

**"TERMOQUÍMICA DE INTERAÇÕES ÁCIDO-BASE
ENVOLVENDO SOLUÇÕES E SUPERFÍCIES SÓLIDAS:
CÁLCULOS EM TITULAÇÕES CALORIMÉTRICAS"**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

EULER MARTINS LAGE

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

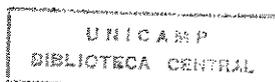
**"TERMOQUÍMICA DE INTERAÇÕES ÁCIDO-BASE ENVOLVENDO SOLUÇÕES E
SUPERFÍCIES SÓLIDAS: CÁLCULOS EM TITULAÇÕES CALORIMÉTRICAS"**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

EULER MARTINS LAGE

ORIENTADOR PROF. DR. AÉCIO PEREIRA CHAGAS

CAMPINAS (SP) 1995



160/56
95/1591

Dedico este trabalho:
à minha namorada Denise A. De Oliveira,
aos meus pais:
Marilda Duarte Lage e
Márcio Martins Lage (in memorian),
aos meus irmãos Eura e Márcio e
a todos os meus amigos

AGRADECIMENTOS:

Ao Dr. Alexandre Romildo Zandonadi, do Departamento de Química do IPT, pela amostra de montmorilonita;

Ao laboratório Puriquima, através do Prof. Dr. José Salvador Barone, pela análise química da argila;

À Neuza, Vera, Eunice, Carlos Franco, Anísio, Bira, Carlos Peixoto, Damasceno, Elvío, Elza, Leonardo, Lilian, Sílvia, Reinaldo, Silvana, Sirlei, Toshio, César, Rodolfo, Regina, Mika, Fábio, Ana, Cláudio, Akira ... ;

Ao Cristiano, velho companheiro de jornada;

Ao Plínio, pela amizade, pelo computador e pelo desenho das figuras 6 e 8;

Ao Marcos (Caveira), pela imprescindível ajuda na confecção do programa;

Ao Ralpho, pela ajuda com o raio-X;

Ao Aluisio pelas dicas e pelo caminho já preparado;

Ao Prof. Aécio pela orientação;

Aos professores Simoni, Renato, Pedro, Yoshitaka, Airoidi e Volpe;

Ao Sérgio, Osmar e tantos outros da M-6, ao André, Michel, André Michel, Fernando e Ricardo;

À Denise, pelo apoio constante, dentre outras coisas;

À minha família, por tudo e mais um pouco;

A todos que esqueci, a todos os amigos e a mim mesmo.

RESUMO

"TERMOQUÍMICA DE INTERAÇÕES ÁCIDO-BASE ENVOLVENDO SOLUÇÕES E SUPERFÍCIES SÓLIDAS: CÁLCULOS EM TITULAÇÕES CALORIMÉTRICAS"

Euler Martins Lage

Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas-C.P.6154

13081-970 Campinas S.P.

O conhecimento da energética da interação de argilas com substâncias orgânicas é fundamental para a compreensão de muitos processos agrícolas e industriais. Esse estudo foi realizado de acordo com esta perspectiva e está dividido em duas partes. Na primeira elaborou-se um programa computacional (programa **CATES**), em linguagem PASCAL, baseado no método do erro mínimo quadrático, para o cálculo do número de sítios ativos da superfície, da constante de equilíbrio e da variação de entalpia para interações entre superfícies sólidas e soluções líquidas, a partir de dados de titulação calorimétrica. Utilizou-se dados obtidos para os sistemas: (a) caulinita monoiônica (H^+ , Cu^{2+} e Al^{3+}) com N,N-dimetilacetamida em hexano, (b) sílica gel funcionalizada com 3-mercaptopropil-trimetoxissilano com cátions metálicos (Ag^+ e Hg^{2+}) em água e etanol e (c) montmorilonita monoiônica (Ca^{2+}) com piridina em hexano.

Na segunda parte desse trabalho estudou-se a interação entre montmorilonita monoiônica (Ca^{2+}) e piridina, em meio pouco solvatante (hexano). A montmorilonita utilizada provém da bentonita "*Boa Vista*" (Campina Grande, PB), tendo sido purificada e caracterizada por análise química, difração de raio-X, espectroscopia no infra-vermelho, determinação da capacidade de troca catiônica, medida da área superficial, análise termogravimétrica e calorimetria de varredura diferencial. Fez-se a determinação da isoterma de adsorção da piridina na montmorilonita (Ca^{2+}) em hexano e a titulação calorimétrica do mesmo sólido, suspenso em hexano, com a respectiva solução de piridina (ambas as determinações foram feitas a 298 K).

Os resultados da espectroscopia infra-vermelho permitem concluir que a piridina se liga a superfície do argilomineral através de ligações de hidrogênio e coordenação ao cátion metálico (ácido de Lewis).

De acordo com os resultados, conclui-se que os modelos utilizados para caracterizar a interação sólido-adsorbato, através de cálculos de valores médios de constantes de equilíbrio e variações de entalpia, não se adequam aos sistemas aqui estudados. O principal motivo é, provavelmente, a diferença nas características químicas entre os diversos sítios de um mesmo material, tornando sem sentido físico estes valores médios calculados, sendo preferível a utilização de curvas de entalpia diferencial de adsorção em função da fração coberta, para a descrição energética dessas interações.

6/Abril/1995

ABSTRACTS

"TERMOCHEMISTRY OF ACID-BASE INTERACTION INVOLVING SOLUTIONS AND SOLID SURFACES: CALCULATIONS IN CALORIMETRIC TITRATION"

Euler Martins Lage

Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas - C.P.6154
13081-970 Campinas S.P. Brazil

The energetic interaction of clays with organic compounds is fundamental to the knowledge of many industrial and agricultural processes. This work is embedded in this perspective and consists of two parts. In the first, a computer program (program **CATES**), in PASCAL language, was developed for the determination of the numbers of active sites in a solid surface, the equilibrium constants and the variation of enthalpy for interaction between solid surface and a liquid solution, by using only calorimetric titration data. This calculation is based on the least square method. The data used in the program **CATES** was obtained for the systems: (a) monoionic kaolinite (H^+ , Cu^{2+} and Al^{3+}) with N,N-dimethylacetamide (DMA), in hexane; (b) 3-mercaptopropyl-trimethoxysilane functionalized silica-gel with solution of Ag^+ and Hg^{2+} in water and ethanol as well; (c) monoionic montmorillonite(Ca^{2+}) with pyridine in hexane.

In the second part of this work, the interaction between monoionic montmorillonite(Ca^{2+}) and pyridine in hexane was studied. The montmorillonite used was deriving from the bentonite "Boa Vista" (Campina Grande, PB, Brazil); it was purified and characterized by chemical analysis, X-ray diffractometry, infra-red (*IR*) spectroscopy, cation exchange capacity determination, surface area measure, thermogravimetric analysis and differential scanning calorimetry. The adsorption isotherm of pyridine on montmorillonite(Ca^{2+}) in hexane suspension was determined as well the calorimetric titration of the same solid with pyridine in hexane. Both the determination were made at 298 K.

The results of the *IR* spectroscopy allow to conclude that the pyridine is bounded at the clay mineral surface by means of hydrogen bond and coordination at the metallic cation (Lewis acid).

By the obtained results, it follows that the models used for characterize the interaction solid-adsorbate, by the determination of medium values of equilibrium constants and enthalpy variation, are not adequate for the systems here studied. The principal reason was, probably, the difference in the chemical characteristics of the diverse sites in the solid surface. The adsorption differential enthalpy against covered fraction curve explains preferably these interactions.

April/6/1995

ÍNDICE

I.- Introdução.....	1
I.1- Argilas.....	1
I.1-a Principais Fatores Responsáveis Pelas Propriedades Das Argilas.....	6
I.2- Capacidade De Troca Iônica de Argilominerais.....	7
I.3- Interação Argila-Água.....	8
I.4- Acidez Das Argilas.....	9
I.5- Interação Entre Argilas E Poluentes Inorgânicos E Orgânicos.....	9
I.6- A Sílica-Gel.....	10
I.7- Isoterma De Adsorção.....	11
I.8- Titulação Calorimétrica.....	13
I.8.a O Calculo De ΔH	13
I.9- Objetivos.....	14
I.10- O Método Do Erro Mínimo Quadrático Aplicado Ao Cálculo De K , n , E Da Variação De Entalpia Para Titulações Calorimétricas Envolvendo Interações Entre Sólidos E Soluções.	15
I.10.a- O Método Do Erro Mínimo Quadrático.....	16
I.10.b Aplicação Do Método Do Erro Mínimo Quadrático ao Cálculo de K , ΔH e n_s Para Titulações Calorimétricas Envolvendo Interações Entre Superfícies Sólidas E Soluções	17
I.10.c- O Programa "Cálculo Da Termoquímica De Superfícies De Sólidos"-(CATES).....	21
i- Procedimento.....	21
I.10.d- O Programa.....	23

I.10.e. Diagrama de blocos do programa CATES	24
II- Parte Experimental.....	24
II.1 Reagentes.....	24
II.1.a Hexano.....	24
II.1.b Piridina.....	24
II.1.c Água.....	26
II.1.d Argila.....	26
i. Eliminação De Matéria Orgânica.....	26
ii Eliminação De Óxidos De Ferro.....	26
iii. Eliminação De Quartzo E Outras Impurezas Orgânicas E Inorgânicas.....	27
iv Preparação Da Argila Monoiónica.....	27
II.2 Determinação Da Capacidade De Troca Iônica Da Argila.....	28
II.3 Área Superficial Da Argila.....	28
II.4 Difractometria De Raio-X	28
II.5 Análise Térmica.....	29
II.6 Espectroscopia Na Região Do Infravermelho.....	29
II.7 Isoterma De Adsorção De Solução De Piridina Sobre A Argila(Ca^{2+}).....	29
II.8 Titulação Calorimétrica.....	31
II.8.a O Calorímetro.....	31
i. A Célula De Titulação.....	31
ii. Calibração Do Microcalorímetro.....	34
iii. A Titulação Calorimétrica	35
III Resultados E Discussão.....	37
III.1 Caracterização, Titulação Calorimétrica E Isoterma De Adsorção Da Argila	37
III.1.a Análise Da Argila.....	37

i Análise Química Da Argila.....	38
ii Determinação Da Capacidade De Troca Catiônica.....	39
iii Difração De Raio-X	39
iv. Métodos Térmicos De Análise.....	40
v. Área Superficial Da Argila	42
vi. Espectroscopia Na Região Do Infravermelho.....	42
III.2 Isoterma De Adsorção.....	46
III.3 Titulação Calorimétrica.....	50
III.4 O Método Das Tangentes Para O Cálculo De ΔH	55
III.5 O Método Do Erro Mínimo Quadrático Aplicado À Determinação De K , ΔH E n_s	56
III.6 Comparação Dos Resultados Obtidos Pelos Diferentes Métodos	59
III.7 Termoquímica Das Interações Sólido-Líquido	60
IV. Conclusão	63
V. Bibliografia	64
VI. Apêndice	66

"TERMOQUÍMICA DE INTERAÇÕES ÁCIDO-BASE ENVOLVENDO SOLUÇÕES E SUPERFÍCIES SÓLIDAS: CÁLCULOS EM TITULAÇÕES CALORIMÉTRICAS"

I.- INTRODUÇÃO

I.1- ARGILAS

As argilas são materiais naturais, terrosos, de granulação fina, que adquirem plasticidade quando umedecidas com uma certa quantidade de água. São constituídas basicamente pelos minerais argilosos (argilominerais), além de quartzo, gibsitita, matéria orgânica e outras impurezas ⁽¹⁾.

Os argilominerais são extremamente importantes do ponto de vista mineralógico, geológico, industrial, agrícola, etc., tanto pela sua abundância, quanto por características, como alta capacidade de adsorção, acidez localizada, forma específica e intensa interação com moléculas de água ^(2,3,4). São os mais ativos dos minerais constituintes do solo, sendo isso devido principalmente à grande área superficial das partículas finas, à suas características coloidais e a aspectos estruturais inerentes^(5,6).

São constituídos de silicatos hidratados, principalmente de alumínio, ferro e magnésio, que se organizam a partir de dois grupos fundamentais: grupos tetraédricos e octaédricos de átomos ou íons hidroxila ao redor de pequenos cátions ^(1,3).

Os grupos tetraédricos estão ligados entre si para formarem folhas hexagonais contínuas, enquanto que os grupos octaédricos estão ligados hexagonalmente em folhas octaédricas. O empilhamento de uma folha tetraédrica com uma octaédrica forma uma camada 1:1(figura 1)⁽²⁾.

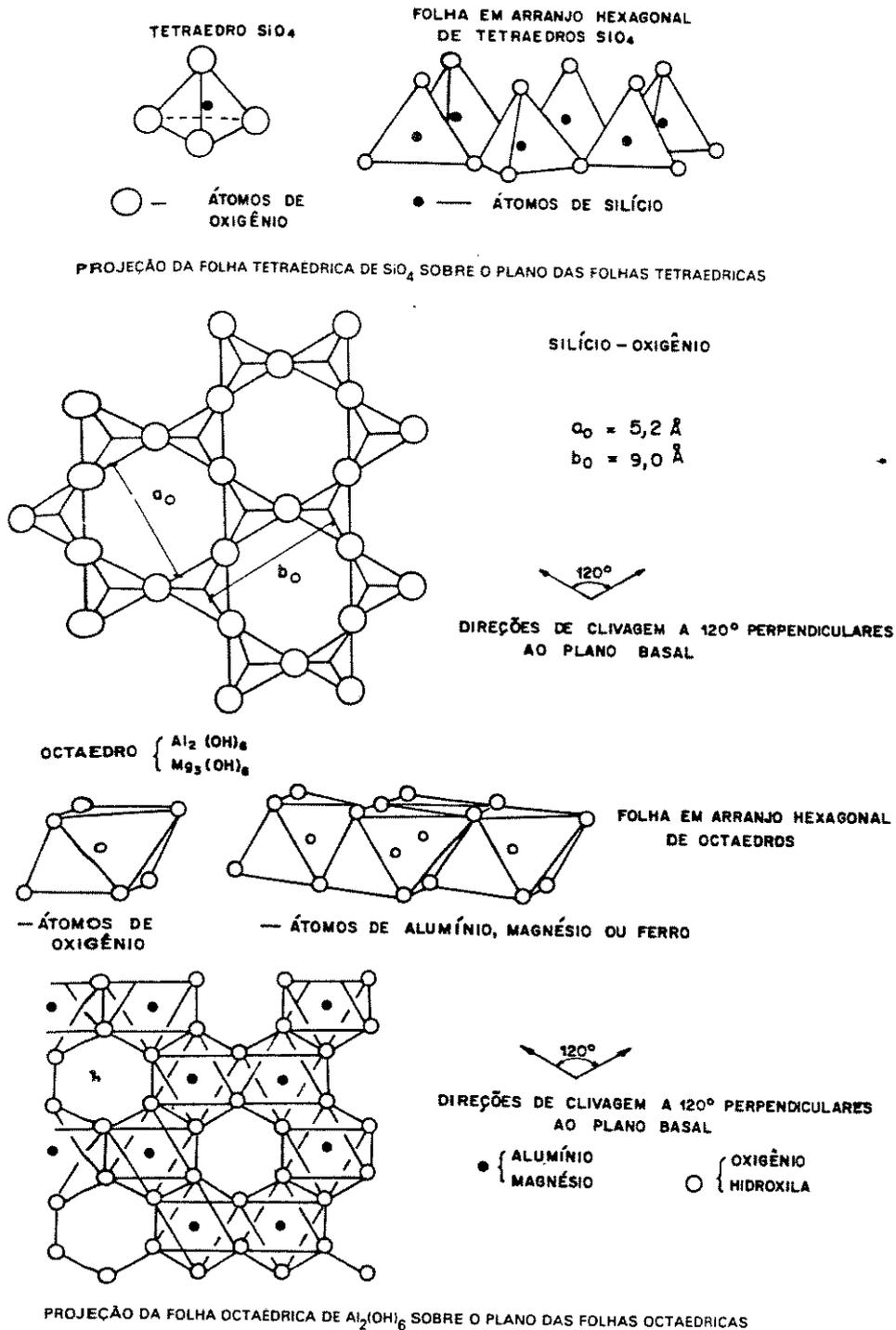


FIGURA 1 Unidades estruturais das argilas.

De acordo com a classificação simplificada de Grim ^(1,2), os argilominerais podem ser classificados da seguinte maneira:

I- Não cristalinos : *grupo dos alofanos*

II- Cristalinos :

A- Tipos de duas camadas (1:1) :

1. equidimensional : *caulinita*

2. alongado : *haloisita*

B- Tipos de três camadas (2:1) :

1- com espaçamento intercamadas expansível :

a. equidimensional : *esmeclita e vermiculita*

b. alongado: *saponita e nontronita*

2- com espaçamento intercamadas não expansível: *ilita*

C- Camadas mistas regulares: *clorita*

D- Tipos estruturais em cadeia: *paligorsquita e sepiolita*

Neste trabalho a atenção foi focalizada sobre dois argilominerais: a caulinita e a montmorilonita, sendo está do grupo das esmeclitas.

A caulinita é formada pelo empilhamento regular de camadas 1:1 em que cada camada consiste de uma folha de tetraedros SiO_4 e uma folha de octaedros $\text{Al}_2(\text{OH})_6$, ligados entre si em apenas uma camada, através de átomos de oxigênios em comum (figura 2) ^(1,3,7). A montmorilonita é constituída por duas folhas tetraédricas de silicato, com uma folha central octaédrica, unidas entre si por átomos de oxigênios em comum (argila 2:1) (figura 3) ^(2,7).

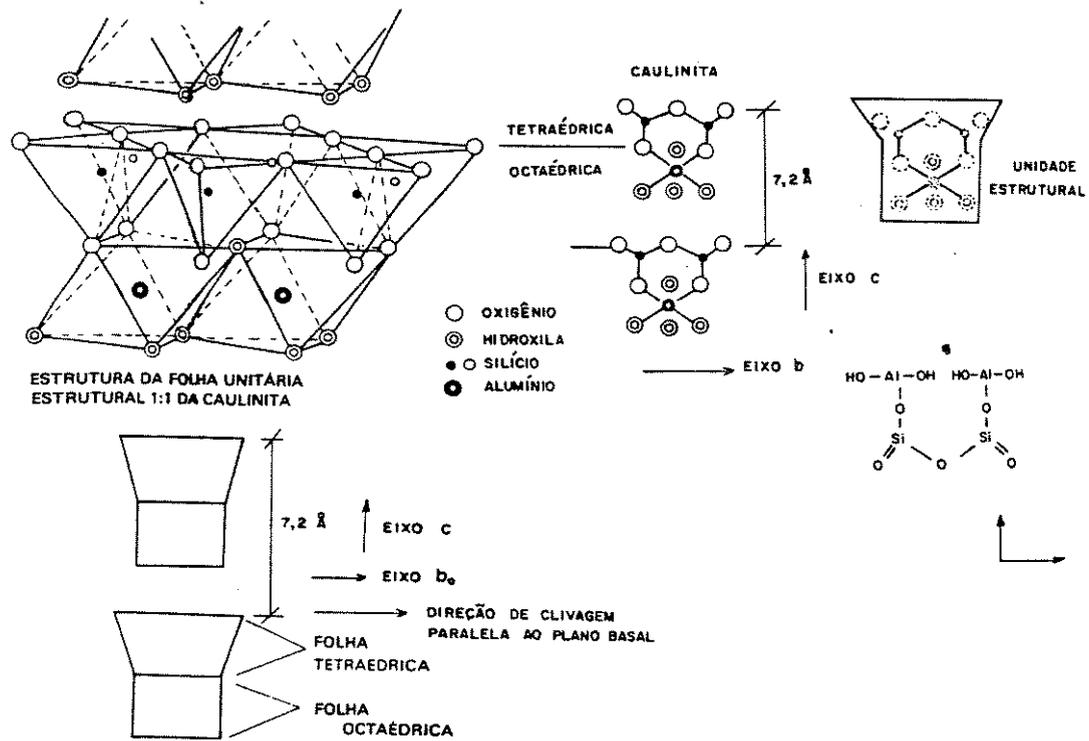


FIGURA 2: Representação esquemática da estrutura cristalina da caulinita ⁽²⁾.

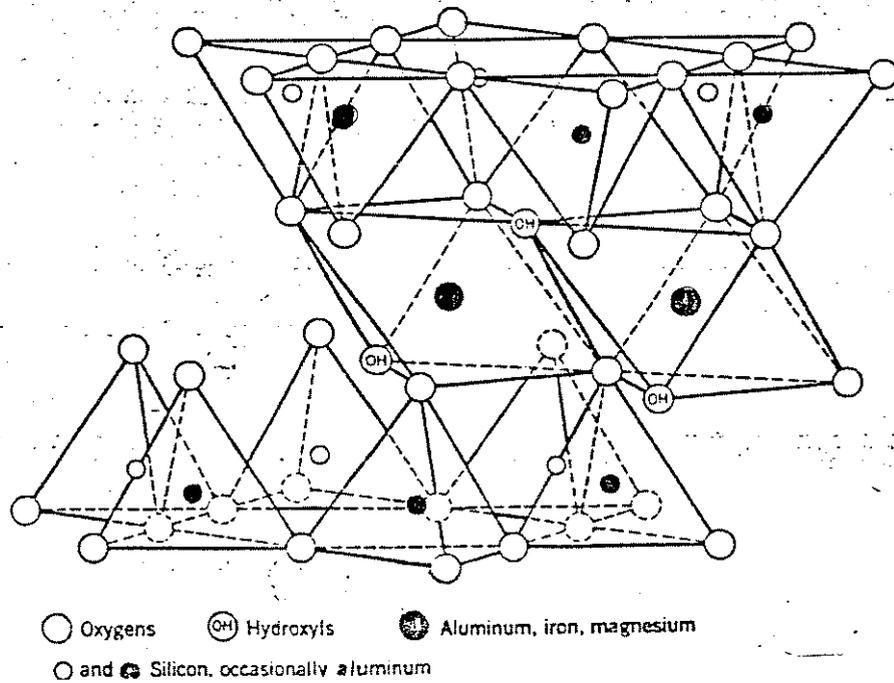


FIGURA 3: Representação esquemática da estrutura da montmorilonita ⁽¹⁾.

As camadas 2:1 sucessivas de montmorilonita, estão ligadas frouxamente entre si. Camadas de espessuras variáveis, de água ou de outras moléculas polares, podem entrar entre elas, chegando a separá-las totalmente. Quando a montmorilonita anidra é colocada em contato com água, os cátions trocáveis se hidratam, a água penetra entre as lamelas ou plaquetas, e o espaçamento basal aumenta. Nessas condições, os cátions interlamelares são suscetíveis de serem trocados por outros cátions, em uma reação química estequiométrica. A espessura entre camadas (interlamelar) varia com a natureza do cátion interlamelar, da quantidade de água disponível ou de outras moléculas polares, sem alterar os valores das reflexões cristalinas de raio-x ^(1,2).

A fórmula teórica do grupo da esmectita é $Al_4Si_3O_{20}(OH)_4.nH_2O$ (n=água interlamelar), e a da montmorilonita é $(Al_{2-x}Mg_x)(Si_{4-y}Al_y)O_{10}(OH)_2M^{x+y}.nH_2O$, onde M é um cátion interlamelar, x e y são as substituições octaédricas e tetraédricas, respectivamente, e $x > y$. Os argilominerais naturais sempre diferem dessa composição, devido à substituições isomórficas no retículo cristalino e nos cátions trocáveis ^(2,4).

A ligação relativamente fraca entre as camadas e o elevado grau de substituição isomórfica, tornam fácil a clivagem, em meio líquido, das partículas de argilominerais esmectíticos; há uma tendência muito grande à separação das camadas estruturais em meio aquoso, podendo ir até a monocamada estrutural de 1 nm ^(2,5).

Como consequência, as partículas de esmectita são de pequenas dimensões e extremamente finas. Por isso, não tem sentido medir a distribuição granulométrica, por exemplo, da montmorilonita sódica, uma vez que variações de concentração da fase dispersa e do eletrólito dispersante provocam uma separação ou agregação das camadas estruturais. Essa característica diferencia, fundamentalmente, a montmorilonita da caulinita, já que, no caso dessa última, é possível isolar um cristal, uma partícula ou uma "micela" coloidal de caulinita, enquanto que, para a montmorilonita tem-se sempre agregados de espessura variável ^(2,7).

I.1-a PRINCIPAIS FATORES RESPONSÁVEIS PELAS PROPRIEDADES DAS ARGILAS ⁽¹⁻⁸⁾

i) Composição e estrutura das argilas:

Pequenas variações na concentração dos argilominerais, presentes em uma amostra de argila, bem como no seu grau de cristalinidade, podem alterar significativamente as propriedades das argilas.

Outros fatores a serem levados em consideração são a morfologia e a composição química dos argilominerais que podem variar dentro de certos limites, para um mesmo argilomineral.

ii) Composição de minerais não argilosos:

A abundância, a distribuição granulométrica e a natureza dos minerais não argilosos presentes nas argilas, são de extrema importância para a caracterização das mesmas. Como exemplos de minerais não argilosos tem-se o quartzo, a gipsita, goetita, calcita, dolomita, mica, pirita, feldspato etc.

Em argilas contendo uma quantidade apreciável de minerais não argilosos, é necessário removê-los antes de se analisar o argilomineral. Geralmente uma separação granulométrica é suficiente, já que os minerais não argilosos tendem a coalescer em partículas maiores do que as dos argilominerais. Entretanto, em presença de óxidos de ferro, alumínio e manganês, de alguns carbonatos extremamente finos e de matéria orgânica é necessário, às vezes, a utilização de métodos químicos para a sua remoção. Deve-se, nesse caso, tomar cuidado para evitar que os agentes químicos alterem os argilominerais.

iii) Matéria orgânica:

Nas argilas, o material orgânico pode estar presente de várias maneiras diferentes: como partículas de vegetais ou restos de animais, como moléculas orgânicas adsorvidas na superfície dos argilominerais ou mesmo intercaladas entre as camadas de silicatos.

Pode-se determinar a quantidade total de matéria orgânica por perda ao fogo ou por análise térmica. A técnica de difração de raio-x permite indicar a presença de matéria orgânica intercalada.

O estudo da matéria orgânica, contida em materiais argilosos, tem sido objeto de inúmeros trabalhos por várias razões, destacando-se aspectos relacionados a poluição ambiental e ecologia, a agricultura e a

processos geológicos, como a gênese do petróleo, por exemplo ⁽⁹⁾.

iv) Capacidade de troca iônica das argilas:

Os argilominerais e alguns dos materiais orgânicos encontrados nas argilas, possuem uma significativa capacidade de troca iônica. Essa capacidade pode alterar sensivelmente as características das argilas, que variam de acordo com os cátions trocáveis aos quais estão ligadas.

Alguns aspectos relacionados a capacidade de troca iônica de argilominerais são discutidos a seguir.

I. 2- CAPACIDADE DE TROCA IÔNICA DE ARGILOMINERAIS

Os argilominerais podem fixar, na superfície exterior dos seus cristais, nos espaços intercamadas estruturais ou em outros espaços interiores acessíveis, íons inorgânicos ou orgânicos. Esses íons podem ser trocados por outros existentes em solução ou mesmo em fase sólida. A troca iônica altera sensivelmente as propriedades físico-químicas da argila, não causando entretanto alterações estruturais ^(1,2,3,7).

A capacidade de troca iônica tem uma grande e fundamental importância em todos os campos onde os argilominerais são estudados ou utilizados.

Na área de solos por exemplo, os nutrientes das plantas são retidos no solo como íons trocáveis e, conseqüentemente, sua permanência no solo e a disponibilidade para o crescimento das plantas dependem dessas reações de troca. Pode-se citar o potássio, que é um importante componente de adubos e que, no solo, para poder ser retido e estar disponível para as plantas, deve estar ligado a argilominerais. Outro exemplo, é o processo de calagem dos solos, que tem como uma de suas finalidades liberar os cátions ligados aos argilominerais, trocando-os pelo cátion Ca^{2+} ^(1,3,7,10,11).

No campo da geologia, tem-se como exemplo a decomposição de minerais, que envolve a liberação de cátions alcalinos e alcalino terrosos. A natureza dos produtos de decomposição depende, em grande parte, da capacidade desses cátions serem retidos em materiais secundários e de quais cátions são preferencialmente retidos ⁽²⁾.

Em oceanografia, a concentração de sódio na água do mar é em grande parte consequência da capacidade de troca catiônica de argilominerais acumulados no mar. Alguns argilominerais (como a illita) têm a capacidade de fixar cátions K^+ e liberar, de modo quase irreversível os demais cátions, principalmente o Na^+ (2).

A capacidade de troca iônica, principalmente catiônica, é uma propriedade dos minerais argilosos que pode resultar principalmente de três causas (1-4):

1ª: do desequilíbrio das suas cargas elétricas, causado por substituições atômicas isomórficas,

2ª: dos hidrogênios ácidos de hidroxilas expostas, que podem ser substituídos por cátions trocáveis e

3ª: de ligações quebradas nas arestas das partículas dos argilominerais, que podem levar a um desbalanceamento de cargas. O número de ligações quebradas e, conseqüentemente, a capacidade de troca iônica devido a essas, aumentam com a diminuição do tamanho das partículas.

Na montmorilonita, a capacidade de troca catiônica é devida, principalmente, à substituição de Al^{3+} em posições octaédricas por outros cátions, principalmente Mg^{2+} e por Fe^{2+} e, menos freqüentemente, à substituição de Si^{4+} por Al^{3+} em folhas tetraédricas, enquanto que, na caulinita é devida principalmente a ligações quebradas.

I.3- INTERAÇÃO ARGILA-ÁGUA

As propriedades mecânicas e fisico-químicas das argilas são em grande parte influenciados pela presença de moléculas de água adsorvidas na superfície dos argilominerais.

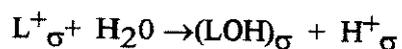
Existem evidências experimentais indicando que a água adsorvida e imediatamente adjacente à superfície externa das partículas dos argilominerais, em particular nas superfícies paralelas aos planos basais dos cristais, é constituída por moléculas orientadas de água, com propriedades mais próximas as do gelo do que as da própria água líquida. Esta água é eliminada em aquecimento por volta de 420K, enquanto que em temperaturas superiores a 570K elimina-se água de hidroxilas (3,7).

I.4- ACIDEZ DAS ARGILAS

As camadas de aluminossilicato carregadas negativamente são bases conjugadas de oxiácidos (usualmente fortes), estendendo-se infinitamente em duas dimensões, e, semelhantemente a oxiácidos inorgânicos, as superfícies das argilas podem ser também fortemente ácidas ^(12,13). Isso é devido à dissociação de moléculas de água coordenadas a cátions superficiais, portanto, a concentração de cátions trocáveis é a responsável pela acidez de Brønsted ⁽¹⁴⁾.

Da mesma forma que um ácido de Lewis molecular, um sítio ácido de Lewis sobre uma superfície, é um sítio que tem um orbital não ocupado, com afinidade por um par de elétrons proveniente de uma outra molécula (base adsorvida). Em argilas, a acidez de Lewis é devido a íons superficiais incompletamente coordenados, sendo o mais comum o íon Al^{3+} .

Em alguns casos os sítios ácidos de Lewis e Brønsted podem estar relacionados pela presença de água:



onde L^+ , o ácido de Lewis, um cátion sobre a superfície, compartilha um par de elétrons com o íon OH^- , proveniente da molécula de água. O próton remanescente H^+ , está adsorvido, sendo facilmente removível ^(3,7,15).

I.5- INTERAÇÃO ENTRE ARGILAS E POLUENTES INORGÂNICOS E ORGÂNICOS ⁽³⁾

Nas duas últimas décadas a interação entre argilas e poluentes tem sido objeto de inúmeros estudos, dada a sua reconhecida importância para os sistemas naturais. Como poluentes, entenda-se aqui qualquer íon ou composto que num determinado ambiente possa ser deletério para os sistemas biológicos aí existentes. Merecem destaque como poluentes: pesticidas, metais pesados, hidrocarbonetos halogenados, isótopos

radioativos e certos gases.

A interação entre argilominerais e poluentes inorgânicos pode se dar das seguintes formas:

- a) adsorção de íons metálicos por troca catiônica;
- b) precipitação de compostos insolúveis de metais pesados;
- c) incorporação de polímeros de hidróxidos de Al^{3+} , Fe^{3+} , Hg^{2+} , Ni^{2+} , Mg^{2+} etc. nos espaços intercamadas estruturais de argilominerais 2:1 e
- d) substituição atômica isomórfica.

Já a interação com os poluentes orgânicos ocorre de acordo com os seguintes mecanismos:

- a) adsorção dos cátions orgânicos (caso dos herbicidas Paraquat e Diquat, que são bases fortes completamente ionizáveis em água) ⁽¹⁶⁾;
- b) adsorção de bases de Lewis orgânicas e
- c) ligação de hidrogênio, que pode ocorrer entre moléculas de água coordenadas aos cátions superficiais dos argilominerais e os compostos orgânicos, ou entre oxigênios superficiais dos argilominerais e grupos funcionais de moléculas orgânicas ou ainda entre diferentes compostos orgânicos adsorvidos na superfície dos argilominerais.

Na natureza, os complexos argila-matéria orgânica atuam como meio adsorvente para poluentes e inclusive em alguns casos, os argilominerais catalisam a decomposição de poluentes orgânicos.

I.6- A SÍLICA-GEL ⁽¹⁷⁾

A sílica-gel é um material amorfo, poroso, com unidades tridimensionais e rígidas de SiO_4 , dispostas aleatoriamente. Sua estrutura apresenta grupos siloxanos ($\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$) no interior da estrutura e grupos silanóis ($\equiv\text{Si-O-H}$) em suas extremidades (figura 4).

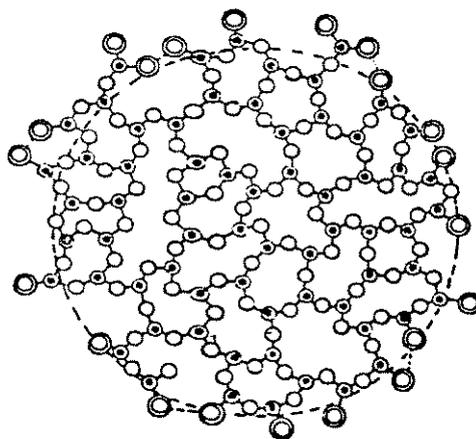


FIGURA 4: Estrutura da sílica-gel⁽¹⁷⁾

Os grupos silanóis são os responsáveis por modificações químicas que a superfície da sílica possa sofrer. São ácidos fracos de Brønsted, com pKa em torno de 9.

A superfície da sílica pode ser funcionalizada com vários tipos de grupos funcionais. Grande parte desses grupos apresentam características ácidas ou básicas.

Cestari⁽¹⁷⁾ sintetizou a sílica-gel funcionalizada com 3-mercaptopropil-trimetoxissilano. Vieira⁽¹⁸⁾ está estudando, nesse laboratório, a termoquímica da interação entre esse composto e cátions metálicos (ácidos de Lewis), em meio aquoso e etanólico

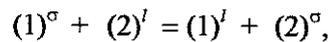
1.7- ISOTERMA DE ADSORÇÃO

A adsorção em solução não eletrolítica, na interface superfície-solução, pode ser descrita por dois tipos de modelos. No primeiro, considera-se a adsorção essencialmente restrita a uma monocamada, junto à superfície. Neste caso, as interações superfície-soluto são mais intensas do que as superfície-solvente, mas não

o suficiente para permitirem a formação de outras camadas. O segundo tipo considera que, na região interfacial, forma-se uma camada multimolecular ⁽¹⁹⁾.

O modelo utilizado nesse trabalho é do primeiro tipo: modelo de adsorção tipo Langmuir, também chamado modelo da "monocamada adsorvida perfeita". Neste modelo, uma solução "perfeita" é composta de vários planos superpostos e paralelos à superfície adsorvente. A concentração do soluto em todas as camadas da solução é a mesma, com exceção do plano adjacente à superfície. Este plano é a "fase adsorvida" σ , e é composto de N^σ sítios ativos de adsorção, idênticos; cada espécie adsorvida interage somente com um dos sítios ativos. Os demais planos são denominados "fase não adsorvida" l ^(19,20).

Para uma reação de troca de fase representada por:



a correspondente constante de equilíbrio (K) é dada pela equação 1:

$$K = \frac{x_1^\sigma \cdot x_2^l}{x_1^l \cdot x_2^\sigma} \quad (\text{eq.1})$$

onde x_i é a fração molar da espécie $i=1, 2, \dots$ que podem estar adsorvidas (σ) ou em solução (l) ^(13,20).

Everett ⁽²⁰⁾ desenvolveu um tratamento termodinâmico para uma reação como essa, envolvendo uma mistura binária de moléculas de igual tamanho, com o soluto fortemente adsorvido ($K \gg 1$), e em solução diluída (coeficientes de atividade do soluto, bem como a fração molar do solvente próximas a um), que leva a uma equação do tipo da de Langmuir (equação 2).

$$\frac{x}{n} = [n_s (K - 1)]^{-1} + \frac{x}{n_s} \quad (\text{eq.2})$$

na qual n representa a quantidade de soluto adsorvida em cada ponto da isoterma e n_s o número de sítios ativos

por massa do sólido, necessária para se obter a monocamada.

I.8- TITULAÇÃO CALORIMÉTRICA

A titulação calorimétrica, ou calorimetria por titulação, é uma técnica onde um reagente (titulado) é titulado com outro reagente (titulante) e a variação de entalpia do sistema é medida como função da quantidade de titulante adicionado. A variação de entalpia pode ser produzida por reações químicas ou interações físicas entre titulante e titulado, como diluição por exemplo. Os resultados obtidos, na forma de variação de entalpia por volume de titulante, são utilizados para o cálculo das grandezas termodinâmicas molares ΔH_m (variação de entalpia), ΔS_m (variação de entropia) e de K (constante de equilíbrio), podendo, também, ser utilizados para o cálculo da quantidade de reagentes ^(13, 22).

A adição do titulante pode ser contínua ou incremental. Nesse trabalho utilizou-se apenas a adição incremental, onde a cada adição mediu-se a variação da entalpia, o que corresponde a uma experiência de calorimetria clássica.

I.8.a O CÁLCULO DE ΔH :

O cálculo da variação de entalpia em processos de adsorção sólido-líquido é, em geral, mais complexo do que o das reações em solução, porque no processo de adsorção não se conhece com exatidão a quantidade de um dos reagentes, qual seja, o número de sítios ativos do sólido.

Utilizando-se do modelo de Langmuir descrito no item I.7, observa-se a relação para o balanço energético descrita pela equação 3:

$$Q = N^{\circ} \Delta H_m \quad , \quad (\text{eq.3})$$

onde Q é a entalpia integral de adsorção, ΔH_m , a variação de entalpia molar para a formação da monocamada, por massa do sólido e N^σ o número de sítios ativos da superfície do sólido. Substituindo-se a equação 3 na equação 2, obtém-se a expressão que permite calcular a ΔH_m , a partir dos dados de titulação calorimétrica (equação 4)⁽²³⁾:

$$\frac{x}{Q} = [\Delta H_m (K - 1)]^{-1} + \frac{x}{\Delta H_m} \quad (\text{eq.4})$$

Uma descrição mais detalhada da termodinâmica da adsorção sólido-líquido tipo Langmuir, é encontrada em Reis⁽¹³⁾, Everett⁽²⁰⁾, Grosek⁽²¹⁾ e Biscan e Pravidic⁽²³⁾.

1.9- OBJETIVOS

Apesar do interesse cada vez maior no estudo do comportamento químico de argilas, as interações entre argilas e compostos orgânicos não são bem caracterizados do ponto de vista energético.

Para determinação da constante de equilíbrio (K), da variação da entalpia e do número de sítios ativos (n_s) para interações de superfícies sólidas são necessários dois experimentos diferentes: um procedimento que permita a medida da quantidade de produtos e reagentes no equilíbrio, comumente denominada "isoterma de adsorção" e um experimento de calorimetria. Além do tempo e dos reagentes despendidos nos dois experimentos, nem sempre é possível fazê-los nas mesmas condições, por razões analíticas ou calorimétricas.

O objetivo da primeira parte desse trabalho é desenvolver um método para o cálculo de ΔH e K para adsorções em sistemas sólido-líquido, como os mencionados acima, utilizando-se somente os dados de titulação calorimétrica, a exemplo das reações de complexação em meio homogêneo, que foram mais bem estudadas⁽²⁴⁾

³³⁾ Para tanto construiu-se um programa de computador, em linguagem Pascal (programa CATES), baseado no método do erro mínimo quadrático.

A segunda parte desta dissertação consiste no estudo da interação entre montmorilonita monoiónica, substituída com o cátion Ca^{2+} e piridina, em meio pouco solvatante (hexano). Para tanto, utilizou-se a titulação calorimétrica e a construção da isoterma de adsorção, o programa CATES e a caracterização da argila.

Esse estudo não é abrangente, pois pretende-se apenas fazer um estudo prévio com essa montmorilonita, obter dados para o uso do programa CATES e comparar os resultados obtidos com outros.

No capítulo I.10 será apresentada a teoria da titulação calorimétrica voltada para a elaboração do programa. No capítulo III.2 serão apresentados os resultados dos cálculos. Os dados utilizados para esse cálculo foram os obtidos nesse laboratório por Reis ⁽¹³⁾, que determinou K e a variação de entalpia para interação entre argilas monoiónicas e bases de Lewis, usando a titulação calorimétrica e a construção da isoterma de adsorção, por Vieira ⁽¹⁸⁾, que utiliza a titulação calorimétrica para estudar reações entre sílica-gel funcionalizada com 3-mercaptopropil-trimetoxissilano e cátions metálicos, e pelos resultados obtidos na segunda parte desse trabalho.

Apesar dessas duas partes serem independentes, cremos que esta forma de apresentação facilita a compreensão do trabalho.

No final, é feita uma comparação entre os vários métodos de estudo utilizados.

I.10- O MÉTODO DO ERRO MÍNIMO QUADRÁTICO APLICADO AO CÁLCULO DE K, n, E DA VARIAÇÃO DE ENTALPIA PARA TITULAÇÕES CALORIMÉTRICAS ENVOLVENDO INTERAÇÕES ENTRE SÓLIDOS E SOLUÇÕES

Até a década de 40, não se dava muita atenção à utilização de métodos computacionais para cálculos

de equilíbrio químico utilizando-e o princípio do erro mínimo quadrático. Porém, o desenvolvimento de foguetes na segunda guerra mundial, particularmente na Alemanha, deu um grande impulso a esses cálculos; a tecnologia de foguetes, como as bombas V-2 por exemplo, exigia um conhecimento aprofundado do equilíbrio químico dos seus gases de propulsão. Além disso, havia também a grande necessidade do estudo químico de explosivos em geral ⁽³⁴⁾.

O grande impulso para a utilização dessa técnica veio mesmo depois do aparecimento dos computadores eletrônicos (1946), quando, cálculos desse tipo tomaram-se cada vez mais freqüentes.

I.10.a- O MÉTODO DO ERRO MÍNIMO QUADRÁTICO ⁽²⁴⁻³¹⁾

Um dos métodos mais utilizados nos cálculos de equilíbrio químico é o método do erro mínimo quadrático. Os princípios desse método, desenvolvidos por Legendre no século XIX, são descritos abaixo:

-Considere-se " ℓ " medidas experimentais de uma variável y ($y_{\text{exp.1}}, y_{\text{exp.2}}, \dots, y_{\text{exp.}\ell}$) e uma relação funcional entre essa variável e outros parâmetros (" a " e " b ", por exemplo) igual a:

$$y_i = f(a_i, b_i) \quad (\text{eq.5})$$

O método do erro mínimo quadrático baseia-se na minimização da função erro " U ", que é igual a:

$$U = \sum_{i=1}^{\ell} w_i [y_{\text{exp.}i} - f(a_i, b_i)]^2 \quad (\text{eq. 6})$$

onde w_i é o peso estatístico associado a cada medida.

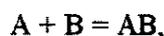
Teoricamente, existem algumas restrições para que se obtenha o valor mínimo exato de U na equação

- 1) A equação 5 deve estar correta;
- 2) não devem existir erros sistemáticos;
- 3) os erros aleatórios possuem uma distribuição gaussiana e
- 4) o peso w , relacionado a cada medida, é um valor correto da exatidão da medida.

Na prática, não é necessário que se preencham completamente todas essas condições.

I.10.b APLICAÇÃO DO MÉTODO DO ERRO MÍNIMO QUADRÁTICO AO CÁLCULO DE K , ΔH E n_s PARA TITULAÇÕES CALORIMÉTRICAS ENVOLVENDO INTERAÇÕES ENTRE SUPERFÍCIES SÓLIDAS E SOLUÇÕES

Em uma titulação calorimétrica qualquer, onde ocorre uma reação genérica:



adiciona-se um volume " v_i " de titulante ao meio reacional. Esse volume " v_i " contém " n_i " moles de titulante e forma " x_i " moles de produto. A cada adição, mede-se a variação de entalpia correspondente, igual a " Q_i ". Para " l " pontos de uma titulação, esses dados geram a tabela 1. Utilizando-se os dados obtidos em um experimento de titulação calorimétrica (v_i , n_i e Q_i), em um meio heterogêneo sólido líquido, deseja-se calcular a variação de entalpia e a constante de equilíbrio para a reação e o número de sítios ativos do sólido

TABELA 1: esquema de uma titulação calorimétrica genérica

v_i	n_i	x_i	Q_i
v_1	n_1	x_1	Q_1
v_2	n_2	x_2	Q_2
\vdots	\vdots	\vdots	\vdots
v_l	n_l	x_l	Q_l

Considere-se então:

A = Sítio ativo do sólido;

B = Titulante em solução;

AB = Complexo formado na superfície do sólido;

C = Concentração das espécies químicas;

C(B₀) = Concentração inicial de B;

K = Constante de equilíbrio para a reação entre A e B;

l = Número de pontos da titulação;

n_i = Quantidade total de B adicionado até o ponto "i" da titulação;

n_s = Quantidade de sítios ativos na superfície do sólido;

Q_{i(calc)} = Variação da entalpia calculada para o ponto "i" da titulação;

Q_{i(obs)} = Variação da entalpia medida para o ponto "i" da titulação;

Σv = Volume total da mistura no vaso calorimétrico;

v_i = Volume da solução de B adicionado no ponto "i" da titulação;

v₀ = Volume inicial presente no vaso calorimétrico e

x_i = Quantidade do complexo AB em equilíbrio na superfície do sólido, a cada volume v_i adicionado.

Pode-se estabelecer o balanço material para a reação genérica representada por:



Inicialmente:	n _s	0	0
Após primeira adição de B:	n _s	n	0
No equilíbrio:	n _s -x	n-x	x

As expressões para o cálculo das concentrações das diversas espécies químicas presentes no vaso

calorimétrico, durante a titulação, são as seguintes:

$$C(AB) = \frac{x}{n_s} \quad (\text{eq.7})$$

$$C(A) = \frac{n_s - x}{n_s} \quad (\text{eq.8})$$

$$C(B) = \frac{n - x}{\sum v} \quad (\text{eq.9})$$

Aplicando-se a lei da ação das massas ao sistema, chega-se a:

$$K = \frac{x/n_s}{\left[\frac{n_s - x}{n_s} \right] \cdot \left[\frac{n - x}{\sum v} \right]} \quad (\text{eq.10})$$

e após algumas transformações algébricas:

$$\Rightarrow x^2 K - x(K \cdot n + K \cdot n_s + \sum v) + K \cdot n \cdot n_s = 0 \quad (\text{eq.11})$$

onde aparecem três incógnitas: K, n_s e x.

O método do erro mínimo quadrático baseia-se no cálculo de uma função erro "U" ^(24,33) (eq.6), que nesse caso, é igual a:

$$U = \sum_{i=1}^n \frac{1}{Q_{i(\text{obs})}} \cdot (Q_{i(\text{obs})} - Q_{i(\text{calc})})^2 \quad (\text{eq.12})$$

O peso estatístico w_i igual a $1/Q_{i(\text{obs})}$ vem do fato de que é necessário dar mais importância aos pontos em que os valores de $Q_{i(\text{obs})}$ tenham maior precisão. Se, por exemplo, w_i fosse igual a um, os residuais ($Q_{i(\text{obs})} - Q_{i(\text{calc})}$) de todos os pontos "i" teriam a mesma importância. Considerando-se w_i igual ao inverso da variância ($1/\sigma_i^2$), consegue-se dar mais peso aos pontos medidos com mais precisão, porém, a variância de cada ponto só pode ser bem conhecida se o experimento for repetido inúmeras vezes, em idênticas condições. Como a variância é proporcional ao módulo do valor medido ($Q_{i(\text{obs})}$) e assumindo-se que o experimento apresente uma boa reprodutibilidade pode-se escrever que ⁽²⁴⁾:

$$w_i = \frac{1}{\sigma_i^2} \propto \frac{1}{Q_{i(\text{obs})}} \quad (\text{eq.13})$$

Essa função, conforme postulado por Sillen ⁽³³⁾, tem o formato de um parabolóide (figura 5) ⁽²⁸⁾.

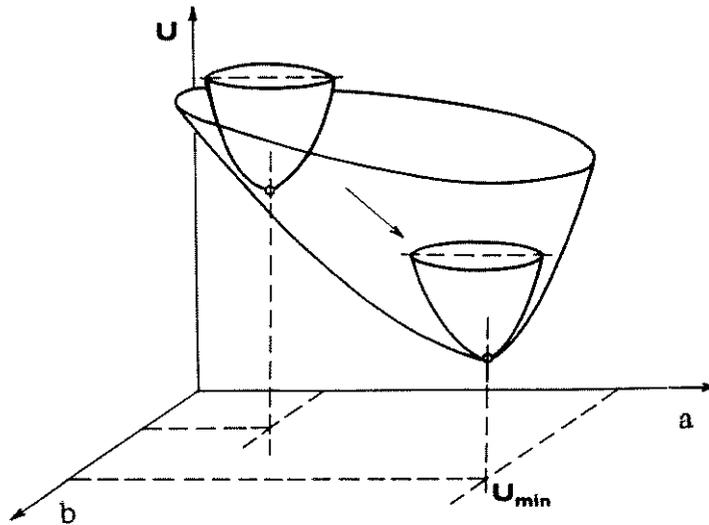


FIGURA 5: gráfico da função U

O valor de $Q_{i(\text{calc})}$ é calculado pela expressão:

$$Q_{i(\text{calc})} = x_i \cdot \Delta H \quad (\text{eq. 14})$$

Calcula-se o valor de x_i para cada ponto da titulação, de acordo com a equação 11, utilizando-se valores estimados de K e de n_s .

O valor de ΔH vem do fato de que, pelas equações 12 e 14, para um valor mínimo de "U", tem-se:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial \Delta H} \right)_K = 0 \quad (\text{eq. 15})$$

de onde, substituindo-se "U" pela equação 12, se chega a:

$$\Delta H = \frac{\sum_{i=1}^I x_i \cdot Q_{i(\text{obs})}}{\sum_{i=1}^I x_i^2} \quad (\text{eq. 15})$$

I.10.c- O PROGRAMA "CÁLCULO DA TERMOQUÍMICA DE SUPERFÍCIES DE SÓLIDOS" - (CATES)

i- PROCEDIMENTO

Para se fazer os cálculos de K , de n_s e de ΔH_m , estimam-se vários valores de K e de n_s , dentro de uma faixa não absurda de valores:

TABELA 2: valores estimados de K e n_s

K_1	n_{s1}
K_2	n_{s2}
\vdots	\vdots
K_o	n_{sm}

onde o e m são o número total, respectivamente, dos valores estimados de K e n_s .

Para cada par K_j, n_{sj} , calculam-se, pela equação 11, os diversos valores de x usando-se os valores experimentais de n e Σv , obtendo-se a tabela 3, onde os subíndices de x representam, respectivamente, o par K_j, n_{sj} e o ponto da titulação.

TABELA 3: valores calculados de x

K_1	n_{s1}	$x_{1,1}$
K_1	n_{s1}	$x_{1,2}$
\vdots	\vdots	\vdots
K_1	n_{sm}	$x_{1,l}$
\vdots	\vdots	\vdots
K_2	n_{s1}	$x_{2,1}$
\vdots	\vdots	\vdots
K_o	n_{sm}	$x_o \cdot m, l$

Utilizando-se, na equação 12, os resultados obtidos na etapa acima, são calculados os valores de ΔH_m para cada par K_j, n_{sj} . Os valores calculados de ΔH_m e de x são usados na expressão 13 para o cálculo de Q_i (calc).

Tendo-se em mão todos esses resultados calcula-se, por fim, o valor de U pela equação 12. Obtém-se então, como resultado final a tabela 4.

O valor mínimo de "U" corresponde, pela equação 12, aos valores de Q_i (calc) mais próximos aos de Q_i (obs), ou seja, os valores de K e de n_s estimados, que resultam nesse valor de "U", estão o mais próximo possíveis dos valores reais de K e n_s . Os valores de K, n_s e ΔH_m correspondentes a este "U" são assumidos como corretos.

TABELA 4 : valores de U e ΔH para cada par K_j, n_{sj}

K_i	n_{sj}	$\Delta H_{i,j}$	$U_{i,j}$
K_1	n_{s1}	$\Delta H_{1,1}$	$U_{1,1}$
K_1	n_{s2}	$\Delta H_{1,2}$	$U_{1,2}$
\vdots	\vdots	\vdots	\vdots
K_1	n_{sm}	$\Delta H_{1,m}$	$U_{1,m}$
\vdots	\vdots	\vdots	\vdots
K_o	n_{sm}	$\Delta H_{o,m}$	$U_{o,m}$

I.10.d- O PROGRAMA

O programa CATES utiliza a metodologia acima descrita para o cálculo de K, n_s e ΔH .

Os dados de entrada do programa são os valores experimentais de v, n, $Q_{(obs)}$, $C(B_0)$, l e massa da amostra de argila, além dos valores estimados de K e n_s . Obtém-se como resultado os valores de "U", K, ΔH_m e n_s .

Para se testar o programa CATES construiu-se o programa SIMTCAL, que simula o resultado de uma titulação calorimétrica. Esse programa utiliza como dados de entrada os valores de K, n_s , ΔH , $C(B_0)$,

porcentagem de n_s que reagiu e o erro aleatório máximo em cada ponto da titulação e fornece, como saída, o volume de titulante adicionado em cada ponto da titulação e a correspondente variação de entalpia.

I.10.e. DIAGRAMA DE BLOCOS DO PROGRAMA CATES

O diagrama de blocos do programa **CATES** encontra-se na figura 6, a sua transcrição está no apêndice.

II- PARTE EXPERIMENTAL

II.1 REAGENTES:

II.1.a HEXANO (Reagen) ⁽¹³⁾:

O hexano foi tratado de acordo com Gasparotti ⁽³⁵⁾, com algumas modificações. Um litro de hexano foi refluxado por três horas com 300 cm³ de ácido sulfúrico concentrado, p.a.. A fase aquosa foi separada com o auxílio de um funil de separação e descartada. Repetiu-se todo o procedimento com a fase orgânica. O hexano foi então destilado, em presença de KOH, p.a., sólido, em pastilhas, sendo recolhida a fração entre 63 e 68° C. O hexano foi caracterizado por espectroscopia na região do espectro ultravioleta e visível.

II.1.b PIRIDINA (Carlo Erba) ⁽¹³⁾:

O tratamento da piridina foi baseado em Jerchel ⁽³⁶⁾, com algumas alterações. Um litro de piridina foi deixado em repouso por 24 horas em presença de KOH p.a., sólido, em pastilhas. A piridina foi então destilada, sendo recolhida a fração entre 111 e 113° C.

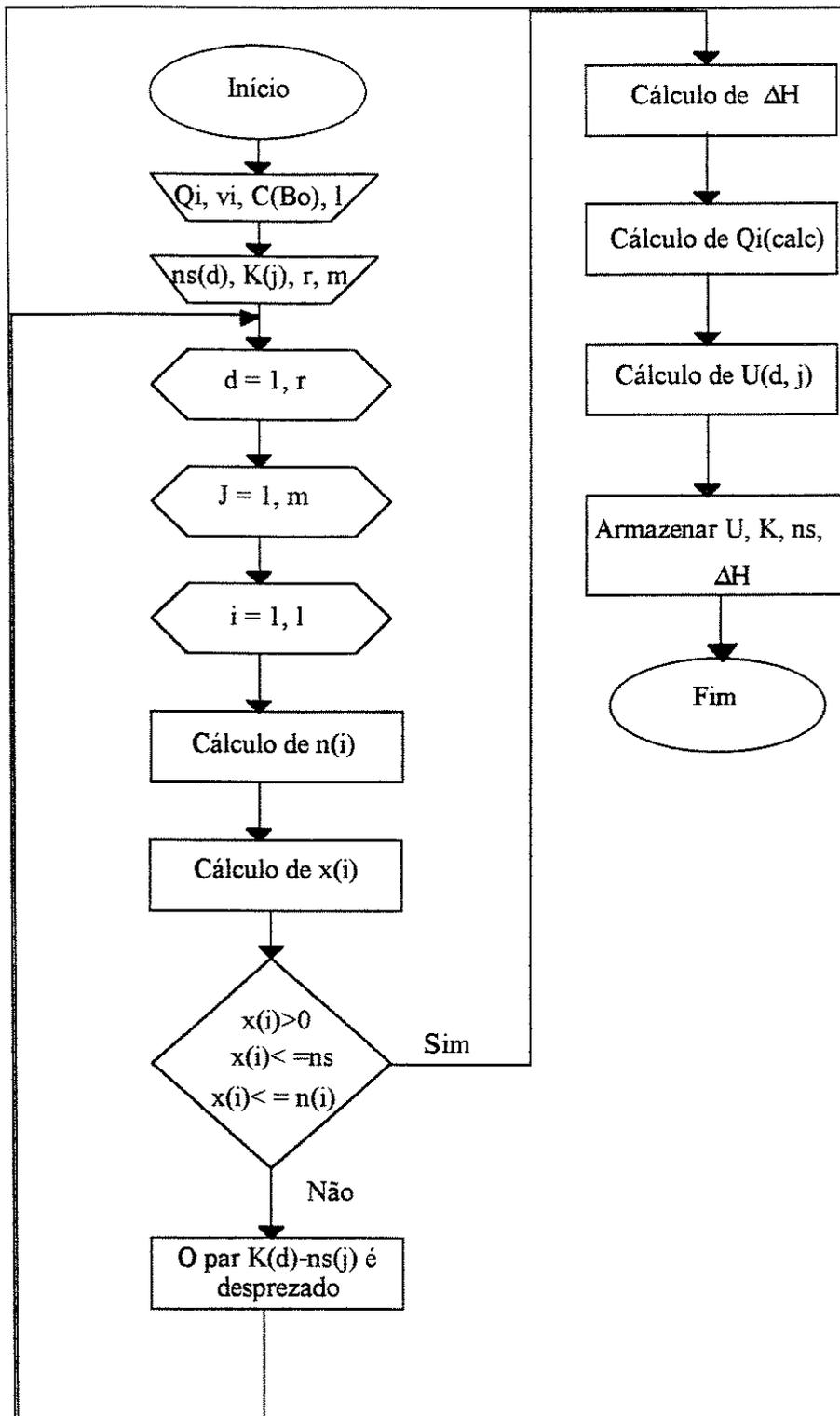


Figura 6:
Diagrama de
blocos do
programa CATES.

II.1.c ÁGUA:

Para todas as soluções aquosas, utilizou-se água bidestilada, de acordo com procedimentos normais deste laboratório ⁽³⁷⁾.

II.1.d ARGILA:

A argila utilizada foi a *bentonita* "Boa Vista", cujo principal componente é o argilomineral montmorilonita.

Antes de se iniciar as medidas com a argila, foi necessário trata-la para a eliminação de impurezas, tais como matéria orgânica, óxidos de ferro, quartzo e outras impurezas orgânicas e inorgânicas ^(2,8).

i. ELIMINAÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA ⁽⁸⁾

Em um béquer de 1000 cm³, colocou-se cerca de 20g de argila, adicionou-se 240 cm³ de solução tampão de acetato de sódio a pH 5,0. A mistura foi aquecida a 50°C, em banho-maria e com agitação magnética constante, quando então, adicionou-se à suspensão 40 cm³ de peróxido de hidrogênio 30% m/m. Manteve-se o aquecimento e a agitação por 3 dias.

Ao fim desse período, a suspensão foi centrifugada e lavada 3 vezes com H₂O bidestilada.

ii ELIMINAÇÃO DE ÓXIDOS DE FERRO ^(8,13)

A amostra do item anterior foi tratada com 500 cm³ de solução de HCl 0,1 mol dm⁻³. Essa suspensão foi mantida a 40°C, por 40 minutos e sob agitação magnética constante. Passado esse tempo, foi centrifugada

em presença de cerca de 1g de NaCl sólido.

Repetiu-se o procedimento, substituindo-se a solução de HCl por uma solução de ácido cítrico 100 g/L e, depois, mais uma vez, com a solução de HCl.

Todo o procedimento acima foi repetido mais uma vez e, ao final, a argila foi lavada cinco vezes com água bidestilada.

iii. ELIMINAÇÃO DE QUARTZO E OUTRAS IMPUREZAS ORGÂNICAS E INORGÂNICAS ⁽⁸⁾

A maior parte das impurezas presentes nas argilas, possui densidade maior do que os argilominerais, tanto pelo fato de que se apresentam coalescidas, como por características intrínsecas às mesmas. Devido a isso, ao se centrifugar uma suspensão de argila, tais impurezas tendem a se depositar no fundo do tubo da centrífuga, facilitando assim, sua remoção mecânica. Como nos procedimentos anteriores a suspensão de argila foi centrifugada várias vezes, inclusive nas diversas lavagens, não foi necessário um procedimento específico para eliminar essas impurezas.

iv PREPARAÇÃO DA ARGILA MONOIÔNICA ^(2,8,13)

A argila monoiônica (argila(Ca^{2+})) foi obtida através de uma reação de troca iônica entre a argila e uma solução aquosa de Ca^{2+} . A argila, anteriormente tratada, foi colocada em contato com 250 cm^3 de uma solução 1,0 mol dm^{-3} de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, num béquer de 500 cm^3 . A mistura foi deixada por 12 horas, a 40°C, sob agitação magnética constante. Ao final desse tempo, foi centrifugada até completa deposição do sólido. O sobrenadante foi desprezado e todo o procedimento repetido mais uma vez. Lavou-se então a argila com água bidestilada por cinco vezes, para a completa eliminação dos íons que não reagiram com a argila. A argila(Ca^{2+}) foi seca a vácuo, a temperatura ambiente.

II.2 DETERMINAÇÃO DA CAPACIDADE DE TROCA IÔNICA DA ARGILA ^(2,8,13,38)

A capacidade de troca iônica da argila foi determinada pela quantificação do cátion NH_4^+ adsorvido pela argila, em meio aquoso, a pH 7, pelo método de Kjeldahl .

A duas amostras de 0,5g da argila(Ca^{2+}) (pesadas até a quinta decimal), adicionou-se 50 cm^3 de uma solução 3,0 mol dm^{-3} de NH_4NO_3 . Após 4 horas de agitação, a amostra foi centrifugada e todo o procedimento repetido mais 2 vezes. Depois disso, a argila foi lavada por 3 vezes com água bidestilada.

Cada amostra foi colocada num aparelho para se destilar o NH_3 e após se iniciar o arraste de vapor, adicionou-se à argila cerca de 50 cm^3 de uma solução 400g/L de NaOH.

O vapor de água e o NH_3 liberado, foram recolhidos em 50 cm^3 de uma solução 5% de H_3BO_3 . A solução resultante foi titulada com solução padronizada de HCl 0,5 mol dm^{-3} .

II.3 ÁREA SUPERFICIAL DA ARGILA ⁽¹³⁾

A área superficial da argila foi medida com o auxílio de um aparelho Micromeritics Flowsorb II 2300. A técnica usada foi a medida da área superficial por multipontos pela adsorção de nitrogênio. Os valores obtidos de pressão do gás e do volume de nitrogênio adsorvido foram ajustados à equação de Brunauer-Emmet-Teller (BET).

II.4 DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X ⁽¹³⁾

A análise por Difratometria de Raios-X, tanto da argila não tratada como da monoiônica, foi realizada através do método do pó.

O aparelho utilizado foi o difratômetro automático de pó, da marca Shimadzu, com uma diferença de

potencial no tubo de 30 kV e uma corrente elétrica de 20 mA. A varredura foi feita na faixa de 2θ igual a 4 até 60°. A radiação utilizada foi a $K\alpha$ Cu.

II.5 ANÁLISE TÉRMICA ⁽¹³⁾

A argila(Ca^{2+}) foi caracterizada tanto por Calorimetria Diferencial de Varredura ("*Differential Scanning Calorimetry*" - DSC) quanto por Análise Termogravimétrica ("*Thermogravimetric Analysis*" - TGA). As duas análises foram feitas num aparelho Du Pont, modelo 9900.

A faixa de temperatura usada na análise por DSC foi 298 a 873K e a de TGA foi 298 a 1273K. Ambas foram realizadas com variação de temperatura de $10^{\circ}C\ min^{-1}$ e com fluxo de N_2 . A substância de referência para o DSC foi o índio.

II.6 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (I.V.) ⁽¹³⁾

A análise da montmorilonita(Ca^{2+}) por espectroscopia I.V., foi realizada utilizando-se pastilha do argilomineral e KBr. Foram obtidos dois espectros, o primeiro da montmorilonita(Ca^{2+}) pura e o segundo da montmorilonita(Ca^{2+}) que reagiu com solução de piridina em hexano. O aparelho utilizado foi um espectrofotômetro Perkin Elmer FT-IR 1600.

II.7 ISOTERMA DE ADSORÇÃO DE SOLUÇÃO DE PIRIDINA SOBRE A ARGILA(Ca^{2+}) ⁽¹³⁾

A isoterma de adsorção foi obtida pela adição seqüencial de várias alíquotas de solução de piridina em hexano, a uma suspensão de argila(Ca^{2+}), também em hexano. Após cada adição aguardou-se um tempo suficiente para que a reação alcançasse o equilíbrio e, então, retirou-se uma alíquota do sobrenadante para

análise por espectroscopia na região do ultravioleta.

Inicialmente, determinou-se o tempo necessário para que, nas mesmas condições do experimento, o equilíbrio fosse alcançado. Cerca de 0,5 g da argila(Ca^{2+}) foi colocada em um erlenmeyer com tampa esmerilhada, junto com 80 cm^3 de solução $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ de piridina em hexano. Essa suspensão foi mantida sob agitação constante, a $(298 \pm 1) \text{ K}$. A cada 10 minutos, retirava-se uma alíquota de 10 cm^3 , do sobrenadante, que era analisada por espectroscopia na região do ultravioleta. O tempo necessário para que se alcançasse o equilíbrio foi determinado como aquele a partir do qual, o valor da absorbância da solução de piridina permanecia constante, tendo sido igual a 30 minutos.

Duas amostras de cerca de 0,8 g da argila(Ca^{2+}), pesadas até a quinta casa decimal, foram colocadas em erlenmeyeres com tampa esmerilhada, junto com 80 cm^3 da solução $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ de piridina. Os erlenmeyeres foram levados para um agitador mecânico, imerso num termostato de água com temperatura constante de $(298 \pm 1) \text{ K}$. Após tempo suficiente para que fosse alcançado tanto o equilíbrio térmico, quanto o químico, foi retirada uma alíquota de 5 cm^3 do sobrenadante de cada amostra para ser analisada. Adicionou-se às suspensões 5 cm^3 de solução $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ de piridina em hexano. Repetiu-se esse procedimento por 10 vezes, sempre adicionando-se à suspensões um volume da solução $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ de piridina igual ao volume retirado do sobrenadante.

A curva de calibração do espectrofotômetro foi construída de maneira semelhante ao procedimento anterior: inicialmente, de 80 cm^3 de uma solução $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ de piridina, retirou-se uma alíquota, que foi analisada no espectrofotômetro. Adicionou-se, então um volume da solução $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$, igual ao da alíquota retirada. Repetiu-se esse procedimento por 10 vezes. O comprimento de onda utilizado para a análise da piridina foi 250 nm.

II.8 TITULAÇÃO CALORIMÉTRICA:

II.8.a O CALORÍMETRO⁽³⁹⁾

O "*Thermal Activity Monitor*" (THAM) LKB, modelo 2277, é um sistema microcalorimétrico projetado para monitorar uma ampla variedade de reações químicas e biológicas. Pode-se obter informações a respeito das variações de entalpia, da velocidade e extensão de reações químicas, mudanças de fase, variações de estrutura e do metabolismo de sistemas vivos.

As medidas de troca contínua de calor são conduzidas em um sistema isotérmico. As duas principais funções do sistema são: um controle preciso de condições isotérmicas no banho termostatizado e a detecção de eventos térmicos pelo sistema de medidas. O diagrama do calorímetro é mostrado na figura 7.

i. A CÉLULA DE TITULAÇÃO:

A célula de titulação LKB-2277-402 é um acessório que torna possível em um experimento, ter-se agitação mecânica, adição e remoção de amostra e troca gasosa. Essa célula de titulação é representada na figura 8.

As amostras são introduzidas no THAM nos cilindros de medida (1 da figura 7), que são mantidos em temperatura constante em um banho termostatizado a $(25,00 \pm 0,01)^\circ\text{C}$ (2). As medidas, no cilindro, ocorrem no copo de medida (3) colocado entre um par de termopilhas de semicondutores (4), as quais atuam como sensores de calor e estão em contato direto com o bloco metálico termostatizado (5). O sistema é construído de tal forma, que o principal caminho do fluxo de calor para/ou a partir do copo de medida, é através dessas termopilhas, que medem então esse fluxo. A amostra é pré-equilibrada dentro do cilindro, no trocador de calor (6), antes de ser introduzida no copo de medida. Os cilindros são construídos de forma gêmea (dois copos de

medida em cada cilindro), permitindo assim, em um experimento, obter-se um sinal, que será a diferença do fluxo de calor entre o sistema (copo A) e um branco, ou referência (copo B).

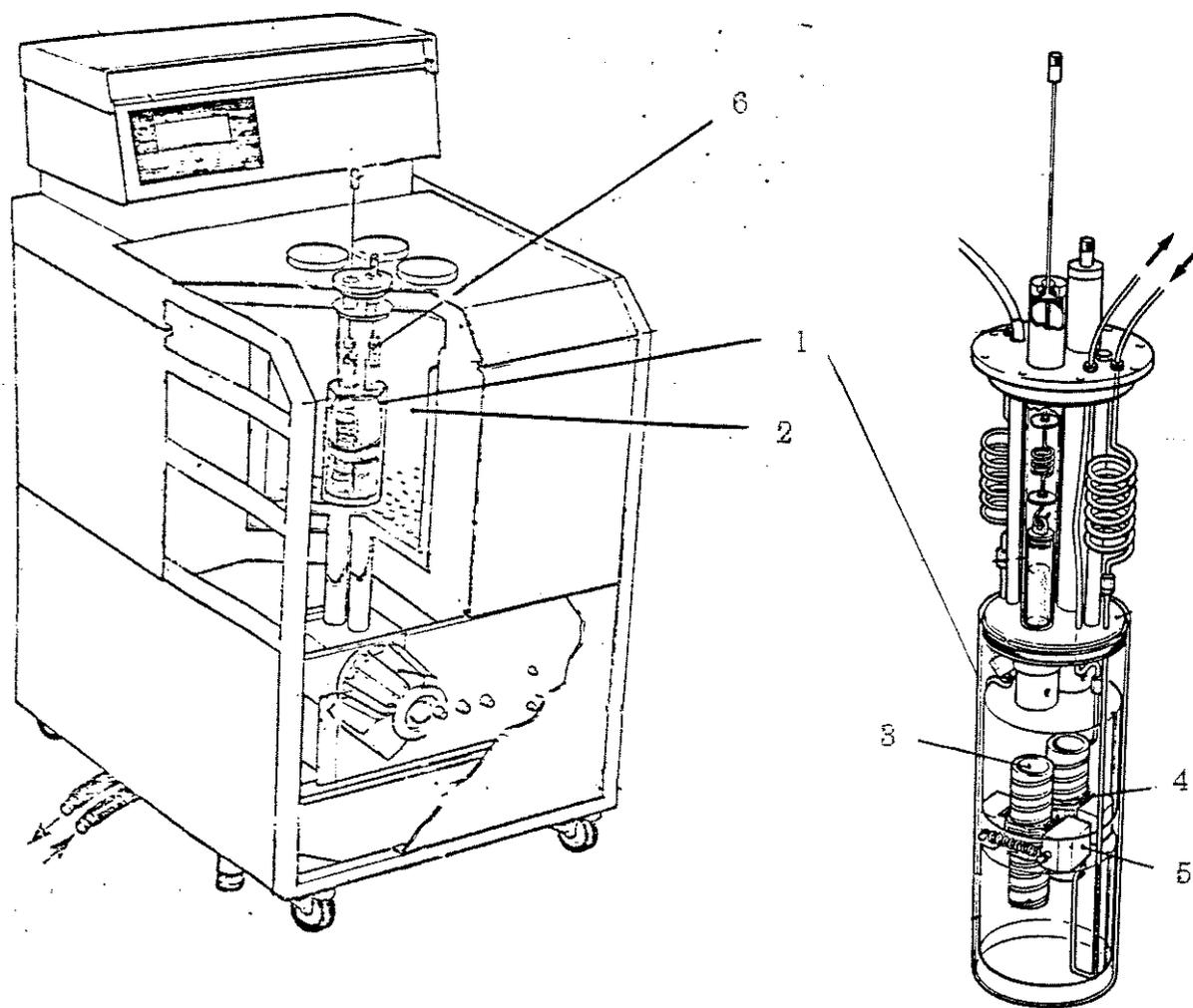


Figura 7: Diagrama do calorímetro

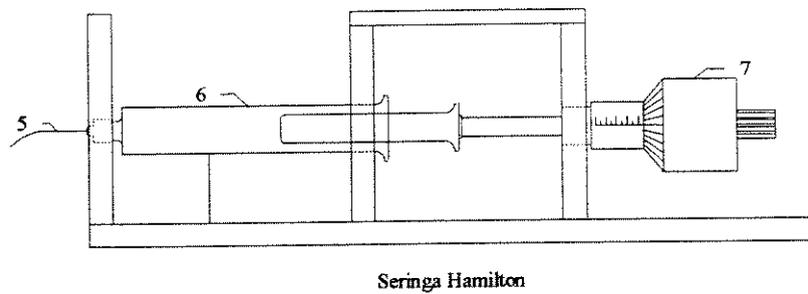
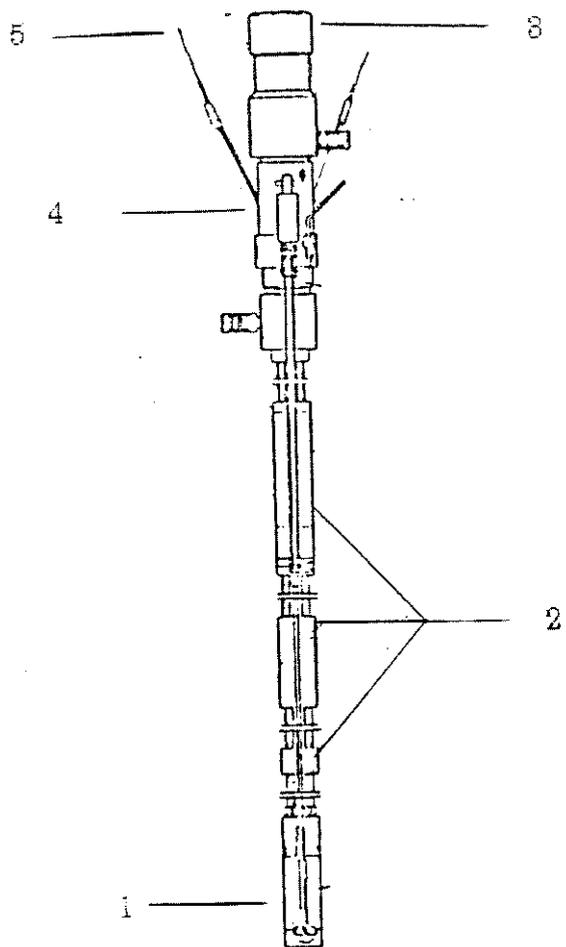


FIGURA 8: Esquema da célula de titulação e do injetor de titulante.

O sinal de saída passa por um amplificador, e se torna acessível ao usuário em um mostrador digital e em um registrador X/t .

Coloca-se a amostra a ser titulada em uma ampola (1 da figura 8), com capacidade para $3,5 \text{ cm}^3$, insere-se a célula no cilindro de medida onde é termostatizado pelos trocadores de calor (2). Um pequeno motor removível (3), adaptado na parte superior da célula, permite agitação contínua do sistema, dentro da ampola. O tubo de titulação é conectado ao interior da célula pelas cânulas (4) que tendo um diâmetro de $0,4 \text{ mm}$ permite que se insira um capilar (5) no interior da ampola.

As adições foram feitas através de uma microseringa Hamilton Co.(6), com capacidade para $1,000 \text{ cm}^3$ e de um parafuso micrométrico Mitutoyo (7). Esse sistema foi calibrado por pesagem e permite adicionar, de cada vez, até $8/50 \text{ mm}^3$. A figura 8 traz um esquema de montagem.

ii. CALIBRAÇÃO DO MICROCALORÍMETRO ^(13,39)

Para se calibrar o microcalorímetro, existe um resistor de alta precisão em cada copo de medida no cilindro. Esse resistor permite simular, tão próximo quanto possível, por efeito Joule, o calor desprendido em uma reação. Durante a calibração, uma corrente elétrica de módulo conhecido passa pelo resistor e, como sua resistência é bem determinada, pode-se calcular a potência elétrica dissipada.

O calorímetro possui uma chave de 7 posições que permite selecionar um fundo de escala de potência entre 3 e $3000 \mu\text{W}$. Para a calibração, um nível de potência exato, igual ao escolhido para fundo de escala, é gerado pela unidade de calibração e fornecido ao resistor nos copos de medida. A consequente deflexão no registrador (figura 9), permite um ajuste fino do sistema calorimétrico. O procedimento é ilustrado abaixo:

Na figura 9, o fundo de escala é de $100 \mu\text{W}$ e a velocidade do papel no registrador é 1 mm min^{-1} . Como a potência dissipada, P , pelo resistor de calibração é conhecida, pode-se calcular a "entalpia" de calibração $Q_{(\text{CALIB})}$:

$$Q_{(\text{CALIB})} = P \cdot t \quad (\text{eq.16})$$

onde t é o tempo.

A área do retângulo R (figura 9) é calculada, sabendo-se que 2,00 cm no eixo X correspondem a 10,0 μW de potência dissipada e 1 cm no eixo t corresponde a 600 s, portanto a área de 2,00 cm^2 de R correspondem a 6.000 μJ . As áreas de cada pico nos entalpogramas, A, foram medidas com um planímetro e, para o cálculo da entalpia medida, utilizou-se a equação 17:

$$Q_{(\text{OBS})} = Q_{(\text{MEDIDO})} \cdot A R^{-1} \quad (\text{eq.17})$$

iii. A TITULAÇÃO CALORIMÉTRICA ⁽¹³⁾

A argila(Ca^{2+}) foi titulada com uma solução 0,8 mol dm^{-3} de piridina em hexano. Colocou-se cerca de 0,2 g da argila, pesada até a quinta decimal, na ampola, juntamente com 2,50 cm^3 de hexano, ficando essa suspensão sob agitação constante. A adição de cada alíquota do titulante se dava quando o sistema se encontrava em equilíbrio térmico. O volume de cada alíquota era de 8 mm^3 .

A entalpia resultante, medida pelo calorímetro, é a soma algébrica da entalpia da interação entre a argila(Ca^{2+}) e piridina, com a entalpia de diluição da piridina. Faz-se, então um outro experimento para medir o valor dessa última, nas mesmas condições da titulação para que, se desconte esse valor da entalpia resultante, levando-se em conta se o processo é exotérmico ou endotérmico.

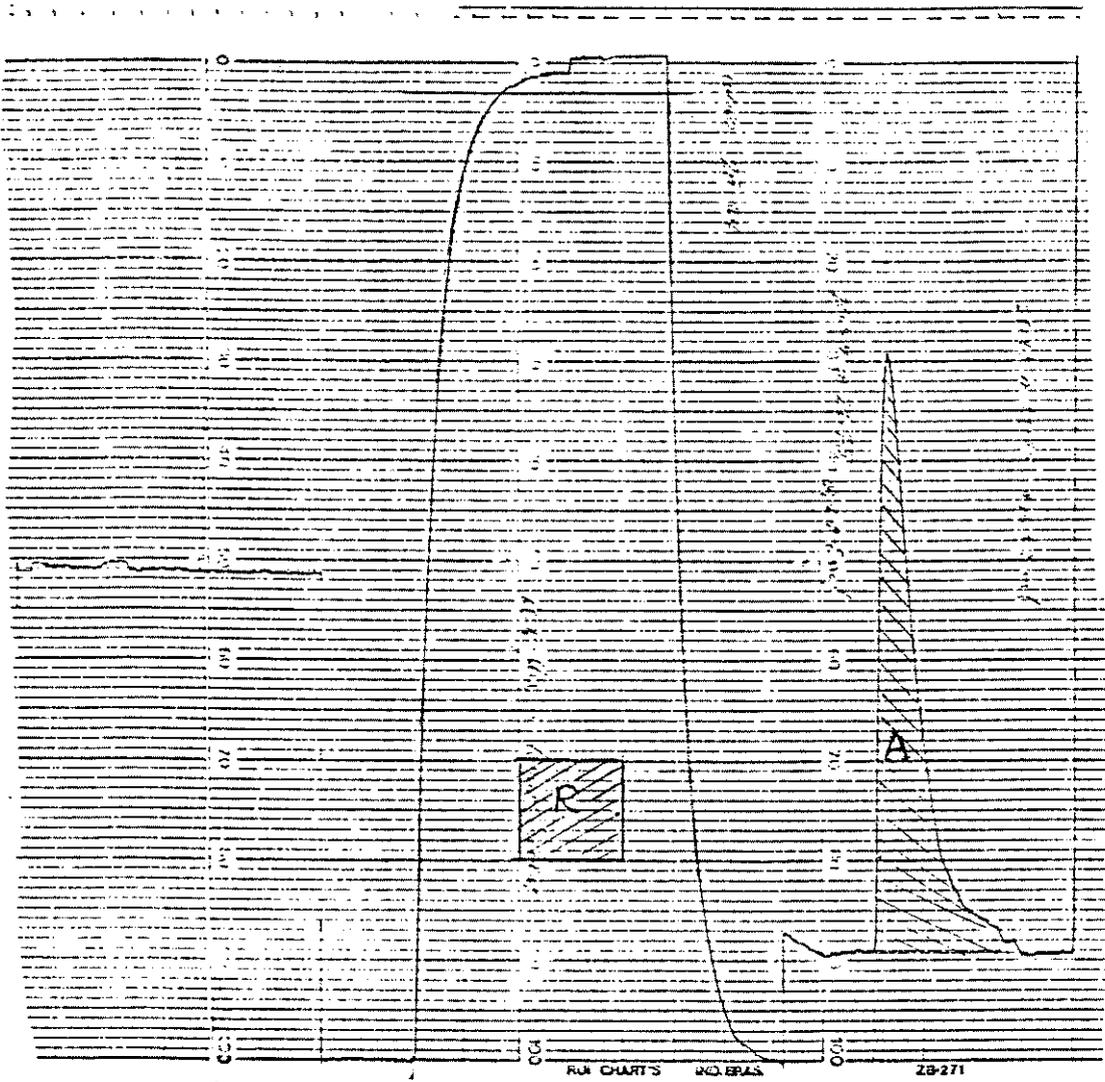


FIGURA 9: calibração do calorímetro

III RESULTADOS E DISCUSSÃO:

III.1 CARACTERIZAÇÃO, TITULAÇÃO CALORIMÉTRICA E ISOTERMA DE ADSORÇÃO DA ARGILA:

III.1.a ANÁLISE DA ARGILA:

A argila utilizada é uma bentonita natural, denominada "Boa Vista", obtida na localidade do mesmo nome, no município de Campina Grande (PB). A bentonita é uma argila de granulação muito fina, composta principalmente por minerais do grupo da montmorilonita. A maioria dos seus depósitos é considerada como sendo formada por alterações de partículas vítreas de cinza vulcânica ácida. Apresentam brilho semelhante ao de ceras e tato untuoso ^(1,2,7).

As bentonitas são separadas em dois grupos básicos: as que intumescem ("*swelling bentonites*"), como a "Boa Vista", e as que não intumescem ("*non-swelling bentonites*"). Não se deve confundir "intumescimento" ("*swelling*"), que é uma propriedade macroscópica em meio aquoso, com "expansão basal" ("*layer expansion*"), que é uma propriedade cristalina estrutural do plano basal (001), específico dos argilominerais esmectíticos.

As bentonitas que intumescem podem, quando imersas em água, aumentar em até 20 vezes o seu volume seco: colocada em água, a argila fica em suspensão, formando um sol ou gel tixotrópico estável por meses. Sua cor é geralmente creme esverdeada ⁽²⁾.

Durante o seu tratamento, após ficar alguns dias em contato com soluções aquosas, a argila estudada nesse trabalho apresentou essa característica de intumescimento e sua cor é, justamente, creme esverdeada.

i. ANÁLISE QUÍMICA DA ARGILA:

A análise elementar da argila foi realizado pelo laboratório Puriquima. Os resultados estão presentes na tabela 5 e, de acordo com a literatura ^(1-3,7), são característicos do argilomineral montmorilonita.

As argila normalmente contém um teor variável de umidade, por isso, a análise química deve ser feita com o material seco. Porém, os argilominerais do grupo das esmectitas não perdem completamente a água intercalada entre camadas, a água de coordenação, assim como a água adsorvida nos poros estruturais (água zeolítica), a não ser entre 480 e 530 K ⁽²⁾.

A perda ao fogo (aquecimento a 1000°C) é devida principalmente ao despreendimento de água: água intercalada, zeolítica, de coordenação, de hidroxilas dos argilominerais e também de hidróxidos presentes tais como Al(OH)₃, Fe(OH)₃. Todavia compostos voláteis, tais como matéria orgânica, sulfetos, carbonatos e sulfatos, se presentes, são também incluídos nessa determinação ⁽²⁾.

TABELA 5: análise química da argila.

Espécie Química	Fração Mássica x 100
Sílica (SiO ₂)	50,7
Alumínio (Al ₂ O ₃)	16,15
Ferro (Fe ₂ O ₃)	7,80
Titânio (TiO ₂)	0,63
Cálcio (CaO)	0,63
Magnésio (MgO)	2,13
Sódio (Na ₂ O)	2,11
Potássio (K ₂ O)	0,24
Manganês (MnO)	0,01
Perda ao fogo	19,41

Deve-se salientar que, a argila purificada apresentará uma composição química um pouco diferente

desta, devido a ausência de óxidos de ferro, quartzo, matéria orgânica, etc.

ii. DETERMINAÇÃO DA CAPACIDADE DE TROCA CATIÔNICA

Como já foi dito na introdução, as argilas têm a propriedade de reagir reversivelmente com cátions, devido ao fato de apresentarem uma carga negativa em sua superfície externa, causada por substituições isomórficas no cristal, ligações quebradas e substituição do hidrogênio das hidroxilas.

As argilas do grupo da caulinita apresentam capacidade de troca catiônica menor do que o grupo da montmorilonita porque essas, além de trocarem cátions em sua superfície externa, também adsorvem cátions entre as camadas estruturais ⁽¹⁻³⁾.

A precisão com que a capacidade de troca catiônica pode ser medida não é muito boa, em geral, é por volta de 10% ⁽²⁾.

De acordo com a literatura, a capacidade de troca catiônica da caulinita está entre 0,03 a 0,15 mmol g⁻¹ e a da montmorilonita é de 0,8 a 1,5 mmol g⁻¹ (1-3). O valor encontrado nesse trabalho para a capacidade de troca catiônica da montmorilonita foi de 1,06 mmol g⁻¹; Reis encontrou o valor de 0,102 mmol g⁻¹ para a caulinita, cujos dados da titulação calorimétrica foram utilizados no programa CATES.

iii. DIFRAÇÃO DE RAIO-X ^(1-3,44)

A difratometria de raio-x é uma das principais técnicas para a classificação, identificação de argilominerais ou estudo da sua estrutura cristalina.

No caso de misturas de argilominerais, esse método apresenta dificuldades para a identificação dos componentes dessa mistura mas, no caso do argilomineral puro, a difratometria de raio-x é suficiente para identifica-lo.

Como foram obtidos difratogramas da montmorilonita antes e depois dos tratamentos a que a amostra

foi submetida, foi possível observar a eliminação de quartzo do argilomineral tratado, devido ao desaparecimento do pico característico do quartzo (ângulo $2\theta = 26,7^\circ$, que corresponde a uma distância interplanar de 33,3 nm). O difratograma de raio-x da montmorilonita(Ca^{2+}) é apresentado na figura 10 e os principais picos encontrados e seus respectivos índices de Miller estão na tabela 6:

TABELA 6: ângulo de reflexão, distância interplanar e índice de Miller para a montmorilonita(Ca^{2+}).

ângulo de reflexão(2θ)	distância interplanar nm^{-1}	índice de Miller
5,8°	153	(001) ^a
19,8°	44,8	(02) ^b , (11) ^b
35°	25,6	(13) ^b , (20) ^b

a: reflexão basal (00*l*) e

b: reflexão não basal (*hk*0).

Esse difratograma está de acordo com a literatura, inclusive com a distância interplanar basal (153 nm) característico do espaçamento basal da montmorilonita intercalada com Ca^{2+} (44).

iv. MÉTODOS TÉRMICOS DE ANÁLISE ^(2,45-47)

Os métodos térmicos para a análise de argilas têm sido largamente utilizados para o estudo de argilas, principalmente depois da década de 40. Dentre os vários métodos térmicos se destacam, no estudo de argilas, a TGA e a DSC.

A DSC é a técnica que mede a energia necessária para estabelecer uma diferença de temperatura igual a zero, entre a amostra e uma substância de referência, em função do tempo ou temperatura, as duas espécies estando em ambientes térmicos iguais e sujeitas á mesma taxa de variação de temperatura.

A *TGA* consiste no aquecimento da amostra, em velocidade constante, em contato com uma balança analítica, o que permite o registro das variações de massa da amostra em função da temperatura; tem importância menor do que a *DSC*, porque essa última detecta transformações energéticas, tais como transformações polimórficas, como por exemplo, a do quartzo-alfa em quartzo-beta, que não envolvem perda de massa.

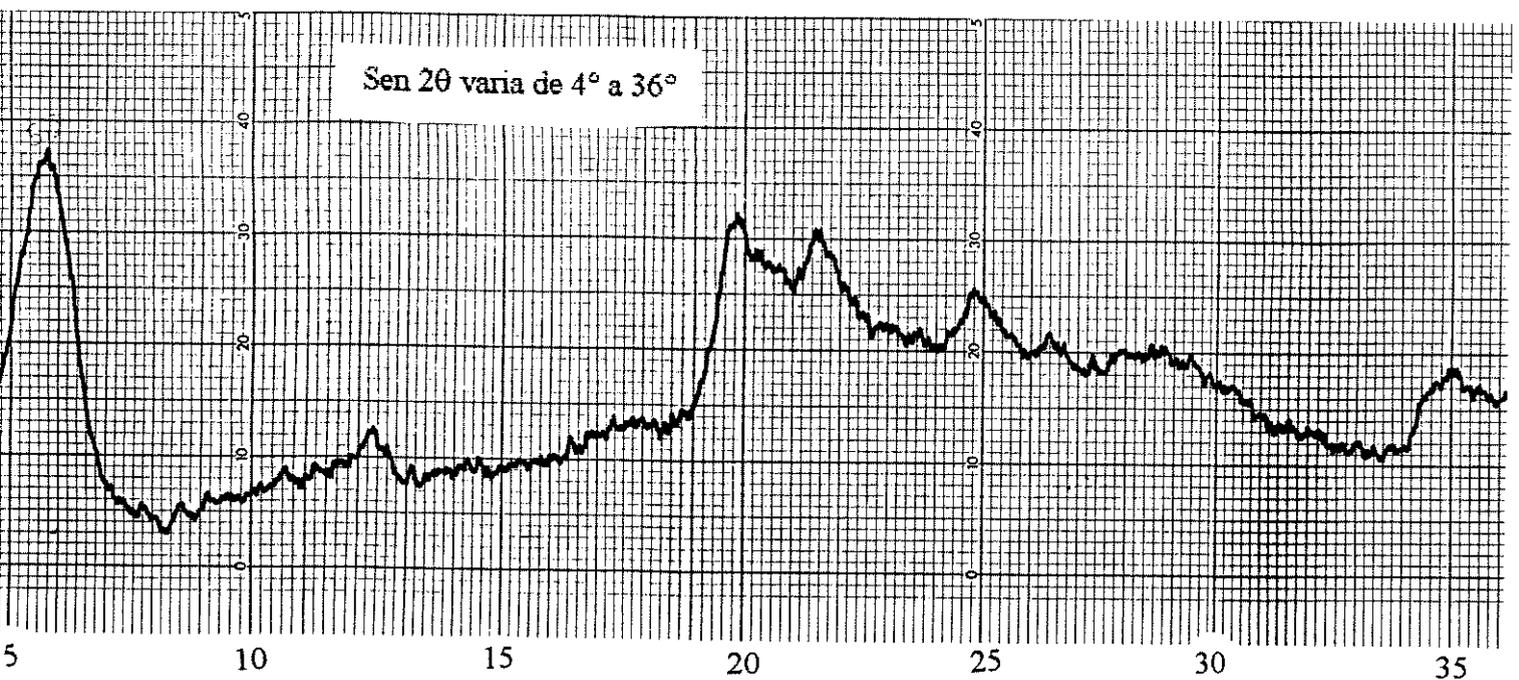


FIGURA 10: difratograma de raio-x da montmorilonita(Ca^{2+})

Em geral, os termogramas dos argilominerais não são suficientes para, usados isoladamente, identificar a espécie mineralógica, mas para a distinção de caulinita ou montmorilonita eles já são suficientes.

Na *DSC*, as esmectitas apresentam um pico endotérmico intenso de perda de água adsorvida entre 370 e 520K; a forma e posição do pico dependem da natureza do cátion adsorvido e do argilomineral. Entre 620 e 920K há perda de hidroxilas estruturais; nas esmectitas ricas em ferro esse pico aparece a cerca de 720 a 770K, enquanto que nas esmectitas sem ferro o pico ocorre a 920K. A *DSC* da montmorilonita(Ca^{2+})

apresentou uma banda larga endotérmica em 389K e uma outra banda larga também endotérmica em 791K; esses picos estão na mesma região dos picos da Análise Térmica Diferencial da literatura ⁽²⁾ ("Differential Thermal Analysis" - ATD), para uma amostra de montmorilonita Boa Vista.

A TGA da montmorilonita(Ca²⁺) apresenta duas inflexões. A primeira entre 323 e 473K, devido á perda de água adsorvida e a segunda entre 674 e 789K, causada pela perda de hidroxilas estruturais. A figura 11 mostra a TGA e a 12 o DSC da montmorilonita(Ca²⁺).

v. ÁREA SUPERFICIAL DA ARGILA

O valor relativamente alto da área superficial das argilas é uma das suas mais importantes e características propriedades. Um exemplo da importância é o fato de que a cinética de todos os processos de interação heterogênea sólido-fluido, depende diretamente da área específica do reagente sólido ^(2,6).

O valor encontrado para a área superficial da montmorilonita *in natura* foi de $97,4 \pm 1,4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, enquanto que Reis encontrou o valor de $20,4 \pm 0,9 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para a caulinita ⁽¹³⁾.

vi. ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (I.V.):

A piridina é uma sonda muito usada para o estudo de superfícies, devido ao fato de que seu espectro vibracional, quando adsorvida ser extremamente sensível à natureza do sítio de adsorção. Tanto que existem vários trabalhos na literatura que empregam o espectro I.V. da piridina adsorvida para o estudo da acidez de Brønsted e de Lewis em superfícies ^(40-42,48,49). Essas informações podem ser obtidas na região do espectro de número de onda entre 1400 a 1700 cm^{-1} . De acordo com Parry ⁽⁴⁵⁾, as bandas mais características dessas interações e suas atribuições estão na tabela 7:

TABELA 7: bandas características da interação piridina-sítios ácidos superficiais

Ligação de hidrogênio (LH)	Piridina coordenada (CO)	Íon piridônio (PI)
1440-1447(v s)	1447-1460(v s)	1485-1500(v s)
1485-1490(w)	1488-1503(v)	1540(s)
1580-1600(s)	≈1580(s)	≈1620(s)
	1600-1663(s)	≈1640(s)

v s: muito forte; s: forte; w: fraca e v: variável.

Na tabela 8 estão os picos do espectro, na região de 1700 a 1400 cm^{-1} , do complexo montmorilonita(Ca^{2+})-piridina e o espectro de I.V. para a montmorilonita(Ca^{2+}) está na figura 13.

TABELA 8: Bandas do espectro de I.V. do complexo montmorilonita(Ca^{2+})-piridina

número de onda (cm^{-1})	1654.5	1637.5	1597.4	1543.6	1490.4	1443.6
atribuição	CO(s)	CO(s)	LH(m)	PI(w)	CO(m)	LH(s)

m:médio.

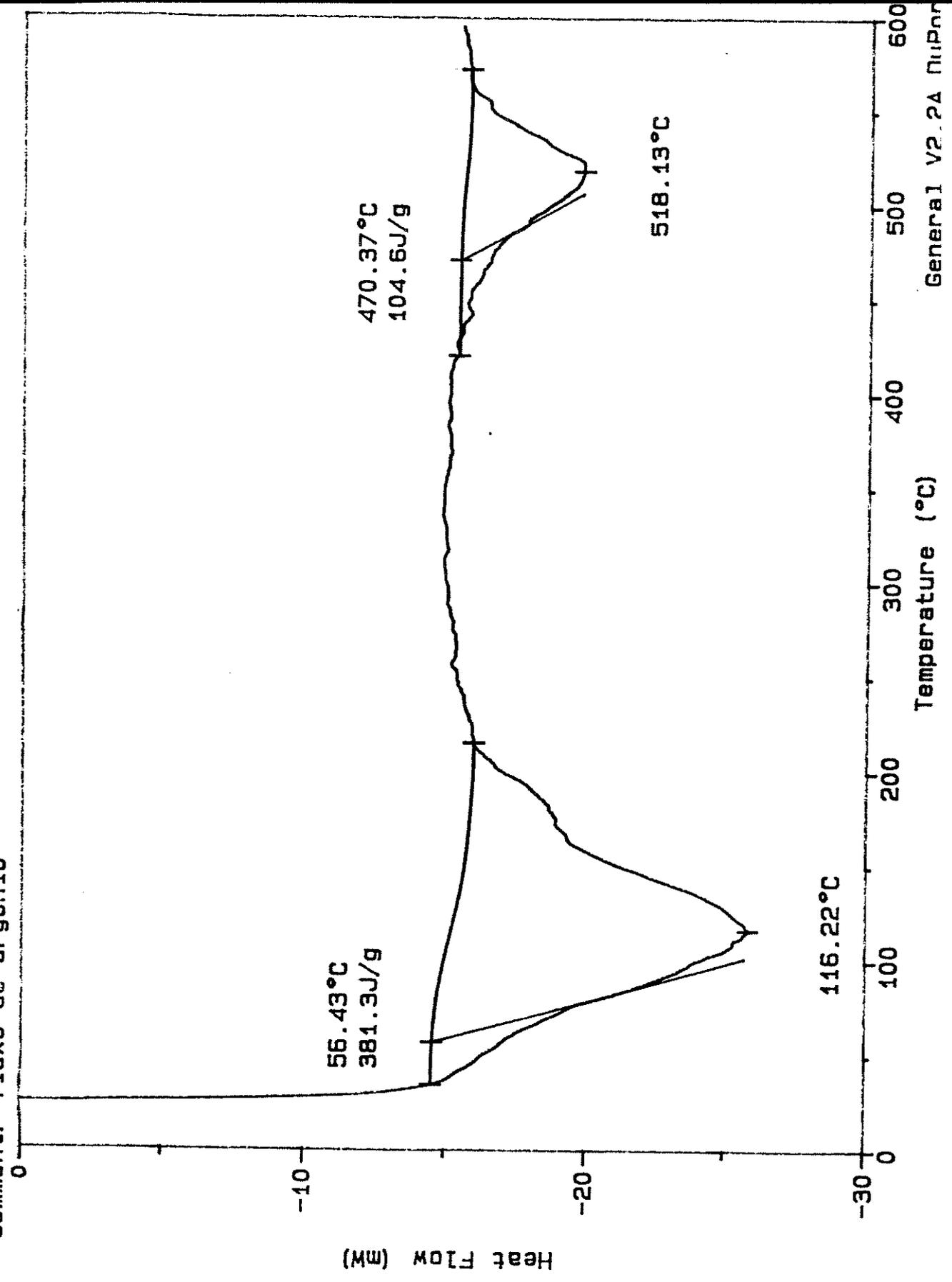
De acordo com Healy ⁽⁴⁹⁾, os picos a 1597,4 e a 1490,4 cm^{-1} são devidos à vibração completamente simétrica da molécula de piridina e caracterizam a ligação de hidrogênio. Parry identifica o pico a 1543,6 como sendo a deformação $\overset{+}{\text{N}}-\text{H}$ do íon piridônio.

Pelas atribuições, percebe-se que existem os três tipos de interação: ligação de hidrogênio, piridina coordenada a um ácido de Lewis e piridina, na forma de íon piridônio, ligada a um ácido de Brønsted, sendo que a quantidade dos picos relacionados à ligação hidrogênio e a piridina coordenada é maior do que a dos picos relacionados à acidez de Brønsted. Isso está de acordo com o trabalho de Bagshaw ⁽⁴⁰⁾, que apresenta uma conclusão semelhante para a interação entre piridina e montmorilonita(Na^+).

DSC

Sample: argilla
Size: 13.8000 mg
Method: dsc-10°C/min
Comment: fluxo de argonio

File: E: ARGILADSC.01
Operator: Cassia
Run Date: 26-Sep-94 11:13



General V2.2A DSC

Figura 11: DSC da montmorilonita(Ca²⁺)

File: E: ARGILA-TGA.01
Operator: Cassia
Run Date: 31-Aug-94 14:25

TGA

Sample: ARGILA MONTEMORILONITA
Size: 12.4580 mg
Method: TGA 10°C/min
Comment: fluxo de argonio
105

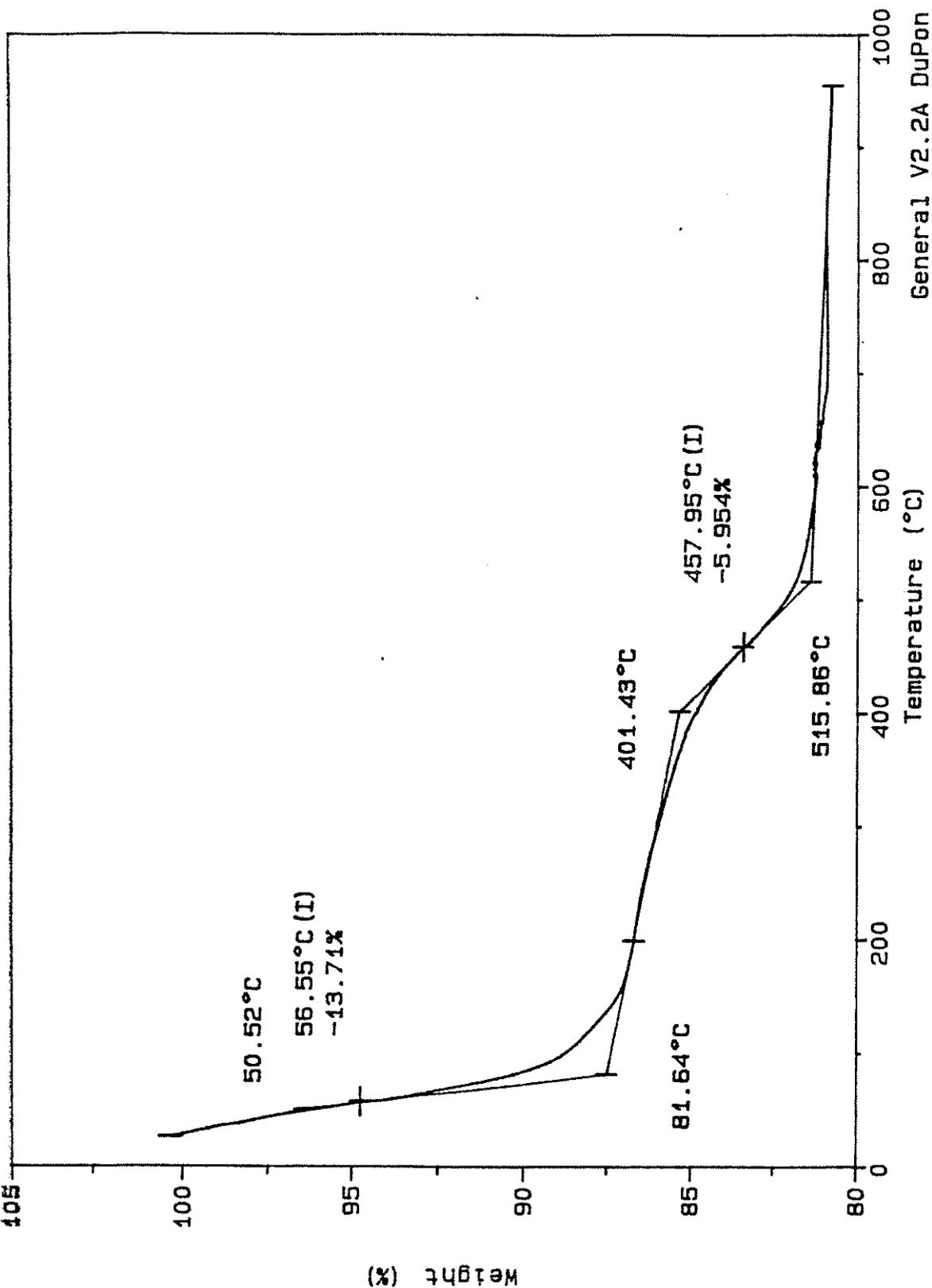


Figura 12: TGA da montmorilonita(Ca²⁺).

III.2 ISOTERMA DE ADSORÇÃO:

A tabela 9 apresenta os valores de N (quantidade de soluto adsorvida por massa de sólido) e de X (fração molar do soluto em solução, no equilíbrio) para a adsorção de piridina sobre montmorilonita(Ca²⁺).

TABELA 9: Valores de N e X obtidos pela isoterma de adsorção

$N \cdot 10^4 / (\text{mol g}^{-1})$	$X \cdot 10^5$
$1,30 \pm 0,03$	0
$1,74 \pm 0,03$	0
$2,16 \pm 0,04$	$0,01 \pm 0,0$
$2,54 \pm 0,05$	$0,30 \pm 0,01$
$3,18 \pm 0,06$	$0,45 \pm 0,01$
$4,35 \pm 0,09$	$1,08 \pm 0,02$
$5,40 \pm 0,10$	$1,30 \pm 0,03$
$6,26 \pm 0,12$	$2,28 \pm 0,05$
$7,02 \pm 0,14$	$2,98 \pm 0,06$
$7,52 \pm 0,15$	$5,75 \pm 0,15$
$7,55 \pm 0,16$	$13,54 \pm 0,27$

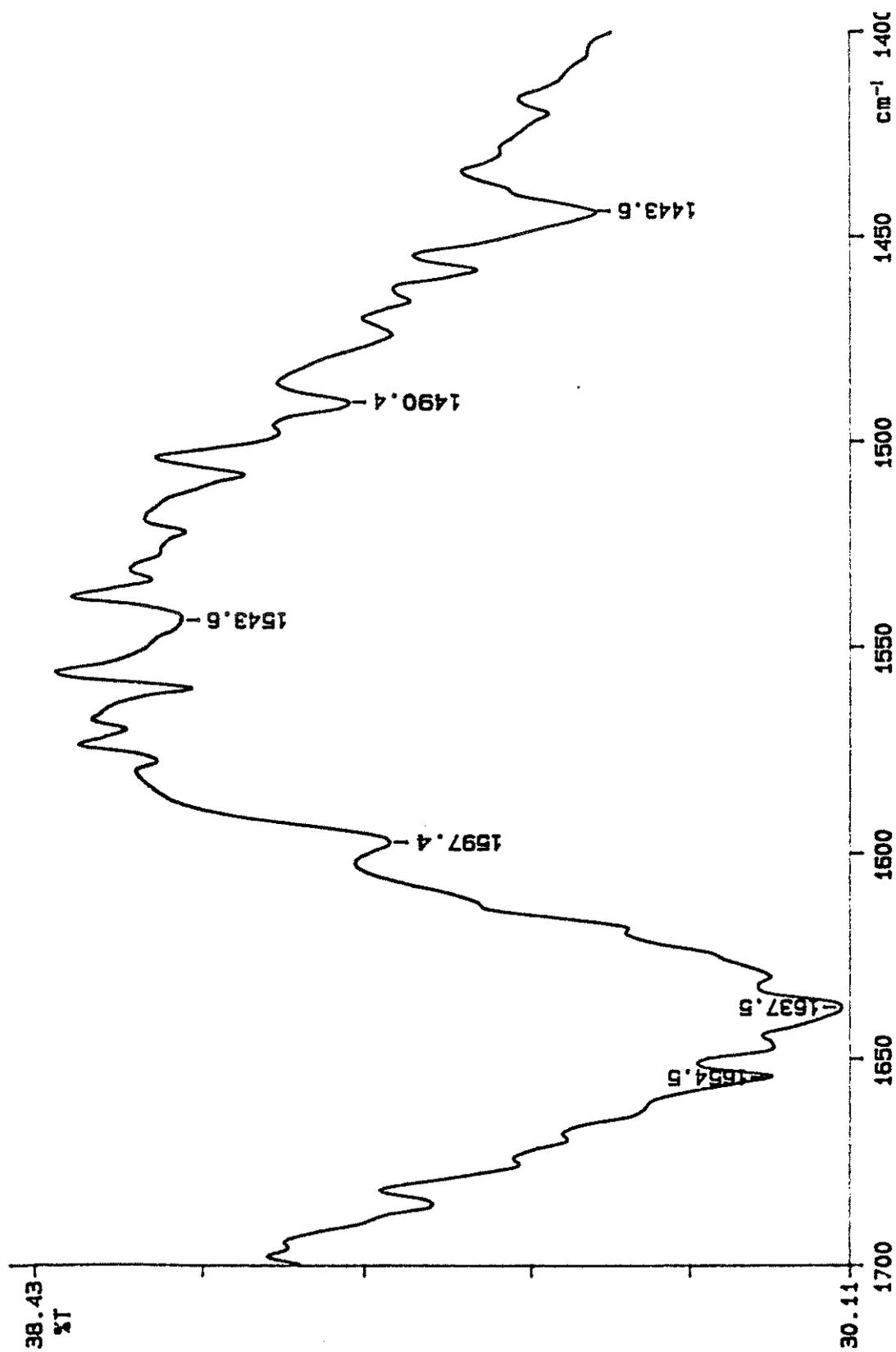


Figura 13: espectro de I.V. da piridina sobre montmorilonita(Ca²⁺)

O gráfico 1 representa a isoterma de adsorção de piridina sobre montmorilonita(Ca^{2+}) em hexano. A forma da isoterma obtida é típica do tipo 1, de acordo com a classificação da IUPAC, ou de acordo com a classificação de Giles, do tipo L2. Essas duas classificações descrevem o modelo da isoterma de Langmuir (13,50)

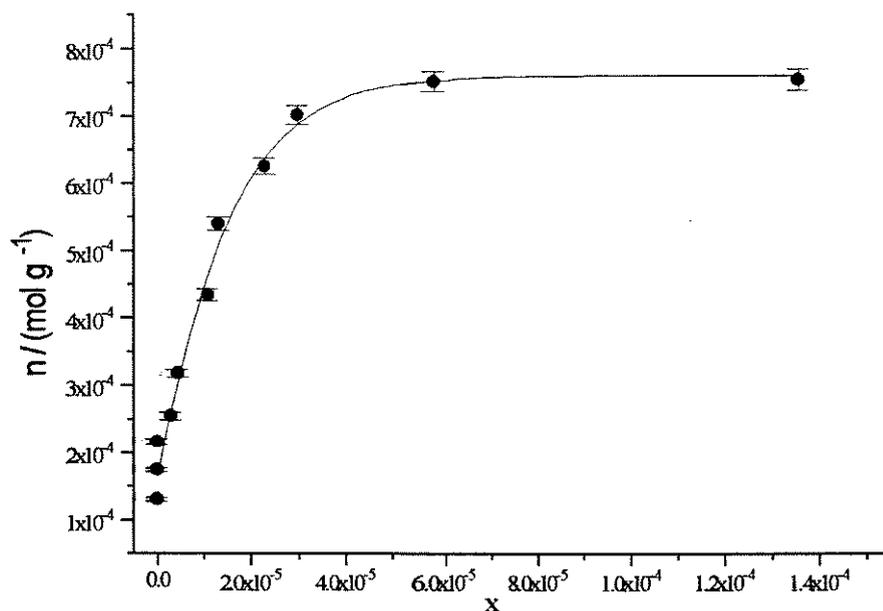


Gráfico 1: Isoterma de Adsorção de Piridina Sobre Montemorilonita(Ca^{2+})

Como já dito na introdução, o modelo de Langmuir é baseado na suposição de que a camada de adsorção é monomolecular, isto é, o número de moléculas adsorvidas não pode exceder o número de sítios ativos do sólido adsorvente. Esse modelo foi desenvolvido para sistemas sólido-gás, cuja principal diferença para sistemas sólido-líquido é que, nesse último, tem-se a adsorção tanto do soluto quanto do solvente. Para minimizar a adsorção do solvente, utilizou-se o hexano que, por ser um solvente apolar, interage fracamente com a superfície da montmorilonita.

Como, por esse modelo, a quantidade máxima de soluto adsorvida é igual ao número de sítios ativos

(n_s), obteve-se o valor de n_s , pela extrapolação da reta tangente ao patamar da isoterma, até o eixo das ordenadas. O valor encontrado é de $7,50 \cdot 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$.

A equação 2, desenvolvida por Grosek⁽²¹⁾, foi utilizada para a linearização do gráfico 1 e consequente obtenção dos valores de K e n_s . O gráfico 2 representa essa linearização.

$$\frac{x}{n} = [n_s (K - 1)]^{-1} + \frac{x}{n_s} \quad (\text{eq.2})$$

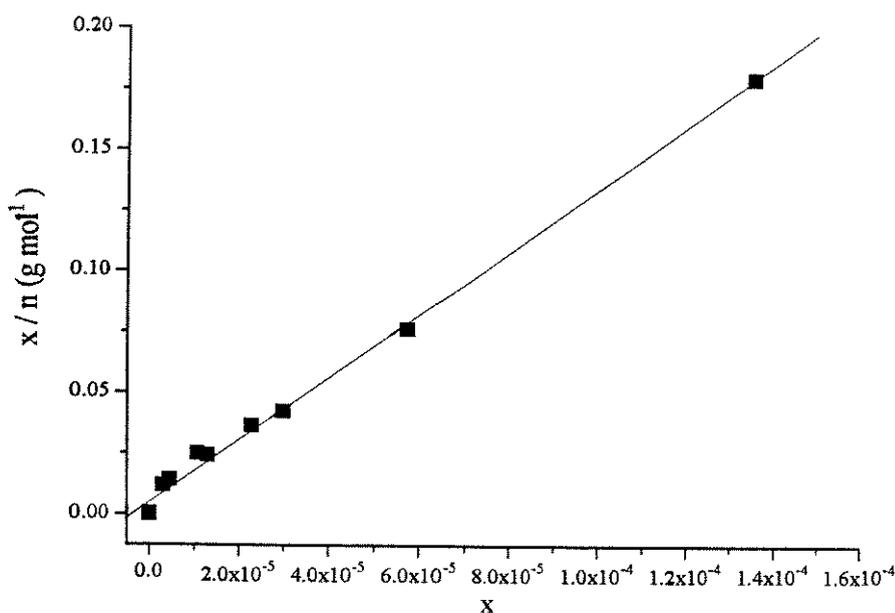


Gráfico 2: Linearização da Isotherma de Adsorção

O número de sítios ativos e a constante de equilíbrio (K) da reação são calculados a partir do coeficiente angular e do coeficiente linear da reta, respectivamente. O valor de K encontrado foi $2,69 \times 10^{-5}$ e o de n_s , $7,75 \text{ mol g}^{-1}$. Os desvios, após o ajuste da reta por regressão linear, foram sempre menores do que os desvios estimados para X e n ($\cong 2\%$), portanto, os desvios em K e n_s são estimados em 4%.

III.3. TITULAÇÃO CALORIMÉTRICA :

A figura 14 apresenta um trecho do entalpograma de uma das titulações calorimétricas .

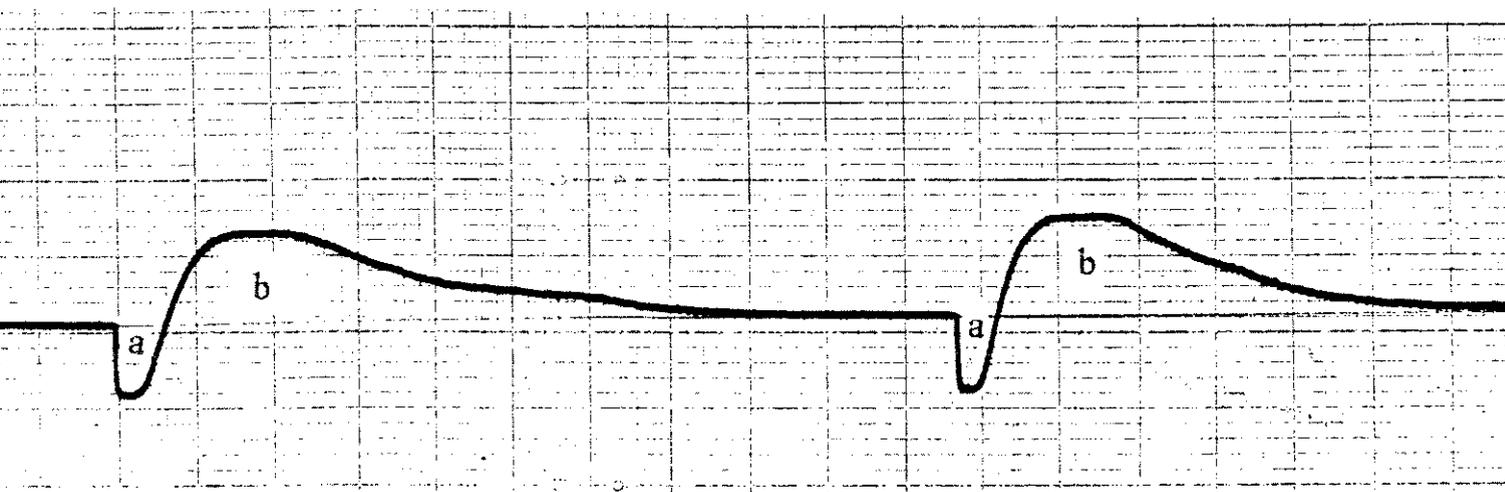


FIGURA 14: Entalpograma da titulação calorimétrica.

A diluição da piridina é endotérmica (pico "a" da figura 14) e a interação entre a montmorilonita(Ca^{2+}) e a piridina é exotérmica (pico "b"). O valor da entalpia correspondente a interação do argilomineral com a piridina (Q), em cada ponto da titulação, é calculado da seguinte maneira: considerando-se a entalpia correspondente ao experimento de diluição da piridina, em cada ponto, igual a "c", tem-se então: $Q = (c-a) + b$.

A tabela 10 apresenta os valores de ΔH (entalpia integral de adsorção do soluto por massa do sólido) e de X (fração molar de piridina em equilíbrio, na solução) para a titulação calorimétrica da montmorilonita(Ca^{2+}) com piridina em hexano. O valor de X foi calculado através de uma extrapolação dos resultados obtidos no experimento da isoterma de adsorção.

TABELA 10: ΔH integral e X da titulação calorimétrica.

$-\Delta H / (\text{J g}^{-1})$	$X \cdot 10^6$
0	0
$1,02 \pm 0,05$	$0,19 \pm 0,00$
$1,72 \pm 0,08$	$0,40 \pm 0,01$
$2,26 \pm 0,11$	$0,62 \pm 0,01$
$2,77 \pm 0,13$	$0,88 \pm 0,02$
$3,21 \pm 0,16$	$1,15 \pm 0,02$
$3,58 \pm 0,15$	$1,47 \pm 0,03$
$3,95 \pm 0,12$	$1,82 \pm 0,04$
$4,15 \pm 0,21$	$2,21 \pm 0,04$
$4,48 \pm 0,20$	$3,19 \pm 0,06$
$4,60 \pm 0,22$	$4,51 \pm 0,09$

O gráfico 3 mostra a relação entre ΔH e X.

Uma das maneiras de se calcular os valores de K e ΔH é utilizando-se a equação 4, desenvolvida por Biscan e Pravidic⁽²³⁾, a partir do trabalho de Everett e Grosek. Essa equação, semelhantemente à equação 2, lineariza o gráfico de ΔH por X e está representada no gráfico 4.

$$\frac{x}{Q} = [\Delta H_m (K - 1)]^{-1} + \frac{x}{\Delta H_m} \quad (\text{eq.4})$$

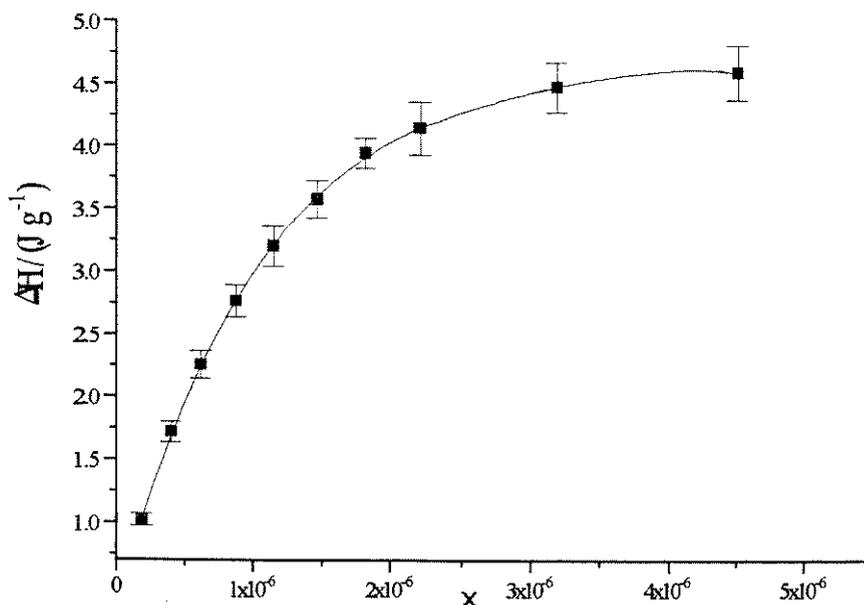


Gráfico 3. Curva de Titulação Calorimétrica da Montmorilonita(Ca²⁺) com Piridina

O coeficiente angular da o valor de ΔH_m e o linear, o valor de K. Os resultados obtidos foram K igual a $1,81 \times 10^5$ e ΔH_m igual a $5,58 \text{ J g}^{-1}$.

Outra maneira de se representar a interação termoquímica entre titulante e titulado num sistema sólido-líquido, é através da representação gráfica da entalpia diferencial molar (ΔH_{dm}), em função da fração recoberta da superfície, θ , que é igual a quantidade de substância adsorvida em cada ponto da titulação calorimétrica, dividido pelo número de sítios ativos da superfície do sólido ⁽¹³⁾ (tabela 11, gráfico 5). A entalpia diferencial molar é a variação de entalpia em cada ponto da titulação, pela quantidade de sítios ativos que reagiu. A titulação foi realizada em duplicata, e cada conjunto de pontos, \square e Δ , representa uma das duas titulações da montmorilonita(Ca²⁺).

Para o valor de θ igual a zero (que representaria o valor de ΔH para o primeiro sítio que reage), encontrou-se o valor médio de ΔH igual a $93,19 \pm 3,49 \text{ kJ mol}^{-1}$.

TABELA 11: ΔH_{dm} e θ para a titulação calorimétrica da montmorilonita(Ca^{2+}) com piridina

$\Delta H_{dm}/kJ\ mol^{-1}$ \square	$\Delta H_{dm}/kJ\ mol^{-1}$ Δ	$\theta / (1 \times 10^{-2})$
96,68	89,70	0,00
31,70	28,83	0,83
10,95	9,91	1,66
5,56	5,13	2,49
3,98	3,58	3,31
2,73	2,59	4,14
1,77	1,85	4,97
1,40	1,56	5,80
1,26	1,35	6,63
0,83	0,84	8,28
0,63	0,75	9,94

Reis obteve resultados diferentes no estudo da interação caulinita monoiónica, substituída por diferentes cátions, com piridina e dimetilacetamida: a variação do ΔH é menos brusca do que para a montmorilonita, isto é, os sítios ácidos da caulinita são menos heterogêneos do que os da montmorilonita⁽¹³⁾. O gráfico 5 mostra claramente como o valor da entalpia diferencial molar decresce rapidamente no curso da titulação, ou seja, alguns sítios da superfície da montmorilonita(Ca^{2+}), apresentam um valor de ΔH_{dm} significativamente maior do que os demais para a interação com a piridina.

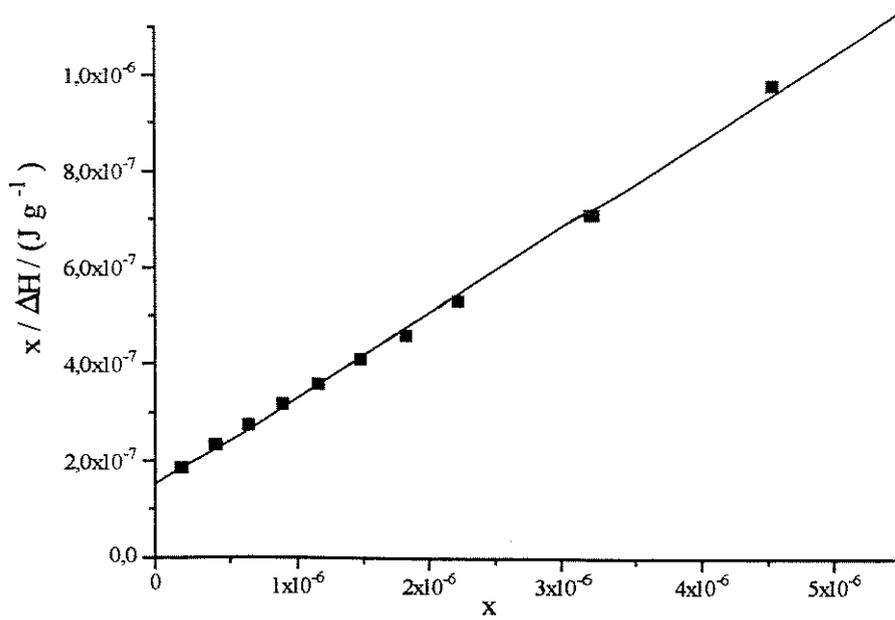


Gráfico 4: Linearização da Curva de Titulação da Montemorilonita (Ca²⁺)

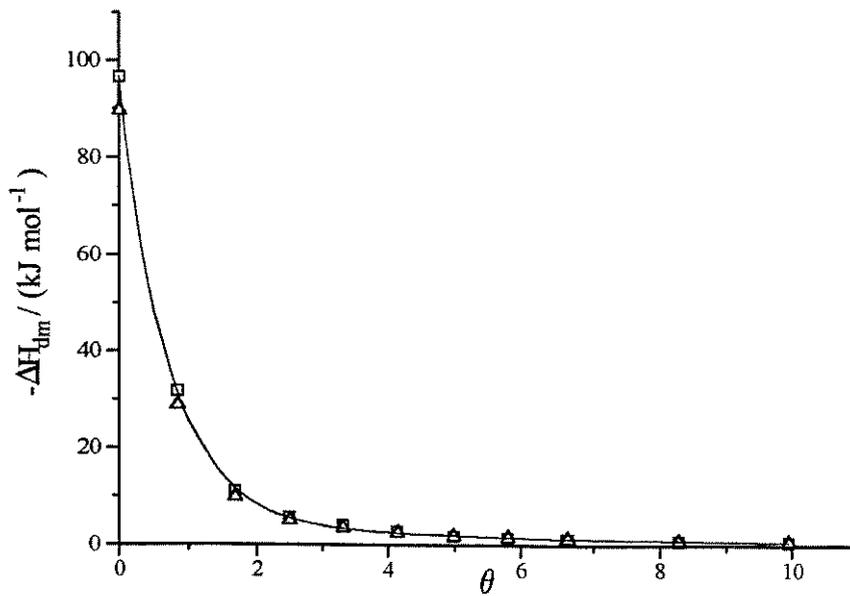


Gráfico 5: Entalpia Diferencial para Adsorção de Piridina em Montemorilonita

III.4. O MÉTODO DAS TANGENTES PARA O CÁLCULO DE $\Delta H^{(51)}$:

Um outro método descrito na literatura para o cálculo de ΔH_m a partir de titulação calorimétrica, é o método das tangentes. Ele se baseia no cálculo de ΔH_m , quando a concentração de titulante tende a zero. Em uma situação ideal, isso representaria o valor de ΔH_m para a interação entre a base e o sítio mais ácido da argila.

Em uma reação genérica (como a já descrita entre A e B), quando a concentração de B tende a zero, bem no início da reação, isso é, para $[B] \rightarrow 0$, tem-se $[AB] = [A]$ e o valor de ΔH_m pode então ser calculado da seguinte maneira:

$$\Delta H_m = Q_{(obs)} / n_{AB} = Q_{(obs)} / n_B \quad (\text{eq. 14})$$

Para esse cálculo construiu-se um gráfico de variação de entalpia integral por unidade de massa, $\Sigma\Delta H$, em função da quantidade de piridina adicionada, também por unidade de massa (gráfico 6). $\Sigma\Delta H$ no ponto "i" da titulação é o somatório da variação de entalpia, desde o primeiro ponto até o ponto "i", por unidade de massa. Ajustou-se a curva a um polinômio de segundo grau e calculou-se a derivada da equação obtida. Traçou-se a reta tangente ao ponto n_{AB} igual a zero e calculou-se então o ΔH_m . O resultado encontrado foi $23,42 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Ao se extrapolar a reta tangente ao patamar da curva, até n igual a zero obtém-se o valor de ΔH igual a $4,40 \text{ J g}^{-1}$, que é próximo do valor obtido pela linearização ($5,60 \text{ J g}^{-1}$).

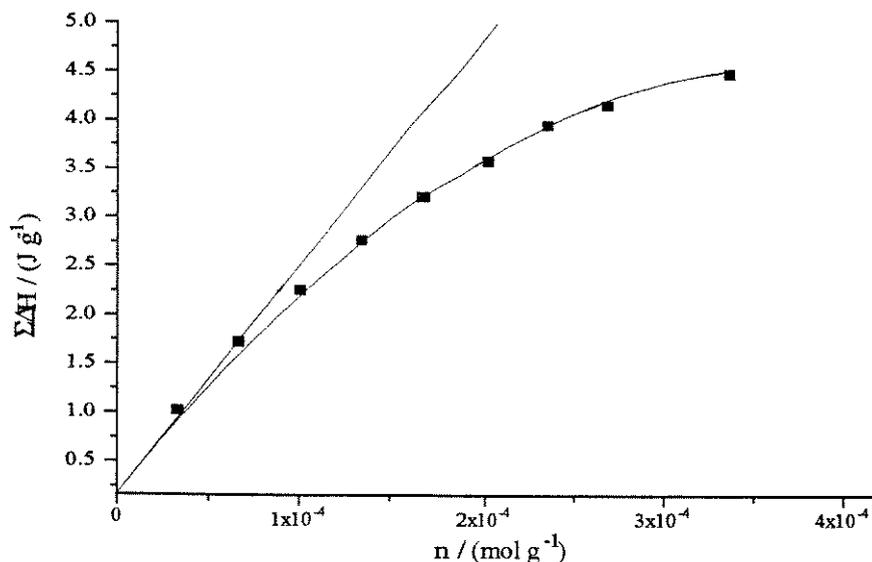


GRÁFICO 6: Método das Tangentes para Cálculo de ΔH

III.5 O MÉTODO DO ERRO MÍNIMO QUADRÁTICO E SUA APLICAÇÃO À DETERMINAÇÃO DE K , ΔH E n_s .

Para se testar o programa **CATES**, foi construído um programa (**SIMTCAL**) para simular experimentos ⁽²⁸⁾ de titulação calorimétrica, com diferentes valores de parâmetros do sistema. O programa **SIMTCAL** tem como dados de entrada K , ΔH_m , n_s , concentração do titulante, porcentagem dos sítios ativos que reagiu em cada ponto da titulação e o erro aleatório; fornece como resultado o volume adicionado e a entalpia para cada ponto da titulação.

Os dados gerados pelo programa **SIMTCAL** foram utilizados para o cálculo de U e ΔH_m no programa **CATES**.

Quando se considera, no programa SIMTCAL, o erro aleatório igual a zero, o programa CATES fornece o valor mínimo de U corretamente para quaisquer valores de parâmetros do sistema hipotético, com elevada precisão, mas, ao se considerar um erro maior ou igual a 2% no valor de Q , o programa só consegue fornecer o resultado correto para valores de K compreendidos entre 1×10^{-2} e 1×10^6 . Fora dessa faixa o fundo do poço do parabolóide é plano, isto é, o mesmo valor mínimo de U é encontrado para uma faixa ampla e contínua de valores de K e n_s , podendo-se obter infinitos valores para esses parâmetros.

Para se utilizar o programa CATES, inicialmente inserem-se os valores de K e n_s numa faixa relativamente grande. Em seguida, faz-se a otimização desses valores pela verificação do valor mínimo de U , reduzindo-se essa faixa. Esse refinamento continua até que se obtenha o menor valor possível de U .

O programa CATES foi utilizado para o cálculo de K , ΔH e n_s com dados da titulação da montmorilonita (Ca^{2+}) com piridina, da titulação de caulinita mono-iônica substituída com cátions H^+ , Cu^{2+} e Al^{3+} com N-N-dimetilacetamida (DMA) e de sílica gel funcionalizada com 3 mercaptopropil-trimetoxissilano, usando como titulantes Ag^+ e Hg^{2+} como solventes água e etanol. As titulações calorimétricas da caulinita foram realizadas nesse laboratório por Reis ⁽¹⁴⁾ e as da sílica-gel por Vieira ⁽¹⁹⁾. Os resultados obtidos nas titulações da montmorilonita e da caulinita para o cálculo de K , ΔH e n_s , pela linearização da isoterma de adsorção e da curva de titulação calorimétrica, assim como os resultados obtidos pelo programa CATES estão na tabela 11.

Observa-se nitidamente uma diferença entre os valores obtidos pelas linearizações e pelo programa CATES: os resultados de K e n_s obtidos pelo programa CATES foram menores do que os das linearizações, enquanto que os valores de ΔH foram maiores.

O cálculo com os dados obtidos por Vieira resultou em parabolóides de poços com fundo plano, não sendo possível escolher quais os melhores valores de K e de n_s , entretanto, nesses poços o valor de ΔH permaneceu constante (tabela 12).

TABELA 11: valores calculados para K, n, e ΔH

	$n_s(\text{mol g}^{-1})$	K	$-\Delta H(\text{J g}^{-1})$	$-\Delta H_m(\text{kJ mol}^{-1} \text{g}^{-1})$
caulinita(H^+)(CATES)	$3,23 \times 10^{-5}$	$3,75 \times 10^2$	2,45	75,97
caulinita(H^+)	$2,04 \times 10^{-4}$	$8,20 \times 10^3$ $2,38 \times 10^4$	2,62	12,83
caulinita(Cu^{2+})(CATES)	$2,89 \times 10^{-5}$	$2,70 \times 10^2$	3,47	110,20
caulinita(Cu^{2+})	$1,32 \times 10^{-4}$	$1,32 \times 10^4$ $1,67 \times 10^4$	3,15	79,07
caulinita(Al^{3+})(CATES)	$2,68 \times 10^{-5}$	$2,40 \times 10^2$	1,69	24,45
caulinita (Al^{3+})	$1,15 \times 10^{-4}$	$1,63 \times 10^4$ $2,34 \times 10^4$	1,80	15,61
montmorilonita(Ca^{2+})(CATES)	$2,00 \times 10^{-4}$	$1,10 \times 10^2$	7,79	38,95
montmorilonita(Ca^{2+})	$7,75 \times 10^{-4}$	$1,18 \times 10^6$ $2,69 \times 10^5$	5,58	7,20

Vieira, após cada adição de titulante, retirava uma alíquota do sobrenadante para análise e o programa CATES foi construído de forma a levar isso em consideração.

TABELA 12: valores de ΔH para titulação da sílica gel funcionalizada

Espécie Química	$-\Delta H / (\text{kJ mol}^{-1} \text{g}^{-1})$	$-\Delta H / (\text{kJ mol}^{-1} \text{g}^{-1})$ CATES
sil . + $\text{Hg}^{2+}(\text{H}_2\text{O})$	52,09	64,06
sil . + $\text{Hg}^{2+}(\text{EtOH})$	37,67	45,90
sil . + $\text{Ag}^+(\text{H}_2\text{O})$	64,34	68,91

O principal motivo pelo qual os resultados obtidos pelo programa CATES não foram concordantes com os encontrados pelas linearizações é que, provavelmente, o modelo utilizado na confecção do programa, para descrever as interações entre as argilas e as bases, não é completamente adequado. A heterogeneidade dos sítios ácidos das superfícies das argilas pode ser o responsável por isso^(13,40-42). Isso ocorre porque a solução

interage primeiramente com os sítios mais reativos (no caso mais ácidos), até interagir com os menos reativos, ou seja para a interação entre a solução e a superfície do sólido tem-se vários valores de ΔH e K diferentes. Devido a isso, tanto o programa CATES como a linearização calculam valores médios desses parâmetros, porém o programa calcula uma média ponderada, enquanto a linearização não. Como, provavelmente, tem-se uma grande diferença de acidez entre os diversos sítios, essa diferença no cálculo dos valores médios leva a resultados discordantes.

Já para a titulação realizada por Vieira, tem-se que, para um sistema semelhante (reação da sílica funcionalizada com 3-mercaptopropil-trimetoxissilano e cátions metálicos (Fe^{3+} , Co^{3+} , Ni^{2+})) em meio ácido, os valores de K encontrados na literatura ⁽⁴³⁾ estão na faixa de $1,0 \times 10^8$ a $1,0 \times 10^9$. Esses valores estão fora da faixa de K para a utilização do programa CATES.

III.6. COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS OBTIDOS PELOS DIFERENTES MÉTODOS:

A tabela 13 mostra os resultados encontrados pelos diversos métodos utilizados.

TABELA 13: Sumário dos resultados obtidos para reação entre piridina e montmorilonita(Ca^{2+})

	K	n_s/mol	$-\Delta H/\text{Jg}^{-1}$	$-\Delta H_m/\text{kJg}^{-1} \text{mol}^{-1}$	$-\Delta H/\text{kJmol}^{-1}$
Linearização da isoterma de adsorção	$2,69 \times 10^5$	$7,75 \times 10^{-4}$	-	-	-
Linearização da curva de titulação	$1,17 \times 10^6$	-	5,58	7,20	-
Método das tangentes	-	-	-	23,43	-
Tangente ao patamar do gráfico1	-	$7,50 \times 10^{-4}$	-	-	-
Programa CATES	$1,10 \times 10^2$	$2,00 \times 10^{-4}$	7,79	38,95	-
Extrapolação do gráfico 5	-	-	-	-	$93,19 \pm 3,49$
Tangente ao patamar do gráfico6	-	-	4,40	-	-

Os métodos gráficos mostram uma concordância grande de valores de n_s , enquanto que para K essa concordância é menor.

O valor de ΔH_m do método das tangentes, é bem maior do que o obtido pela linearização da curva de titulação. Isso mostra a grande diferença da acidez entre os diversos sítios ácidos da superfície da montmorilonita(Ca^{2+}), já que, o método das tangentes fornece o valor de ΔH para os sítios mais ácidos, que

reagem primeiro.

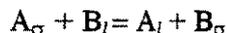
O programa CATES, mostra valores discordantes de K e de ΔH_m , enquanto que, os valores de n_s e ΔH não destoam tanto dos demais. A grande heterogeneidade dos sítios ácidos da montmorilonita pode explicar essas discordâncias, já que, como se vê pelo gráfico 5, existe uma diferença razoável de valores de ΔH para os diferentes sítios.

Todos esses valores estão na mesma ordem de grandeza dos resultados encontrados por Reis para a titulação da caulinita. A maior diferença é com relação ao número de sítios ativos, que é maior para a montmorilonita, o que era esperado, já que, a área superficial e a capacidade de troca catiônica desta são maiores do que da caulinita e a acidez das argilas depende essencialmente dos cátions ligados à sua superfície

(13)

III.7. TERMOQUÍMICA DAS INTERAÇÕES SÓLIDO-LÍQUIDO:

A reação representada por:



pode ser melhor entendida se se considerar a figura 15.

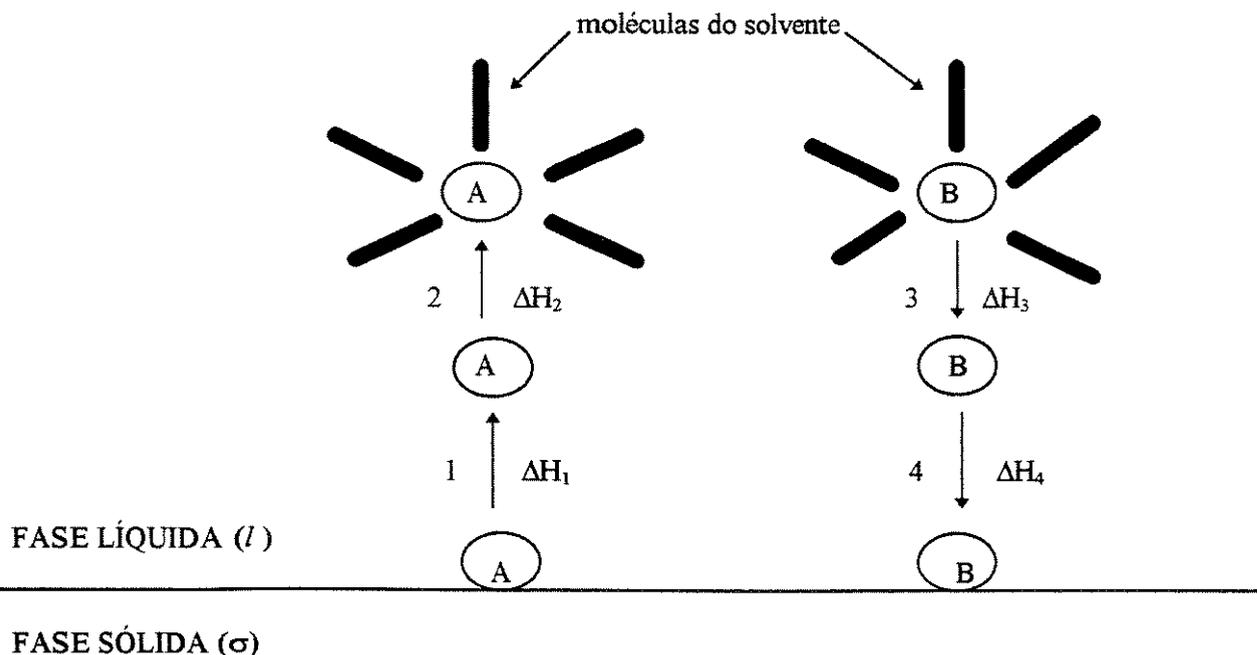


FIGURA 15: Esquema representando a interação entre adsorvente-adsorvato num sistema sólido-líquido ⁽¹³⁾.

A etapa 1 corresponde á dessorção de A, ou seja, rompe-se a ligação entre a molécula A e o sítio ativo do sólido. A variação de entalpia correspondente é ΔH_1 . A molécula A nesse instante não interage mais com a superfície, permanecendo livre. A etapa 2 representa a interação de A com o solvente e outras moléculas de A e B, com a respectiva variação de entalpia ΔH_2 . A etapa 3 é análoga à etapa 2, porém em sentido contrário e envolvendo agora a espécie B. Assim é também, a etapa 4 em relação à etapa 1, ligando a molécula B ao sítio ativo do sólido. A variação total de entalpia das etapas 3 e 4 corresponde, respectivamente, a ΔH_3 e ΔH_4 . A variação total de entalpia corresponde à soma de todas as etapas:

$$\Delta_{\text{ads}}H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 \quad (\text{eq.18})$$

Se a etapas correspondentes, 1 e 4, e de outro lado 2 e 3, tiverem variações de entalpia próximas, $\Delta H_1 \cong \Delta H_4$ e $\Delta H_2 \cong \Delta H_3$, então $\Delta_{\text{ads}}H$ é aproximadamente 0. Quase sempre, valores mais elevados de $\Delta_{\text{ads}}H$

(endotérmicos), correspondem à predominância de alguma das etapas.

Nesse trabalho, uma base de Lewis B (piridina), dissolvida em um solvente pouco solvatante A (hexano), em contato com um sólido contendo sítios ácidos, como a montmorilonita, deve-se esperar que as etapas 1, 2 e 3 possuam valores de entalpia pequenos, e a etapa 4 possua valor bem mais elevado.

Considerando-se que o mecanismo de adsorção de piridina sobre a montmorilonita seja o acima descrito, pode-se então calcular o valor de $\Delta_{ads}H$ pela termoquímica do processo, como descrito pela figura 15. Sendo o hexano um solvente inerte, a interação deste com um sítio ativo da argila é praticamente negligenciável. Por essa consideração ΔH_1 e ΔH_2 terão valores próximos de zero. Portanto, $\Delta_{ads}H \cong \Delta H_4$ uma vez que o valor de ΔH para a diluição da base em hexano, ΔH_3 , já foi levado em conta. A força da interação piridina-montmorilonita dependeria apenas do poder de polarização do cátion, que aumenta a acidez da argila à medida que aumenta sua influencia sobre as moléculas de água coordenantes.

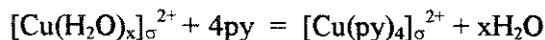
Russel ⁽⁴⁹⁾ estudou, por espectroscopia I.V., as reações de amônia com montmorilonita mono-iônica substituída com vários cátions (Al, Mg, Ca, K, Li, Na e Cu). Foi observada a formação de hidróxidos e NH_4^+ como reação principal, no caso de Al, Ca e Mg, sendo completa nos casos de Al e Mg, e a formação de complexos quando o cátion era o Cu. Yariv ⁽⁵³⁾ observou que bases fortes são protonadas durante a adsorção, formando íons positivos, e que a extensão desta reação depende da basicidade do composto orgânico e da polarizabilidade do cátion metálico, o que faz com que para bases ou ácidos fracos se tenha a formação da ligação de hidrogênio.

Pinavia ⁽⁵⁴⁾ propôs o seguinte mecanismo para a reação da base (amônia) com o cátion trocável hidratado, na superfície da montmorilonita, funcionando como ácido de Brønsted:



Outro mecanismo importante, mostrado por Pinavia, envolve a formação do complexo entre o cátion

trocável na superfície da montmorilonita e a base (piridina):



Analizando-se o gráfico 5 percebe-se que a piridina está ligada à montmorilonita (Ca^{2+}) por diferentes maneiras. Pelos dados de I.V., observa-se que, um mecanismo que envolva a coordenação da piridina (como esse segundo mecanismo), assim como um que envolva a formação da ligação de hidrogênio, prevalecem sobre o primeiro mecanismo (protonação da base). A baixa polarizabilidade do cálcio pode ser uma explicação para isto.

Possivelmente, a piridina se liga, a princípio, aos centros mais ácidos, por ligação de hidrogênio, através do hidrogênio de H_2O coordenada ao cátion Ca^{2+} e, posteriormente, substitui a água coordenada, como descrito no segundo mecanismo.

IV. CONCLUSÃO

Os resultados obtidos pelo programa **CATES**, na primeira parte desse trabalho, demonstram que ainda não foi possível resolver de forma satisfatória o problema da necessidade de dois experimentos para o cálculo de K , n_s e ΔH para reações envolvendo os sólidos aqui estudados. Como na simulação, o programa conseguiu calcular esses resultados com grande exatidão, é provável que, utilizando-o para sistemas em que a superfície do sólido apresente uma maior homogeneidade, isto é não apresente uma diferença grande nas características químicas dos seus sítios, e também não tenham valores de K fora da faixa de 1×10^{-2} a 1×10^6 , o programa possa ser utilizado satisfatoriamente.

A análise dos resultados foi feita correlacionando-os com a estrutura do sólido, comparando-os com modelos existentes na literatura e com os resultados obtidos por Reis. De acordo com essa análise não se observam resultados incoerentes, mas é necessário um estudo maior dos sistemas montmorilonita monoiônica-bases de Lewis para que se tenham resultados mais conclusivos.

Como já foi mencionado, os resultados obtidos pelo programa **CATES** e os obtidos pelas linearizações não são compatíveis, devido à heterogeneidade da superfície. Ao nosso ver, os valores de ΔH , ΔH_m e K , obtidos por quaisquer dos métodos, carecem de sentido físico, pois trata-se de uma média de valores, que estão distribuídos numa ampla faixa. Os resultados finais variam com a maneira pela qual se calcula a média e com a maneira com que se obtém os dados, isso é, obtendo-se mais dados em uma determinada região da faixa de

valores de ΔH ou K , desloca a média para essa região. Recomenda-se, portanto, que não se utilizem métodos que calculem parâmetros médios, tais como, ΔH , ΔH_m e K , para estudar sistemas semelhantes a esses, e sim que se utilizem curvas como a de ΔH_d por θ , que apesar de não permitirem facilmente a estimativa da constante de equilíbrio, descrevem melhor a energética da interação do ligante com a superfície.

Sugere-se como um trabalho futuro que sejam melhorados os métodos de obtenção de ΔH_d e de θ , procurando ainda diminuir o trabalho experimental e estimando-se as constantes de equilíbrio ou parâmetro equivalente.

V. BIBLIOGRAFIA

- 1) Grim, R. E.; "Clay Mineralogy", 2^a edição, Mc Graw Hill, N. York (1968);
- 2) Santos, P. S.; "Tecnologia de Argilas", 2^a edição, Edgar Blücher Ltda., São Paulo (1989);
- 3) Gomes, C. F.; "Argilas, O Que São, Para Que Servem", 1^a edição, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa (1986);
- 4) Ortego, J.D., Kowalska, M., Cocke, D.L.; *Chemosphere*, 22(1991)769;
- 5) Dixon, J. R.; *Applied Clay Science*, 5 (1991) 489;
- 6) Van Ophen, H.; "An Introduction to Clay Colloid Chemistry", 2^a edição, John Wiley, N. York ;
- 7) Moniz, A. C.; "Elementos De Pedologia". 1^a edição, Ed. Polígono, São Paulo (1972);
- 8) Moniz, A. C.; Camargo, O. A., Jorge, J. A., Valadares, J. M. A. S., "Métodos de Análise Química, Mineralógica e Física de Solos do Instituto Agronômico de Campinas", Instituto Agronômico de Campinas, 1986;
- 9) Worrall, W.E.; *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, 55, (1956) 689;
- 10) Bonneau, M., Souchier, B.; "Constituents and Properties of Soil", 1^a edição, Academic Press, N. York (1979);
- 11) Sposito, G.; "The Chemistry of Soils". Oxford Univ. Press, N. York, 1989;
- 12) Lazlo, P.; *Science*, 235, (1987), 1473;
- 13) Reis, jr., A.S.; "Estudo Termoquímico da Interação de Algumas Bases de Lewis Com Argila Modificada Química e Termicamente", Tese de doutorado-IQ - Unicamp (1992);
- 14) Helsen, J.A.; *J. Chem. Educ.*, 59, (1982) 1063;
- 15) Morrison, S.R.; "The Chemical Physics of Surfaces", 1^a edição, Plenum Press, N. York (1977);
- 16) Critter, S.A.M.; "Estudo Microcalorimétrico de Solo em Presença de Aditivos". Tese de Mestrado - I.Q. -

Unicamp (1991);

17)Cestari, A.R.; "Síntese e Caracterização de Sílica Mercapto e Mercapto Oxidado - Quimissorção de Cátions Divalentes e Aminas Primárias". Tese de mestrado -IQ - Unicamp (1993)

18)Vieira, E.F.S.; Tese de doutorado em andamento-IQ - Unicamp ;

19)Santos,M.R.M.C.; "Imobilização de Ureia, Metiluréia e 1,3 Dimetiluréia Sobre Sílica-Gel".Tese de doutorado I.Q.Unicamp(1992);

20)Everett, D.H.;*Trans. Far. Soc. Lond. A*,60(1964)1803;

21)Grosesk, A.J.;*Proc.Royal Soc. Lond.A*,314(1970)473.

22)Eatough, D. J.; Christensen, J. J.; Izzat,R.M."Experiments in Thermometric Titrimetry and Titration Calorimetry", 1^a edição, Brigham Young University Press, Utah (1974);

23)Biscan,J.J.,Pravidic,V.;*Termochim. Acta*,53(1982)203;

24)Müllens, J., Yperman, J., François, J. P., van Poucke, L. C.;*J. Phys. Chem.*, 89, (1985) 2937;

25)Costa,C. M. M.; "Reações De Quelatos N-Acetiluréia De Ni(II) , Zn(II) e Cd(II) Com Algumas Bases Nitrogenadas", Tese de doutorado-IQ - Unicamp (1985);

26)Volpe, P. O. ; "Estudo Termodinâmico Da Interação De Íons Lantanídeos(III) e Ânion Cl⁻ em N-N-Dimetilacetamida" , Tese de doutorado-IQ - Unicamp (1975) ;

27)Borodin,V. A , Kozlovskii,E.,V., Vasilev,V. P.;*Russian J.Inorg. Chem.*, 27, (1982) 1224 .

28)Meloun,M.,Havel, J. ,Högfeldt, E. ;"Computation of Solution Equilibria", 1^a edição, Jonh Wiley, N . York (1988);

29)Costa, C. M. M.; Chagas, A. P.; Gushikem ,Y. *Quimica Nova* , 2 ,(1986)129;

30)Costa, C. M. M.; Chagas, A. P.; Gushikem ,Y. *Termochim. Acta*, 107,(1986)299;

31)Volpe, P.O.,Chagas, A.P.; Airoidi,C.;*J. Inorg. Nucl. Chem.*, 42,(1980) 1321;

32)Volpe, P.O.,Chagas, A. P.; Airoidi ,C.;*Polyhedron*,1,(1982)49;

33)Sillén, L.G.; Ingri, N.;*Acta Chemica Scandinavica*, 16, (1962), 173;

34)Van Zeggern, F., Storey, S.H.;"The Computation of Chemical Equilibria" University Print House, Cambridge (1979);

35)Gasparotti,F.;*Spectrochimica Acta*,5(1952)170;

36)Jerchel,D.;*Angew.Chem*,68,(1956)61;

37)Jorge, R.A.;"TRoca Iônica entre Pectinatos de Alumínio e Nitratos de Cálcio, Manganês, Zinco, Cobre e Ferro(III) em Solução Aquosa", Tese de doutoramento- I.Q.- Unicamp-(1985);

38)Nunes,N.V.;*Boletim Técnico da Petrobras*,17,(1974)353;

39)Manual de Instruções do Thermal Activity Monitor LKB 2277, LKB Produkter AB, Sweden, 1985;

- 40) Bagshaw, S.A.; *Chem. Mater.* 5(1993)1101;
- 41) Comets, J.M., Kevsn, L.; *J. Phys. Chem.*, 97, (1993)466;
- 42) Pesquera, C., Gonsáles, F., Benito, I., Blanco, C., Mendioroz, S.; *Spectroscopy Letters*, 25(1992)23;
- 43) Köklü, Ü., Aydın, A.; *Acta Chimica Turcica*, 15, (1987);
- 44) Brindley, G. W., Brown, G.; "Crystal Structures of Clays Minerals and their X-Ray Identification", Mineralogical Society, London, 1980;
- 45) Mackenzie, R.C.; "Differential Thermal Analysis" vol 1, 1^a edição, Academic Press, N. York, 1973;
- 46) Buzás, I.; "Thermal Analysis" vol 2, 1^a edição, Heyden and Sons Ltda., London, 1974;
- 47) Kusniarowa, A.N.; *J. Therm. Anal.*, 39, (1993)1169;
- 48) Parry, E.P.; *J. Catalysis*, 2(1963)371;
- 49) Healy, M.H.; Wieserman, L.F., Arnett, E.M., Wefers, K.; *Langmuir*, 5(1989)114;
- 50) Vieira, E. F. S.; Dissertação de exame de qualificação de doutorado, I.Q. Unicamp, 1994;
- 51) Jordan, J.; "Treatise on Analytical Chemistry", Parte 1, 1^a edição, Interscience, N. York.
- 52) Russel, J.D.; *Trans. Far. Soc.*, 61(1956), 2284;
- 53) Yariv, Y.; *Termochim. Acta*, 88(1985)49;
- 54) Pinavia, T.; *Science*, 220(1983)365.

VI. APÊNDICE

PROGRAMA CATES:

Uses crt;

Type vet = array[0 . . 30] of real;

Var y, j, i, r, z, o, l, tipo : integer;

h, m, somx, somxx, somqx, u, ct, vr, xx, delta, x1, x2 : real;

k, ns, nss, q, v, somv, x, xh, n : vet;

arqvq, arqu, arquf, arqf : text;

nome : string[8];

Procedure le1;

```

Begin
  Readln(arqvq, l, ct);
  For o:=1 to l do
    Begin
      Readln(arqvq, v[o], q[o], somv[o]);
      n[o]:=0;
    End;
  End;

```

```

Begin le2 ;
Begin
  Readln(arqvq, l);
  Readln(arqvq, somv[0], ct, m);
  For o:=1 to l do
    Begin
      Readln(arqvq, v[o], q[o]);
      somv[o]:= somv[o-1] + v[o];
      n[o]:=0;
    End;
  End;

```

```

Procedure mol2 (l:integer;v,somv:vet;ct:real);
Begin
  n[0]:=0;
  For o:=1 to l do
    n[o]:=n[o-1] + ct * v[o];
  End;

```

```

Procedure lkns;

```

```

Begin
  Writeln('escreva numero de valores de k:');
  Read(y);
  Writeln('escreva valores de k:');
  For i:=1 to y do
  Begin
    Read(k[i]);
    Writeln(k[i]);
  End;
  Writeln('escreva numero de valores de ns por grama:');
  Read(r);
  Writeln('escreva valores de ns por grama:');
  For j:=1 to r do
  Begin
    Read(nss[j]);
    Writeln(nss[j]);
    ns[j]:=nss[j] . m;
  End;
End;

```

```

Procedure calcx(l,r,y:integer;k,n,ns,somv,v:vet;ct:real);

```

```

Procedure equação;

```

```

var a,b,c:real;

```

```

Begin

```

```

  a:=k[i];

```

```

  b:=-(k[i] . n[o]+k[i] . ns[j]+somv[o]);

```

```

  c:=k[i] . ns[j] . n[o];

```

```

  delta:=b . b-(4 . a . c);

```

```

  if delta > 0 then

```

```

Begin
x1:=(-b + sqrt (b . b-4 . a . c))/(2 . a);
x2:=(-b - sqrt (b . b-4 . a . c))/(2 . a);
End
else
if delta =0 then
  Begin
  x1:=-b/(2 . a);
  x2:=x1;
  End
else
  Begin
  x1:=-1;
  x2:=-1
  End;
if (x1<0) or (x1>n[o]) or (x1>ns[j]) then
  xx:=0
else
  xx:=x1;
if (x2<0) or (x2>n[o]) or (x2>ns[j]) then
  xx:=0
else
  xx:=x2;
x[o]:=xx-somx;
somx:=somx+x[o];
End;

```

```

Begin
if (tipo=2) then
  Begin

```

```

somx:=0;
For o:=1 to l do
equação;
End
else
Begin
vr:=0;
somx:=0;
For o:=1 to l do
Begin
if o=1 then
n[o]:=ct . v[o]
else
Begin
vr:=somv[o-1 ]+v[o-1]-somv[o];
n[o]:=n[o-1]+ct . v[o]-((n[o-1]-x[o-1]) . vr/somv[o]);
End;
equação;
End;
End;
End;

```

```

Procedure somatórios(l:integer;x,q:v);

```

```

Begin
somxx:=0;
somqx:=0;
For o:=1 to l do
Begin
if x[o] <>0 then

```

```

Begin
  somxx:=somxx + x[o] . x[o];
  somqx:=somqx + x[o] . q[o];
End;
End;
End;

```

```

Procedure função erro(l:integer;q:vet;h:real);

```

```

Begin
  For o:=1 to l do
    Begin
      xh[o]:=x[o] . h;
      u:=u + ((-1/q[o]) . sqr(q[o] - xh[o]));
    End;
  End;
End;

```

```

Begin
  ClrScr;
  Write('nome do arquivo do volume e calor :=');
  Readln(nome);
  assign(arqvq,nome+ ' . dad');
  reset(arqvq);
  Write('nome arquivo u:=');
  Readln(nome);
  assign(arqu,nome+ ' . dad');
  reWrite(arqu);
  Write('Houve retirada de alíquotas?(SIM = 1 ou NAO=2)');
  Readln(tipo);
  if (tipo<>1) and (tipo<>2) then

```

```

Begin
  Writeln('erro, inicie novamente');
  halt;
End;
if (tipo = 1) then
  le1
else
  Begin
    le2;
    mol2(l,v,somv,ct);
  End;
close(arqvq);
lkns;
For j:=1 to r do
  Begin
    For i:=1 to y do
      Begin
        somx:=0;
        calcx(l,r,y,k,n,ns,somv,v,ct);
        somatórios(l,x,q);
        if somxx <> 0 then
          Begin
            h:=somqx/somxx ;
            u:=0;
            função erro(l,q,h);
            if u<>0 then
              Begin
                Writeln(arqu,u,k[i],nss[j],', ',h);
                Writeln(u, k[i],nss[j],', ',h);
              End;
          End;
      End;
    End;
  End;

```

```
End;  
End;  
End;  
close(arqu);  
End .
```