09	8,60	0,40	0,15	-4,50
10,90	10,34	0,42	0,16	-4,40
12,72	12,19	0,46	0,18	-4,47
14,54	13,92	0,48	0,18	-4,35
16,35	15,73	0,51	0,20	-4,36
18,17	17,55	0,51	0,20	-4,36
19,44	18,62	0,49	0,19	-4,41

Tabela 32 - Resultados da troca de íon Cd(II) com TAP em so
lução aquosa a 298K

Ci $\frac{\text{mmol}}{\text{dm}^3}$	Cf $\frac{\text{mmol}}{\text{dm}^3}$	Nf $\frac{\text{meq}}{\text{g}}$	$\bar{X}_M$	log Ks
1,72	1,31	0,32	0,12	-4,00
2,87	2,40	0,38	0,15	-4,03
4,01	3,50	2,42	0,16	-4,05
5,73	5,18	0,46	0,18	-4,07
8,60	7,98	0,52	0,20	-4,06
11,47	10,80	0,56	0,22	-4,06
14,33	13,64	0,59	0,23	-4,07
17,20	16,49	0,61	0,23	-4,10
20,07	19,35	0,62	0,24	-4,12
22,93	22,22	0,62	0,24	-4,17
25,80	25,08	0,63	0,24	-4,17

Tabela 33 - Resultados da troca de íons Pb(II) com TAP em so
lução aquosa a 298K

Ci $\frac{\text{mmol}}{\text{dm}^3}$	Cf $\frac{\text{mmol}}{\text{dm}^3}$	Nf $\frac{\text{meq}}{\text{g}}$	$\bar{X}_M$	log Ks
0,75	0,08	0,53	0,21	-2,11
1,12	0,12	0,81	0,31	-1,61
1,49	0,21	1,02	0,39	-1,42
1,87	0,34	1,17	0,45	-1,32
2,61	0,79	1,39	0,53	-1,31
2,98	1,07	1,52	0,59	-1,23
5,96	3,58	1,90	0,73	-1,06
8,94	6,12	2,28	0,88	0,36
11,92	8,92	2,44	0,94	0,16
13,06	9,84	2,59	1,00	2,83
14,90	11,70	2,62		
16,79	13,30	2,78		
17,88	14,54	2,74		
18,66	15,09	2,83		
20,86	17,34	2,92		
23,84	20,30	2,94		
26,82	23,16	3,06		
29,80	26,18	3,03		

Tabela 34 - Resultados da troca de íons Hg(II) com TAP em so
lução aquosa a 298K.

Ci $\frac{\text{mmol}}{\text{dm}^3}$	Cf $\frac{\text{mmol}}{\text{dm}^3}$	Nf $\frac{\text{meq}}{\text{g}}$	$\bar{X}_M$	log Ks
0,96	0,06	0,74	0,28	-1,47
1,25	0,21	0,83	0,32	-1,79
1,44	0,22	0,99	0,38	-1,51
1,92	0,38	1,27	0,49	-1,26
2,40	0,70	1,33	0,51	-1,38
2,88	1,21	1,34	0,52	-1,61
3,12	1,38	1,40	0,54	-1,57
4,80	2,85	1,55	0,60	-1,60
6,24	4,12	1,69	0,65	-1,51
6,72	4,57	1,73	0,66	-1,50
9,60	7,20	1,91	0,73	-1,32
12,00	9,32	2,15	0,83	-0,91
12,48	9,79	2,18	0,84	-0,85
14,40	11,52	2,29	0,88	-0,56
16,80	13,82	2,39	0,92	-0,26
18,72	15,69	2,46	0,95	0,06
19,20	16,06	2,52	0,97	0,65
21,60	18,38	2,56	0,98	1,10
24,00	20,74	2,58	0,99	1,91
28,08	24,94	2,55	0,98	0,87

Tabela 35 - Resultados da troca de íons Zn(II) com TP em solução aquosa a 298K.

Ci $\frac{\text{mmol}}{\text{dm}^3}$	Cf $\frac{\text{mmol}}{\text{dm}^3}$	Nf $\frac{\text{meq}}{\text{g}}$	$\bar{X}_M$	log Ks
2,16	1,81	0,26	0,10	-4,40
4,32	3,88	0,34	0,13	-4,36
6,47	5,99	0,39	0,15	-4,35
8,63	8,12	0,42	0,16	-4,38
10,79	10,25	0,44	0,17	-4,40
12,95	12,41	0,44	0,17	-4,47
15,11	14,56	0,45	0,18	-4,49
17,26	16,71	0,46	0,18	-4,52
19,42	18,85	0,47	0,19	-4,52
21,58	21,00	0,48	0,19	-4,55

Tabela 36 - Resultados da troca de íons Cd(II) com TP em solução aquosa a 298K.

Ci $\frac{\text{mmol}}{\text{dm}^3}$	Cf $\frac{\text{mmol}}{\text{dm}^3}$	Nf $\frac{\text{meq}}{\text{g}}$	$\bar{X}_m$	log Ks
1,40	1,00	0,31	0,12	-3,94
2,80	2,35	0,36	0,14	-4,10
4,67	4,22	0,37	0,15	-4,30
7,01	6,48	0,44	0,17	-4,23
9,34	8,76	0,48	0,19	-4,19
11,68	11,08	0,50	0,20	-4,23
14,02	13,40	0,51	0,20	-4,27
18,69	18,06	0,52	0,20	-4,34
21,02	20,42	0,50	0,20	-4,45

Tabela 37 - Resultados da troca de íons Pb(II) com TP em solução aquosa a 298K.

Ci $\frac{\text{mmol}}{\text{dm}^3}$	Cf $\frac{\text{mmol}}{\text{dm}^3}$	Nf $\frac{\text{meq}}{\text{g}}$	$\bar{X}_M$	log Ks
1,25	0,18	0,88	0,34	-1,63
1,87	0,70	0,97	0,38	-2,04
2,49	1,07	1,16	0,45	-1,87
3,12	1,60	1,24	0,49	-1,89
3,74	2,14	1,29	0,50	-1,90
4,36	2,67	1,41	0,55	-1,82
6,23	4,36	1,58	0,62	-1,74
9,35	7,24	1,76	0,69	-1,60
9,35	7,02	1,86	0,73	-1,34
12,46	10,18	1,90	0,75	-1,42
15,58	13,16	2,02	0,79	-1,22
18,70	16,06	2,20	0,86	-0,87
21,81	19,08	2,30	0,90	-0,57
23,68	20,92	2,20	0,86	-0,92
24,93	22,17	2,32	0,91	-0,57
28,04	25,30	2,31	0,91	-0,64

Tabela 38 - Resultados da troca de íons Hg(II) com TP em solução aquosa a 298K.

Ci $\frac{\text{mmol}}{\text{dm}^3}$	Cf $\frac{\text{mmol}}{\text{dm}^3}$	Nf $\frac{\text{meq}}{\text{g}}$	$\bar{X}_M$	log Ks
0,96	0,02	0,82	0,32	-0,87
1,10	0,05	0,86	0,34	-1,13
1,44	0,08	1,11	0,43	-0,83
1,47	0,16	1,06	0,41	-1,23
1,84	0,25	1,28	0,50	-1,03
1,92	0,28	1,35	0,53	-0,97
3,36	0,61	2,25	0,88	0,59
4,80	1,35	2,89		
5,52	1,52	3,21		
7,20	2,93	3,34		
9,20	4,53	3,73		
9,60	4,86	3,79		
12,00	7,06	4,07		
12,80	7,73	4,12		
14,40	9,16	4,25		
16,56	11,14	4,38		
18,26	12,70	4,45		
19,20	13,65	4,52		
21,60	15,74	4,75		
21,91	15,80	4,86		
24,00	17,94	4,90		
25,56	19,31	5,02		
29,22	22,88	5,06		
32,87	26,53	5,02		

Tabela 39 - Resultados da troca de íons Zn(II) com TA em solução aquosa a 298K.

Ci $\frac{\text{mmol}}{\text{dm}^3}$	Cf $\frac{\text{mmol}}{\text{dm}^3}$	Nf $\frac{\text{meq}}{\text{g}}$	$\bar{X}_M$	log Ks
1,93	1,69	0,20	0,08	-4,82
3,08	2,80	0,23	0,09	-4,81
3,85	3,57	0,24	0,10	-4,85
5,78	5,45	0,28	0,11	-4,81
7,70	7,35	0,31	0,12	-4,79
9,63	9,24	0,34	0,14	-4,74
11,55	11,15	0,36	0,14	-4,72
13,48	13,04	0,39	0,16	-4,67
15,41	14,96	0,40	0,16	-4,68
17,33	16,89	0,40	0,16	-4,73
19,25	18,84	0,39	0,16	-4,73

Tabela 40 - Resultados da troca de íons Cd(II) com TA em solução aquosa a 298K.

Ci $\frac{\text{mmol}}{\text{dm}^3}$	Cf $\frac{\text{mmol}}{\text{dm}^3}$	Nf $\frac{\text{meq}}{\text{g}}$	$\bar{X}_M$	log Ks
1,72	1,39	0,25	0,10	-4,36
2,86	2,51	0,28	0,11	-4,48
5,73	5,32	0,33	0,13	-4,56
8,58	8,14	0,36	0,14	-4,59
11,46	10,95	0,41	0,16	-4,50
14,33	13,76	0,45	0,18	-4,47
17,20	16,54	0,52	0,21	-4,30
20,07	19,36	0,55	0,22	-4,27
22,93	22,25	0,53	0,23	-4,28
25,80	25,06	0,57	0,23	-4,32

Tabela 41 - Resultados da troca de íons Hg(II) com TA em solução aquosa a 298K.

Ci $\frac{\text{mmol}}{\text{dm}^3}$	Cf $\frac{\text{mmol}}{\text{dm}^3}$	Nf $\frac{\text{meq}}{\text{g}}$	$\bar{X}_M$	log Ks
0,96	0,04	0,75	0,30	-1,21
1,10	0,06	0,84	0,34	-1,20
1,44	0,22	0,96	0,38	-1,51
1,47	0,25	0,98	0,39	-1,54
1,84	0,36	1,20	0,48	-1,31
2,21	0,57	1,32	0,53	-1,27
3,36	1,45	1,53	0,61	-1,31
3,68	1,77	1,54	0,62	-1,37
4,80	2,85	1,60	0,64	-1,47
7,20	5,03	1,75	0,70	-1,39
7,36	5,29	1,68		
9,60	7,49	1,71	0,67	-1,68
11,04	8,87	1,74		
12,00	9,88	1,71	0,69	-1,73
14,40	12,17	1,76	0,70	-1,70
16,80	14,64	1,78	0,71	-1,77
18,40	16,11	1,84	0,74	-1,66
19,20	17,06	1,77	0,71	-1,85
21,60	19,41	1,82	0,73	-1,79
24,00	21,74	1,79	0,72	-1,86

Tabela 42 - Resultados da troca de íons Pb(II) com TA em so
lução aquosa a 298K.

Ci $\frac{\text{mmol}}{\text{dm}^3}$	Cf $\frac{\text{mmol}}{\text{dm}^3}$	Nf $\frac{\text{meq}}{\text{g}}$	$\bar{X}_M$	log Ks
0,75	0,08	0,53	0,21	-2,08
1,12	0,16	0,76	0,30	-1,80
1,49	0,27	0,99	0,40	-1,56
1,85	0,66	0,94	0,38	-2,00
2,24	0,89	1,06	0,42	-1,91
3,09	1,49	1,20	0,48	-1,81
3,73	2,18	1,25	0,50	-1,96
5,60	3,84	1,40	0,56	-1,90
6,18	4,46	1,34	0,53	-2,05
9,26	7,42	1,49	0,60	-2,01
11,20	9,22	1,59	0,63	-1,90
12,35	10,38	1,56	0,62	-1,99
13,06	11,14	1,54	0,62	-2,08
14,93	12,87	1,65	0,66	-1,92
18,53	16,28	1,66	0,66	-1,92
18,66	16,48	1,74	0,70	-1,84
21,62	19,30	1,77	0,71	-1,80
24,70	22,31	1,78	0,71	-1,80
27,79	25,40	1,80	0,73	-1,76
30,90	28,47	1,81	0,72	-1,82

Tabela 43 - Resultados da separação dos cátions Cu(II) e Pb(II) em coluna com TAP.

Amostra	Eluente	Volume (cm ³)	quantidade eluída (%)	
			Cu	Pb
1	A	20	46,60	
2	"	"	22,35	
3	"	"	10,90	
4	"	"	7,64	
5	"	"	5,55	
6	"	"	3,77	
7	A	"	1,98	
8	"	"	1,19	
9	B	"		49,85
10	"	"		25,07
11	"	"		9,67
12	"	"		5,72
13	"	"		3,95
14	"	"		2,34
15	"	"		1,78
16	"	"		0,99
17	B	"		0,60

Tabela 44 - Resultados da separação dos cátions Ni(II) e Pb(II) em coluna com TAP.

Amostra	Eluente	Volume (cm ³)	Quantidade Eluída (%)	
			Ni	Pb
1	A	20	64,06	
2	"	"	12,40	
3	"	"	7,54	
4	"	"	5,58	
5	"	"	4,09	
6	"	"	3,32	
7	A	"	2,16	
8	"	"	0,77	
9	B	"		48,76
10	"	"		19,30
11	"	"		11,44
12	"	"		7,36
13	"	"		5,77
14	"	"		3,58
15	"	"		1,39
16	"	"		1,39
17	B	"		0,99

Tabela 45 - Resultados da separação dos cátions Co(II) e Pb(II) em coluna com TAP.

Amostra	Eluente	Volume (cm ³)	Quantidade Eluída (%)	
			Co	Pb
1	A	20	31,46	
2	"	"	42,77	
3	"	"	6,49	
4	"	"	5,11	
5	"	"	3,74	
6	"	"	3,15	
7	"	"	2,36	
8	"	"	1,97	
9	A	"	1,77	
10	"	"	1,18	
11	B	"	-	50,27
12	"	"		23,46
13	"	"		7,10
14	"	"		5,52
15	"	"		4,93
16	"	"		3,70
17	"	"		2,66
18	"	"		1,58
19	B	"		0,79

Tabela 46 - Resultados da separação dos cátions Cd(II) e Pb(II) em coluna com TAP.

Amostra	Eluente	Volume (cm ³)	Quantidade Eluída (%)	
			Cd	Pb
1	A	20	29,47	
2	"	"	39,09	
3	"	"	17,28	
4	"	"	6,87	
5	"	"	3,87	
6	A	"	2,55	
7	"	"	0,95	
8	B	"		49,25
9	"	"		22,09
10	"	"		10,75
11	"	"		6,77
12	"	"		4,58
13	"	"		2,79
14	"	"		1,79
15	"	"		1,19
16	"	"		0,80