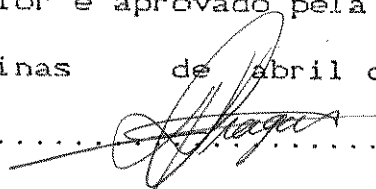


Este exemplar corresponde a redação final da tese defendida por
Aluísio Sousa Reis, junior e aprovado pela comissão julgadora.

Campinas de abril de 1992

.....

.....

Termoquímica da interação de
algumas bases de Lewis com argila
modificada química e termicamente.

Tese de doutoramento

Aluísio Sousa Reis, junior 578

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUIMICA

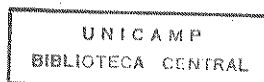
Termoquímica da interação de algumas bases de Lewis com argilas
modificadas química e termicamente.

Tese de doutorado

Aluísio Sousa Reis, junior

Orientador Prof. Dr. Aécio Pereira Chagas†

Campinas (S P) 1992



2648926 DA

Aos meus pais:

Aluísio Sousa Reis, in memoriam

Maria J. V. Sousa Reis

Agradecimentos

Ao Dr. A. C. Moniz, do Instituto Agronômico de Campinas, pela amostra de argila.

Ao Laboratório Puriquima, através do Prof. J. S. Baroni pela análise da argila.

A IBRAS - CBO pela agulha de inox

Aos colegas de laboratório: Lauro, Edésio, Severino, Luiz, Silvia, Elza, Margarida, Vânia, Beth, Shirley, Carlos Peixoto, Gunther, Silvana, Rita, Junior, Reinaldo, Geraldo, Bira, Lilian.....

A Ziza.

Aos professores Cajá, Yoshitaka, Pedro e Cláudio

Ao CNPq pelo auxílio concedido.

E a todos, que porventura eu tenha esquecido.

Resumo

As interações entre caolinita(MD) argila "São Simão", onde $M = H^+$, Ca^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} e Al^{3+} , e as bases de Lewis N,N-dimetilacetamida (dma) e piridina, foram investigadas por titulação calorimétrica, em meio não aquoso pouco solvatante, Chexano). Preparou-se duas séries de caolinitas(MD): uma série A, seca a vácuo e a 25 °C e uma série B, seca a vácuo e a 250 °C.

Determinou-se a entalpia molar para formação da monocamada. Para dma os valores estão na ordem $Ca, Zn < Fe, Al < Cu$ e para piridina estes estão na ordem $Zn, Cu, Fe < H < Al < Ca$. Com a desidratação (série B) os valores de entalpia molar não variam tão sensivelmente. Das curvas para entalpia diferencial em função da fração coberta da superfície, observou-se que a heterogeneidade da superfície, diminui da série A para a série B.

Utilizando-se a espectroscopia infra-vermelho observou-se que as interações caolinita(MD) - piridina são dos tipos Brønsted (ligação de hidrogênio e transferência de prótons) e Lewis (coordenação ao metal). No caso de dma considera-se que haja apenas ligação de hidrogênio.

Abstracts

Thermochemistry of interaction of some Lewis bases with chemically and thermally modified clay

The interaction of caolinite(MD) (São Simão clay), where $M = H^+, Ca^{2+}, Zn^{2+}, Cu^{2+}, Fe^{3+}, Al^{3+}$, with the Lewis bases N,N-dimethylacetamide (dma) and pyridine were investigated by titration calorimetry in non-aqueous and poor solvactant medium (hexane). Two series of caolinite(MD) were prepared: the serie A was dried by vacuum at 25 °C and the serie B was dried by vacuum at 250 °C.

The molar enthalpy of the monolayer formation was determined. These values (serie A) for dma were in the order: Ca, Zn < Fe, Al < Cu, and for pyridine they were in the order: Zn, Cu, Fe < H < Al < Ca. For the serie B the molar enthalpy values did not change too much. The function differential enthalpy versus surface covering fraction showed that the heterogenities of the surfaces diminished from serie A to serie B.

By using infra-red spectroscopy it was observed that the caolinite(MD) - pyridine interactions are of two types: Brønsted (hydrogen bonding and proton transfer) and Lewis (coordination to the metal). In the case of dma, it was considered only hydrogen bonding interaction.

Índice

1	Introdução.....	1
1.1	Argila.....	2
1.2	Características ácidas das argilas.....	4
1.3	Objetivo.....	5
1.4	Adsorção de Soluções.....	6
1.4.1	Isotermas de adsorção.....	7
1.4.2	Calorimetria de adsorção.....	10
1.4.3	Titulação calorimétrica.....	11
2	Parte Experimental	
2.1	Reagentes.....	13
2.2	Preparação das argilas monoiônicas.....	15
2.3	Determinação das isotermas de adsorção.....	15
2.4	Titulações calorimétricas.....	17
2.4.1	O calorímetro.....	17
2.4.2	Célula de titulação.....	20
2.4.3	Calibração do microcalorímetro.....	21
2.4.4	Experimentos de titulação calorimétrica...	24
2.5	Outras determinações	
2.5.1	Análise térmica.....	25
2.5.2	Difratometria.....	25
2.5.3	Espectroscopia na região do IV.....	26
2.5.4	Áreas superficiais.....	26

3	Resultados	
3.1	Caracterização da argila "São Simão".....	27
3.2	Isotermas de adsorção.....	31
3.3	Titulação calorimétrica.....	34
3.4	Entalpia Integral para formação da monocamada.....	36
3.5	Entalpia diferencial em função da fração coberta da superfície.....	44
3.6	Termoquímica das interações.....	48
3.7	Espectroscopia na região do IV - Adsorção de piridina e informações sobre acidez superficial de caolinitas(CM).....	56
3.8	Termoquímica do processo de adsorção da piridina....	59
3.9	Método das tangentes.....	62
3.10	Análise final dos resultados.....	64
3.11	Conclusão.....	69
4	Bibliografia.....	70
5	Apêndices	
5.1	Apêndice A.....	75
5.2	Apêndice B.....	81
5.3	Apêndice C.....	88
5.4	Apêndice D.....	92

1 > INTRODUÇÃO:

"Entre as numerosas formações de minerais naturais as de maior uso prático são aquelas que contém silicas dispersas, minerais de argila e zeólitas. Estes minerais são usados como adsorventes, para troca iônica, para filtragem, como carga para polímeros, como catalisadores e suportes para catalisadores.

Tem-se dado muita atenção à pesquisa de novos depósitos de materiais adsorventes, para o estudo de suas propriedades e métodos efetivos de modificação de sua geometria e química. O objetivo, seu uso em um processo industrial particular" ⁽¹⁾.

As argilas tem geralmente uma área especifica muito grande e devido a isto constituem a fracção mais importante do solo. Elas são importantes na agricultura, mecânica de solos e também em várias industrias, tais como: cerâmica, papel, metalúrgica e petrolífera ^(2,3,4,5). A figura 1 evidencia, esquematicamente, alguns domínios de aplicação das argilas.



FIG. 1) Alguns domínios de aplicação de argilas ⁽⁶⁾.

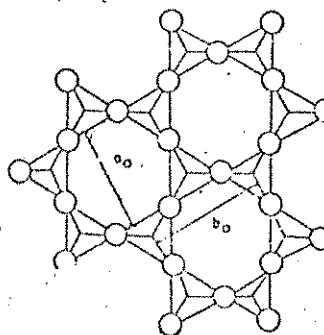
1.1 > Argila:

As argilas são materiais naturais, terrosos, de granulação fina, que geralmente adquirem, quando humedecidas com água, certa plasticidade ⁽⁶⁾. Os argilominerais, constituintes essenciais das argilas, são silicatos hidratados principalmente de alumínio, ferro e magnésio. As estruturas cristalinas dos argilominerais são constituídas a partir de dois grupos fundamentais: grupos tetraédricos e octaédricos de átomos ou íons de oxigênio e íons hidroxilas ao redor de pequenos cátions. Os grupos tetraédricos estão ligados entre si para formar folhas hexagonais contínuas, as folhas tetraédricas; e os grupos octaédricos, que também se ligam hexagonalmente, formando as folhas octaédricas, FIG. 2 .

Os silicatos de estrutura lamelar são divididos em três grupos, ou famílias, dependendo do arranjo de folhas tetraédricas ou octaédricas na formação das camadas. Havendo substituições isomórficas, a substituição de Si^{+4} por Al^{+3} nas folhas tetraédricas ou a substituição de Al^{+3} por Fe^{+2} , Mg^{+2} , Ca^{+2} ou Zn^{+2} nas folhas octaédricas, formam-se então as diversas espécies minerais dentro dos grupos.

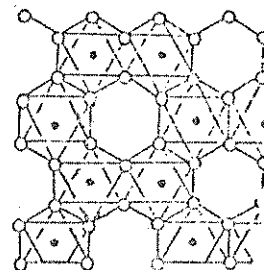
Na presença de um campo elétrico as partículas de argila, quando em suspensão aquosa, comportam-se como negativamente carregadas, uma vez que elas se deslocam ao eletrodo positivo. Van Ophen ⁽⁷⁾ sugere que a principal fonte de carga negativa, observada sobre as partículas de argila, é a substituição isomórfica.

(A)



TETRAEDRICOS E OCTAEDRICOS

OCTAEDRO $\begin{pmatrix} Al_2(OH)_6 \\ Mg_2(OH)_6 \end{pmatrix}$



(B)

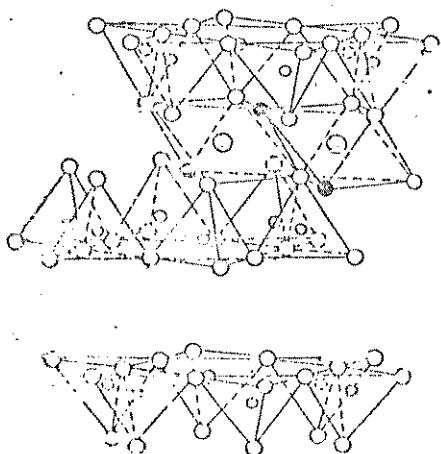


FIG. 2) a) Grupos constituintes dos argilominerais. b) Formação dos grupos ou famílias de argilas (6)

Esta carga negativa não balanceada é compensada pela adsorção, sobre a superfície, de cátions monovalentes ou polivalentes. Estes cátions são trocáveis e são coordenados por água. Para partículas de argila altamente carregadas (montmorillonitas, vermiculitas) análises químicas revelam substituições suficientes (aproximadamente 50 a 100 meq/100g de argila) para justificar a maior parte da capacidade de troca iônica observável.

1.2) Características ácidas das argilas:

As camadas de aluminossilicatos carregadas negativamente são bases conjugadas de oxiácidos (usualmente fortes) estendendo infinitamente em duas dimensões. E, semelhantemente a oxiácidos inorgânicos, as superfícies de argilas podem ser também fortemente ácidas ⁽⁸⁾. Isto porque as moléculas de água exibem a propriedade de poderem ser dissociadas devido ao efeito de polarização dos cátions aos quais estão coordenadas. Portanto, a concentração de cátions trocáveis na superfície é responsável pela acidez de Brønsted e esta é definida como a habilidade da superfície para doar prótons ⁽⁹⁾.

Da mesma forma que um ácido de Lewis molecular, um sítio ácido de Lewis sobre a superfície é um sítio que tem um orbital não ocupado com grande afinidade por um par de elétrons, de tal forma que se obtém um decréscimo em energia quando um tal sítio compartilha um par de elétrons doado por uma molécula (base

adsorvida). Em argilas, a acidez de Lewis é devido a íons superficiais incompletamente coordenados, sendo o exemplo mais constantemente citado o íon alumínio.

Em alguns casos os sítios ácidos de Lewis e de Brønsted podem estar relacionados pela presença de água: $L^+ + H_2O \rightarrow (L:OH) + H^+_{ads}$, 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^+_{ads} , está adsorvido, sendo porém facilmente removível ⁽¹⁰⁾.

Benesi ⁽¹¹⁾ utilizou um método proposto por Hammett e Dryrup ⁽¹²⁾, função H_o , titulando com n-butilamina catalisadores em pó suspensos em benzeno. Para montmorillonitas e caulinitas, naturais ou modificadas, determinou os valores para acidez tais que: caulinita natural, de sódio e de amônio, $H_o = -1,5$ a $-3,0$, caulinita de hidrogênio, $H_o = -5,6$ a $-8,2$; montmorillonita natural, de sódio e de amônio, $H_o = -1,5$ a $-3,0$, montmorillonita de hidrogênio, $H_o = -5,6$ a $-8,2$. Observa-se então que lavando-se as argilas com ácido mineral, tal como HCl, estas tornam-se mais ácidas, ficando entre os valores encontrados para ácido sulfúrico concentrado ($H_o = -12$) e ácido nítrico concentrado ($H_o = -5$). A função H_o é uma medida da acidez, como o pH, quanto menor seu valor, mais ácido o sistema.

1.3) Objetivo:

As medidas de interação de moléculas orgânicas com uma

superfície como uma função da cobertura superficial fornecem informações sobre o estado da superfície e sobre as características termodinâmicas do processo de adsorção ^(13 / 18). As interações envolvendo substâncias orgânicas (doadoras e/ou aceitadoras de pares eletrônicos) com materiais argilosos (argilas, micas ou silicatos naturais ou tratados) não são bem caracterizadas do ponto de vista energético. O nosso objetivo, neste trabalho, é estudar estas interações em meio não aquoso pouco solvatante. A escolha deste meio deve-se ao fato da interação da argila com a água mascarar as interações das outras espécies, e um solvente como o hexano fornece dados que podem ser comparados a dados em fase gasosa ⁽¹⁹⁾. Foi escolhida uma argila natural ("São Simão") e como bases de Lewis a N,N-dimetilacetamida (dma) e a piridina (py). Do nosso conhecimento não há nenhum outro trabalho na literatura que utilize esta técnica calorimétrica com argila natural.

1.4) Adsorção de soluções:

Quantificando-se o fenômeno de adsorção, usualmente, tem-se duas etapas; a determinação das quantidades adsorvidas (para se obter a "isoterma de adsorção") e a determinação da entalpia de adsorção (para determinar, se possível, a curva de entalpia "diferencial", ou a entalpia de adsorção) ⁽²⁰⁾.

1.4.1) Isotermas de adsorção

No estudo dos fenômenos de adsorção de solução na interface sólido/líquido a medida experimental principal é a variação da concentração da solução, como decorrência da própria adsorção. O tratamento aqui descrito é essencialmente o de Everett ⁽²¹⁾. Uma vez que a solução contém mais de um componente a isoterma de variação de concentração é essencialmente uma "isoterma composta". Uma quantidade convenientemente medida é o excesso superficial de um componente, definido por $n^o \Delta x_i^l$, onde Δx_i^l é a variação na fração molar do componente i na solução resultando do equilíbrio de uma massa, m, do sólido com uma quantidade n^o de solução de fração molar inicial x_i^o . Este pode ser expresso como um excesso superficial específico fazendo $T_i = (n^o \Delta x_i^l)/m$.

O excesso superficial dos dois componentes pode ser definido em termos da convenção de Gibbs. Tomando-se a superfície divisora de Gibbs como a superfície do sólido, então, há $N_i^l = N_i^l + N_i^o$ moléculas do componente i presentes. Portanto, há de fato $N_i^l + N_i^o = x_i^l N^l + x_i^o N^o$ moles de i no sistema. O excesso superficial, definido relativamente à superfície sólida como superfície divisora, é portanto $(x_i^o - x_i^l) N^o$, que definido como concentração superficial, T_i , em mol por unidade de área é:

$$T_i = \frac{n^o}{A} (x_i^o - x_i^l)$$

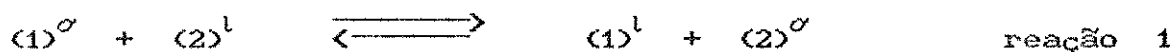
equação 1

Seja n^0 moles de solução de composição x_2^0 , contendo $n_1^0 = x_1 n^0$ e $n_2^0 = x_2 n^0$ de componente 1 e 2 respectivamente, colocados em contato com m gramas do sólido. Quando o equilíbrio de adsorção é estabelecido há n^{σ} moles na fase adsorvida e n^l na fase líquida: a composição do líquido é agora x_2^l . A quantidade do componente de 2 na fase líquida, (n_2^l), é $n_2^0 - n_2^{\sigma}$ e sua fração molar, x_2^l , é dada por: $x_2^l = (n_2^0 - n_2^{\sigma}) / n^l$. A variação observada na composição da solução é $\Delta x_2^l = x_2^0 - x_2^l = n^{\sigma} (x_2^{\sigma} - x_2^0) / n^l$, ou:

$$\Delta x_2^l = n^{\sigma} (x_2^{\sigma} - x_2^0) / n^0. \quad \text{equação 2}$$

Portanto, a quantidade experimental Δx_2^l é diretamente proporcional à adsorção de Gibbs e é também uma medida da diferença $(x_2^{\sigma} - x_2^l)$ da fração molar do componente 2 na superfície e na solução. Resultados experimentais são convenientemente expressos em termos de $(n^0 \Delta x_2^l) / m$, que quando representado em função de x_2^l dá a "isoterma de variação de concentração".

A constante de equilíbrio para uma reação de troca de fase, tal que:



é $K = x_1^{\sigma} x_2^l / x_1^l x_2^{\sigma}$. Para se obter T_1 , o excesso superficial de 1, reescreve-se K na forma da equação 3, isto é

$$\langle x_1^\sigma / x_1^l \rangle = K / [1 + (K - 1)x_1^l] \quad \text{equação 3}$$

de tal forma que substituindo-se estes valores na equação 1 obtém-se T_1 em função de x_1^l .

Substituindo-se $x_1^\sigma = p + x_1^l$ na equação 3, tem-se $[(p + x_1^l) / x_1^l] = K [1 + (K - 1)x_1^l]$. Desenvolvendo a equação, igualando a zero, dividindo por x_1^l obtém-se $(p / x_1^l) = (K - 1) (1 - x_1^l - p)$. Tomando-se o inverso da equação em p : $\langle x_1^l / p \rangle = [(K - 1) (1 - x_1^l - p)]^{-1}$, substituindo-se $(1 - x_1^l) = x_2^l$, e retornando com o valor de p , $\langle p = x_1^\sigma - x_1^l \rangle$, obtém-se a equação 5:

$$\langle x_1^l x_2^l \rangle / \langle x_1^\sigma - x_1^l \rangle = x_1^l + 1 / (K - 1) \quad \text{equação 5}$$

substituindo-se o valor de $\langle x_1^\sigma - x_1^l \rangle$ pela equação 2, na equação 5, obtém-se finalmente:

$$\langle x_1^l x_2^l \rangle / [(n^0 \Delta x_1^l) / m] = \langle m / n^\sigma \rangle [x_1^l + (K-1)^{-1}] \quad \text{equação 6}$$

O 1º membro da equação 6 representado em função de x_1^l , daria um gráfico linear de coeficiente angular m / n^σ e coeficiente linear, $m / [(K-1) n^\sigma]$, portanto, n^σ / m e K podem ser determinados a partir de dados experimentais.

O tratamento termodinâmico de Everett para a reação de troca envolvendo uma mistura binária de moléculas de igual tamanho leva a uma equação de Langmuir, para adsorção de solução diluída e quando o

soluto é fortemente adsorvido ($k \gg 1$). Este tratamento foi utilizado por Grosek ⁽²²⁾ na adsorção de n-dodriacontane sobre carbono, em n-heptano. Para soluções diluídas os coeficientes de atividade do soluto bem como a fração molar do solvente, x_1^l , são assumidos como sendo muito próximos da unidade. Portanto, a equação que foi desenvolvida para um sistema de dois componentes, equação 6, reduz-se a uma equação formalmente idêntica aquela da isoterma de Langmuir, isto é:

$$\left(x_2 / n \right) = \ln_s (k - 1)^{-1} + x_2 / n_s \quad \text{equação 7}$$

1.4.2) Calorimetria de adsorção:

Os métodos calorimétricos utilizados nos experimentos de adsorção dependem do calorímetro e também do comportamento do adsorvente na presença do solvente. Pode-se usar em princípio, o método de imersão, o método de batelada ou o método de fluxo, como descrito por Rouquerol ⁽²³⁾.

O método de imersão, quebra-se uma ampola contendo o sólido seco no interior da solução, foi usado várias vezes para o estudo calorimétrico de adsorção de solução.

No método de fluxo pode-se determinar as quantidades adsorvidas/desorvidas conjuntamente com as medidas calorimétricas, uma vez que se pode adaptar à saída do fluxo um dispositivo analítico.

No método de batelada, uma dada quantidade de solução é adicionada a uma suspensão do adsorvente no solvente. Neste método pode-se quebrar uma ampola contendo, por exemplo, a solução na suspensão do adsorvente como feito por Killmann e Bergman ⁽²⁴⁾. ou misturar o conteúdo de dois reservatórios (um com a suspensão e outro com a solução) na cela de medida calorimétrica ^(25,26). Também pode, neste método, adicionar uma solução mãe em várias etapas a partir de um reservatório externo através de um trocador de calor eficiente. Este é o procedimento recomendado, em particular, quando o adsorvente não se adapta ao método do fluxo, especialmente quando o pó pode ser retido no filtro, bloqueando o fluido, ou ser carregado facilmente com o líquido.

1.4.3) Titulação calorimétrica:

Um experimento de titulação calorimétrica consiste em adicionar pequenos volumes ("método incremental") de uma solução de 2 em 1, numa suspensão do sólido S em 1 ⁽²⁷⁾. A cada adição mede-se a variação de entalpia correspondente, Q , e também a variação de entalpia correspondente à diluição da solução adicionada. Este último termo pode ser determinado separadamente em um outro experimento. Então ter-se-á uma tabela de valores de $n(2)_i$ e Q_i , ou seja, a quantidade de 2 adicionada e as correspondentes variações em entalpia. Em cada adição ocorre o processo descrito pela reação (1) e em cada nova situação de equilíbrio é possível fazer um balanço

material do sistema. Então, após a adição i tem-se: $(n_2)_i$, a quantidade de 2 na fase σ , e Q_i , a variação de entalpia correspondente. Portanto, teremos:

$$(n_2^\sigma)_i / m = Q_i / \Delta H^\sigma \quad \text{equação 8}$$

sendo ΔH^σ a variação de entalpia para a formação da monocamada em uma unidade de massa do sólido. Neste caso, N^σ é o número de centros ativos em uma unidade de massa do sólido. Consequentemente, neste ponto,

$$(n_2^\sigma) / m = N^\sigma = Q / \Delta H^\sigma \quad \text{equação 9}$$

que quando substituída na equação 7, resulta:

$$(x_2)_i / Q_i = [(x_2)_i / \Delta H^\sigma] + [(K - 1) \Delta H^\sigma]^{-1} \quad \text{equação 10}$$

Consequentemente, a equação 10 relaciona a concentração e a entalpia de adsorção. Q é a entalpia integral de adsorção em x ⁽²⁷⁾. Ou seja, no experimento de titulação calorimétrica, mede-se a variação de entalpia correspondente à soma de vários termos: ΔH_1 , ΔH_2 , ... e também a diluição da solução adicionada, termo este que pode ser determinado separadamente em outro experimento. Portanto, tem-se $Q = n\Delta H_1 + n\Delta H_2 + \dots$, sendo n a quantidade das espécies 1, 2 e os centros ativos envolvidos (o processo é uma substituição equimolar).

2) PARTE EXPERIMENTAL:

2.1) Reagentes

i) O hexano (Merck ou Nuclear) foi tratado de acordo com Gasparoti ⁽²⁹⁾, com modificações. Foi destilado, recolhida a fração entre 63-68 °C, e mantido em repouso por 24 h em presença de sódio metálico, refluxado, destilado e recolhida a fração entre 63-68 °C. A seguir passou-se o hexano em alumina básica (Riedel-deHaën - 70-290 mesh). A temperatura de ebulição (T. E.) do hexano é de 69 °C ⁽³⁰⁾.

ii) Utilizou-se os seguintes sais: $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Carlo Erba), $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Carlo Erba), $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Fischer), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Merck), $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Queel), todos de especificação analítica.

iii) A n,n-dimetilacetamida (Merck) foi tratada de acordo com Schmulbach e Drago ⁽³¹⁾, com modificações. Agitou-se, por 24 h, a dma com CaO, recentemente calcinado a 900 °C. Em seguida, destilou-se a dma à pressão reduzida. Recolheu-se a fração intermediária de T. E = 30 °C à pressão de 2 a 3 mmHg (literatura ⁽³⁰⁾ T. E. (758 mmHg) = 165 °C; calculado para ⁽³²⁾ $\Delta_{\text{vap}}H = 45,61 \text{ kJ mol}^{-1}$ T. E. (3 mmHg) = 30,8 °C)

iv) A piridina (Merck) foi tratada de acordo com Jerchel⁽⁹³⁾, com modificações. A piridina foi mantida em repouso por 24 h em presença de hidróxido de potássio e a seguir destilada. Recolhida a fração entre as temperaturas de 111 - 113 °C. A T. E. da piridina = 115,3 °C⁽⁹⁰⁾.

v) A água usada em todas as soluções foi bidestilada, de acordo com procedimentos usuais em nosso laboratório⁽⁹⁴⁾.

vi) A argila é um material procedente da região de São Simão, S. P., Brasil, de granulometria em torno de 2 μm . Antes do uso, lavou-se a argila agitando-se 30 g do material em 500 ml de uma solução de ácido clorídrico 0,1 M^(*), em agitador magnético e a 40 °C. A seguir, centrifugou-se a mistura a 3 000 rpm (rpm é a forma usual de expressar min^{-1} em processos de rotação). Repetiu-se o procedimento acima para uma solução de ácido cítrico a 10 % (m/v) e novamente em solução de ácido clorídrico 0,1 M. Lavou-se então a argila por 5 vezes consecutivas com água bidestilada, obtendo-se assim a argila monoiónica em H^+ , ou argila(H).

Para se preparar as soluções pesou-se a quantidade necessária do material, dma ou piridina. Todas as pesagens foram feitas em balança analítica com precisão de 10^{-5} do grama.

(*) ao longo do texto M = mol dm^{-3}

2.2) Preparação das argilas monoiônicas:

A preparação de argilas monoiônicas foi feita através de troca iônica ^(35 / 38) entre a argila(H) com soluções contendo o cátion de interesse. Agitou-se, num erlemayer de 500 ml com agitador magnético, 30 g do material em 250 ml de uma solução 1 M do nitrato de um dos seguintes cátions: Ca^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+} ou Fe^{3+} . A mistura foi deixada a 40 °C por um período de 7 horas e a seguir centrifugada a 3 000 rpm por 20 min. Eliminou-se o sobrenadante e o procedimento anterior foi repetido uma vez mais. Lavou-se então a argila por 5 vezes consecutivas com água bidestilada, obtendo-se assim as diversas argilas monoiônicas, ou argila(M). Antes do uso, em todos os experimentos, amostras da argila(M) foram secas a vácuo e em duas temperaturas diferentes: a ~25 °C, série A, e a ~250 °C, série B. O tempo de secagem foi sempre de 4 h.

2.3) Determinação das Isotermas de adsorção:

Para cada sistema argila(M) - B - hexano (onde M = H^+ , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Al^{3+} ou Fe^{3+} e B = dma ou piridina) obteve-se uma isoterma de adsorção. Utilizou-se um agitador mecânico que consiste em uma plataforma vibratória mergulhada em um banho termostaticado a $(25,0 \pm 0,5)$ °C, de acordo com Jorge ⁽³⁴⁾. Procedeu-se, de forma geral, como se segue: mergulhou-se no banho, afixado sobre a plataforma, um tubo em L contendo uma massa conhecida de argila (~

1 g) e uma solução de concentração inicial conhecida, C_i ; agitou-se então o sistema por um determinado tempo, no fim do qual recolhia-se uma alíquota do sobrenadante. Determinava-se então a concentração final da solução, por espectroscopia na região do ultra violeta. O máximo de absorbância ocorre a 218 nm, para dma, e a 232 nm para a piridina. Vejamos agora cada etapa deste processo:

i) Para se determinar a concentração final da solução construiu-se uma curva padrão de absorbância (A) em função da concentração (C) (Lei de Beer). As curvas padrões obtidas podem ser representadas pelas equações: para a dma (espectrofotômetro Cary 2300), $A = 0,3690 + 1,202 \times 10^4 C$, com coeficiente de correlação $r = 0,996$ para um total de 17 pontos. Para piridina (espectrofotômetro Perkin-Elmer, Lambda 3A), $A = 0,9500 + 4,126 \times 10^4 C$ com $r = 0,996$ para um total de 34 pontos, em uma faixa de concentração de 10^{-5} a 10^{-3} M. Variou-se a concentração de 10^{-5} a 10^{-3} M.

ii) A seguir determinou-se o tempo necessário para que o sistema alcançasse o equilíbrio agitando-se uma amostra da argila (~ 1 g) em 100,0 ml de uma solução 10^{-4} M de B em hexano. Em intervalos de 10 em 10 min retirou-se uma alíquota de 15,0 ml para ser analisada. Representou-se num gráfico a absorbância em função do tempo. O tempo necessário para que se alcançasse o equilíbrio foi determinado como aquele no qual o maior valor de absorbância permanecia constante.

iii) Procedeu-se então os experimentos de adsorção para

obtenção das isotermas, utilizando-se o método das adições incrementais. No tubo em L, contendo aproximadamente 1 g de argila, adicionou-se 100,0 ml de uma solução de B em hexano, de concentração 10^{-4} M. Após agitação por 30 min, tempo necessário para que se alcançasse o equilíbrio, retirava-se uma alíquota de 15,0 ml do sobrenadante e adicionava-se uma alíquota de 15,0 ml de uma solução estoque de concentração 10^{-3} M. Com a solução retirada determinou-se a absorvância e portanto a concentração de B. Assim variou-se a concentração da solução, no tubo em L, de 10^{-5} a 10^{-3} M obtendo-se de 7 a 9 pontos no intervalo.

2.4) Titulações calorimétricas

2.4.1) O calorímetro

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 básicas, 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 termostaticado e a detecção dos eventos térmicos pelo sistema de medidas. O diagrama

do calorímetro é mostrado na figura 3:

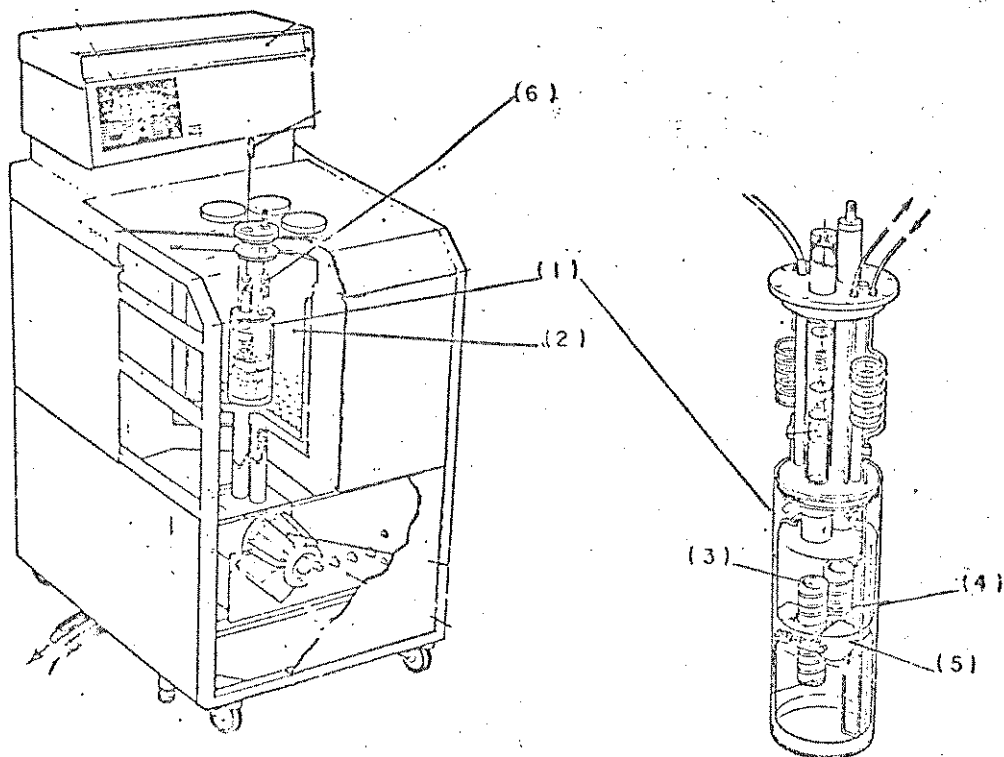


FIG. 3) Esquema do calorímetro (THAM 2277) e do cilindro de medida.

As amostras são introduzidas no THAM em cilindros de medida (1) , veja FIG. 3, que são mantidos em temperatura constante em um banho termostaticado a $(25,00 \pm 0,01)$ (2). As medidas, no cilindro, ocorrem em um copo de medida (3) colocado entre um par de termopilhas de semi-condutores (4) as quais atuam como sensores de calor e estão em contato direto com um bloco metálico termostaticado (5). O sistema é projetado de tal forma que o principal caminho do fluxo de calor para/ou do copo de medida é através desses sensores.

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

O sinal de saída passa por um amplificador, e se torna acessível ao usuário em um mostrador digital ou em um registrador X-t (LKB modelo 2210). No registrador pode-se escolher a velocidade do papel, 10 a 0,1 mm/s (ou cm/s). O fundo de escala de 1 000 mV, correspondente a uma "potência de saída", na célula calorimétrica, de 3 a 3 000 μ W, variável através do ganho do amplificador existente no calorímetro.

2.4.2 > Célula de Titulação:

A célula de titulação LKB-2277-402 é um acessório que torna possível, em um experimento, ter agitação mecânica, adição e remoção de amostra e troca gasosa. Esta célula de titulação é apresentada no diagrama da FIG. 4 :

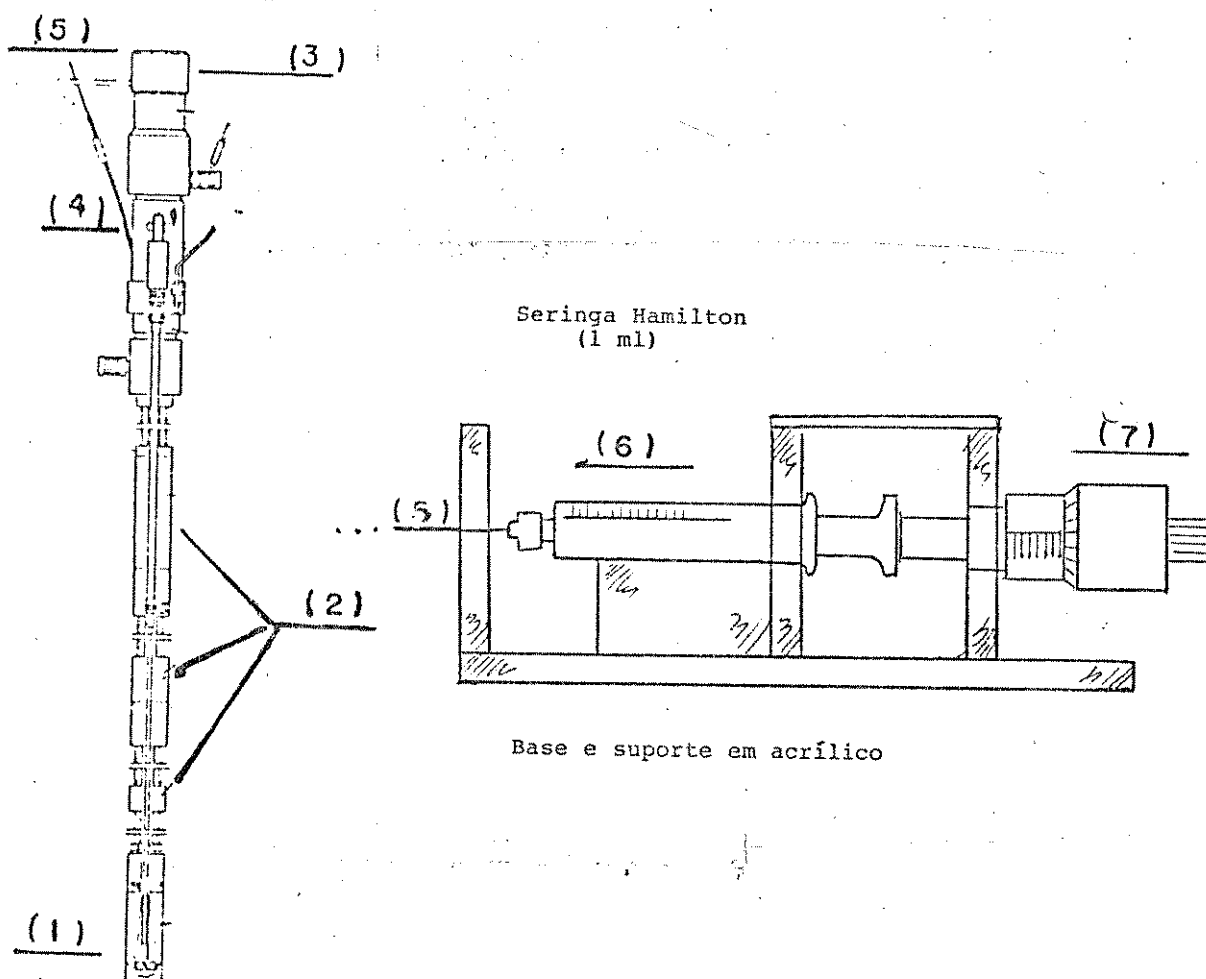


FIG. 4) Diagrama representando a célula de titulação e o sistema seringa/parafuso micrométrico para titulação calorimétrica

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

As adições foram feitas através de uma microsseringa (6), (Hamilton Co.), com capacidade para 1,000 μ l e de um parafuso micrométrico (7), (Mitutoyo). A FIG. 4 traz um esquema da montagem. Calibrou-se o conjunto fazendo-se pesagens sucessivas da quantidade de água adicionada por volta no parafuso micrométrico. Encontrou-se, então, uma relação linear entre volume de água adicionado ($t_{H_2O} = 18.8 \text{ } ^\circ\text{C}$, $d(H_2O, 18^\circ\text{C}) = 0.998435 \text{ g/ml}$) em função da leitura do micrômetro, N (número de voltas) , ou seja: $V/\text{ml} = -0,7 + 8,3 \times N$, para um total de 48 pesagens com coeficiente de correlação linear igual a $r = 0,99995$. Portanto, pode-se adicionar até 8/50 do μ l, uma vez que o parafuso micrométrico apresenta, para uma volta, 50 subdivisões.

2.4.3 > Calibração do microcalorímetro:

Para se calibrar o microcalorímetro existe, em cada copo de medida no cilindro, um resistor de alta precisão. Este permite

simular, tão próximo quanto possível, o calor desprendido em uma reação. Durante a calibração passa-se por este resistor uma corrente de valor conhecido e, uma vez que a resistência está determinada, tem-se a potência elétrica dissipada.

Uma chave de 7 posições (3-10-30-100-300-1000-3000), no calorímetro, permite selecionar um fundo de escala entre 3 - 3 000 μW . Para a calibração, um nível de potência exato, igual aquele escolhido para fundo de escala, é gerado pela unidade de calibração e fornecido ao resistor nos copos de medida. A deflexão no registrador devida a esta potência térmica permite um ajuste fino do sistema calorimétrico, que pode então ser usado para determinar efeitos térmicos com precisão. O procedimento é ilustrado na fig 5.

O fundo de escala do calorímetro é de 100,0 μW e a velocidade de papel de 1 mm/min. Uma vez que a potência dissipada pelo resistor de calibração é conhecida, P, pode determinar-se a entalpia de calibração, Q_{cal} , fazendo $Q_{cal} = P \cdot t$ (t = tempo).

Na FIG. 5 obtêm-se a área do retângulo R sabendo-se que 2,00 cm no eixo X é igual a 10,0 μW de potência dissipada e 1 cm no eixo t é igual a um tempo de 600 s, portanto, $R = 2,00 \text{ cm}^2 \Rightarrow 6 000 \mu J$. Para todos os termogramas as áreas das curvas obtidas, A, foram determinadas com a ajuda de um planímetro e encontrou-se o valor da entalpia observada fazendo-se:

$$Q_{obs} = Q_{cal} \cdot A / R$$

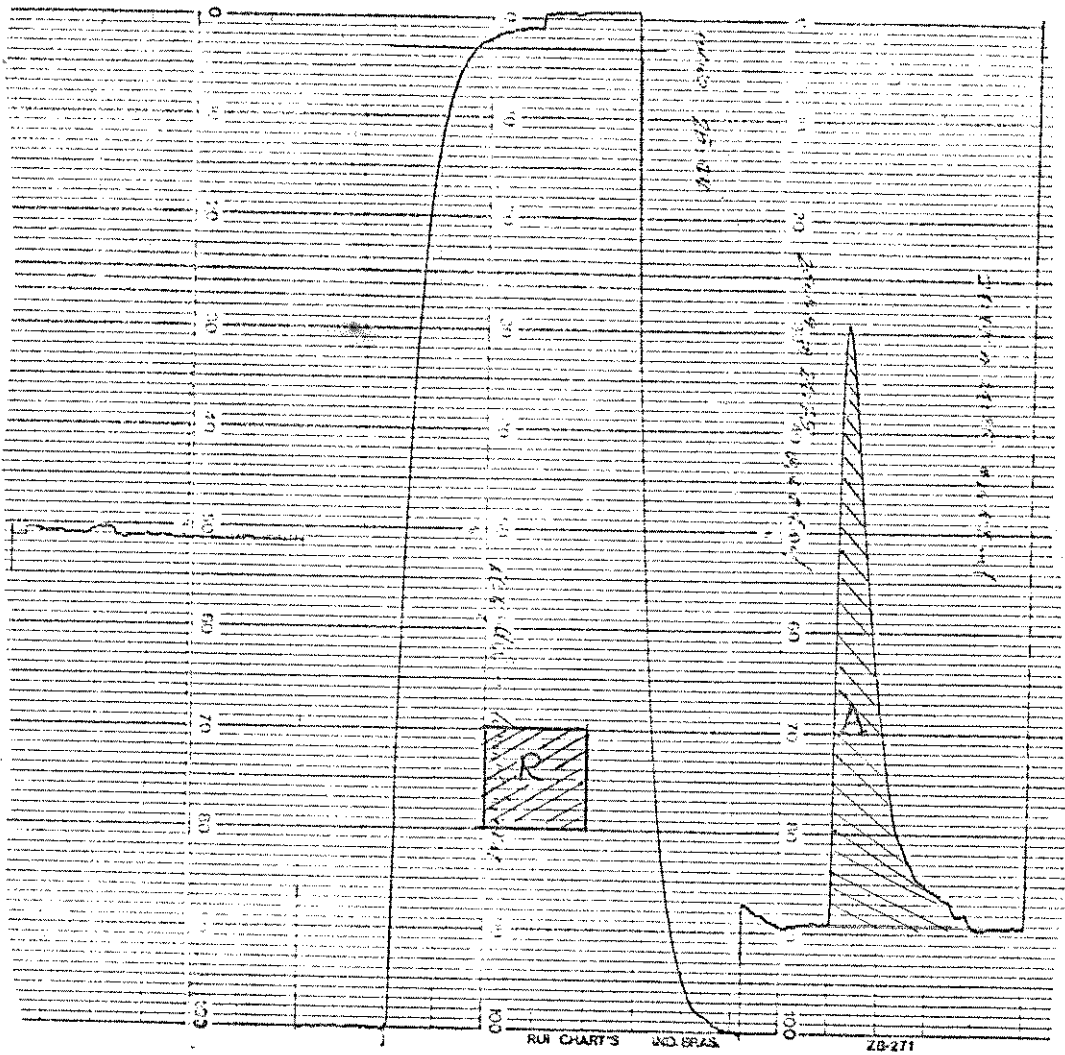


FIG. 5) Procedimento para a calibração do calorímetro

2.4.4) Experimentos de Titulação Calorimétrica:

As titulações calorimétricas envolvendo os sistemas argila(M) - B - hexano foram realizadas no THAM utilizando-se a célula de titulação. Adicionou-se o titulante, uma solução de B - hexano (C ~ 0.5 M), a uma mistura argila(M)-hexano na ampola, sob agitação contínua. A cada adição de uma alíquota do titulante, variando de 4 a 12 μ l, mediu-se uma variação de entalpia, Q_{obs} . A figura 6 abaixo, representa uma titulação característica.

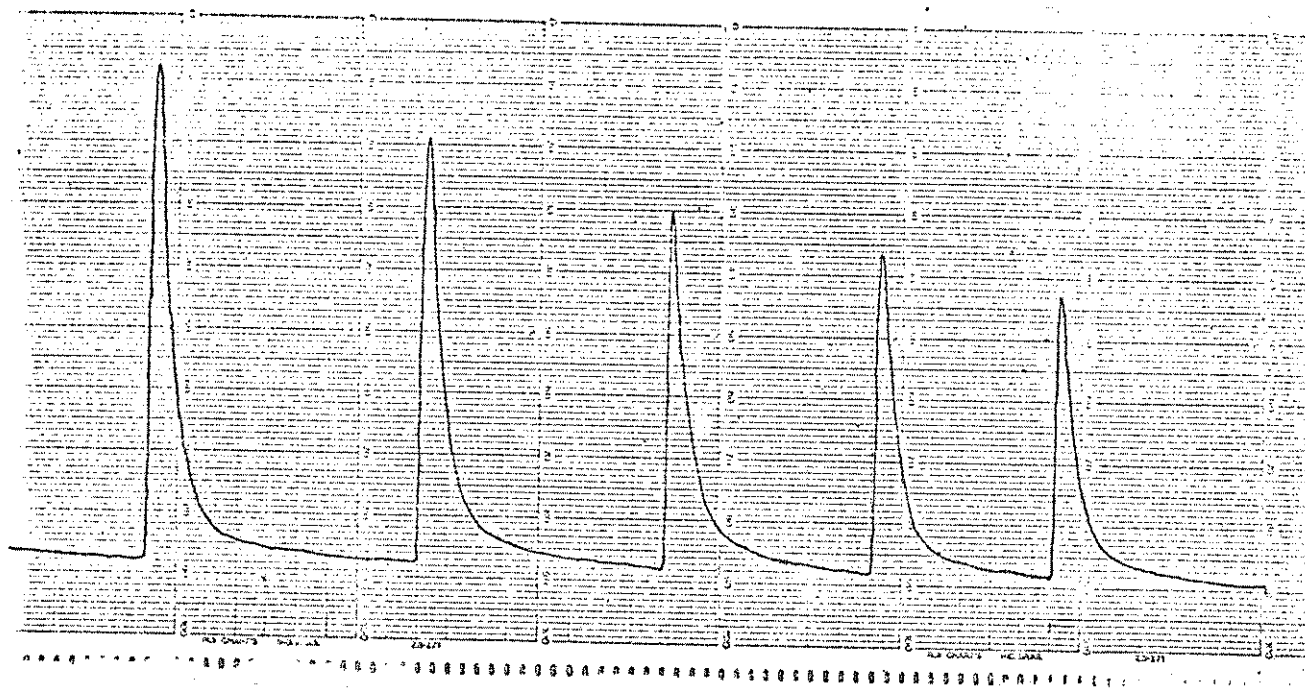


FIG. 6) Resultado obtido na titulação de argila (Al) por dma, em hexano, série A.

Na titulação exige-se a realização de dois experimentos: um

para determinar a entalpia da adsorção e outro para determinar a entalpia de diluição. A entalpia resultante do primeiro é a soma das entalpias de adsorção e diluição, levando-se em conta se o processo é endotérmico ou exotérmico.

2.5 > Outras determinações:

2.5.1) Análise térmica

A calorimetria exploratória diferencial ("differential scanning calorimetry" - DSC) e a análise termogravimétrica ("thermogravimetric analysis" - TGA) foram realizadas em um sistema DuPont, modelo 9900, em um intervalo de temperatura compreendido entre 20 - 590°C e 0 - 1100 °C respectivamente, ambas com uma variação de temperatura de 10 °C min⁻¹ e com fluxo de nitrogênio. No DSC utilizou-se o índio como substância de referência.

2.5.2) Difratometria

Fez-se a identificação do material argiloso pelo método do pó, utilizando-se um difratômetro de pó automático (Shmadzu). Utilizou-se no tubo uma tensão de 30 KV e uma corrente de intensidade de 20 mA. O domínio explorado (2θ) foi de 1 a 65°, com uma velocidade de varredura de 2° min. Utilizou-se a radiação Cu K α , com um comprimento de onda $\lambda = 1,5418$.

2.5.3) Espectroscopia na região do infravermelho

As amostras de argila(M) foram comprimidas a uma pressão de 3 atm, com um diâmetro de aproximadamente 0,1 cm e uma massa aproximada de 0,1 g da argila, para se obter um disco consistente. Este disco foi então adaptado a uma célula de infravermelho. Primeiro obteve-se o espectro total da argila(M), na ausência de piridina. A seguir obteve-se espectro da argila(M) após adição de piridina. A piridina foi adicionada, em todas as amostras, pingando-se com um capilar uma solução de piridina - hexano sobre o material suportado na célula e esperando-se por 20 min. Fez-se então a diferença entre os espectros obtidos. Todos os espectros foram obtidos em um espectrofotômetro Perkin Elmer FT-IR 1600.

2.5.4) Áreas superficiais

As áreas superficiais das argilas foram obtidas utilizando-nos de um sistema Micromeritics Flowsorb II 2300. Utilizou-se a medida de área superficial por multipontos pela adsorção de nitrogênio. Aos valores de pressão do gás e volume adsorvido ajustou-se então à equação de Brunauer-Emmet-Teller (BET). Obteve-se um total de 5 pontos, em triplicata, para cada argila(M), sendo que o coeficiente de correlação para as curvas foram sempre maiores que 0,999.

3 > Resultados e discussão:

3.1) Caracterização da argila "São Simão"

A análise química da argila natural, feita pelo laboratório Puriquima, teve como resultado os valores apresentados na Tab. 3.1, abaixo:

Tab. 3.1: análise química da argila "São Simão"

constituente	% (m/m)
(SiO ₂)	57,10
(Al ₂ O ₃)	26,10
(Fe ₂ O ₃)	1,23
(TiO ₂)	0,76
(MnO)	0,02
(CaO)	0,04
(MgO)	0,16
(Na ₂ O)	0,03
(K ₂ O)	0,50
perda ao fogo	23,13

Determinou-se a capacidade de troca iônica (CTI) da argila agitando-a em solução de acetato de amônio, pH ~ 7, e

determinando-se quantitativamente o nitrogênio, retido no sólido, pelo método de Kjeldahl. A CTI determinada foi de 10,2 meq /100 g de argila (*).

A FIG. 7 é o difratograma obtido para argila natural. Observa-se vários picos de reflexão, sendo os de maior intensidade em $2\theta = 20,74^\circ$ e $2\theta = 26,59^\circ$ devido a impurezas de quartzo e em $2\theta = 12,24^\circ$ e $2\theta = 24,79^\circ$ característicos de uma argila do tipo caolinita (39)

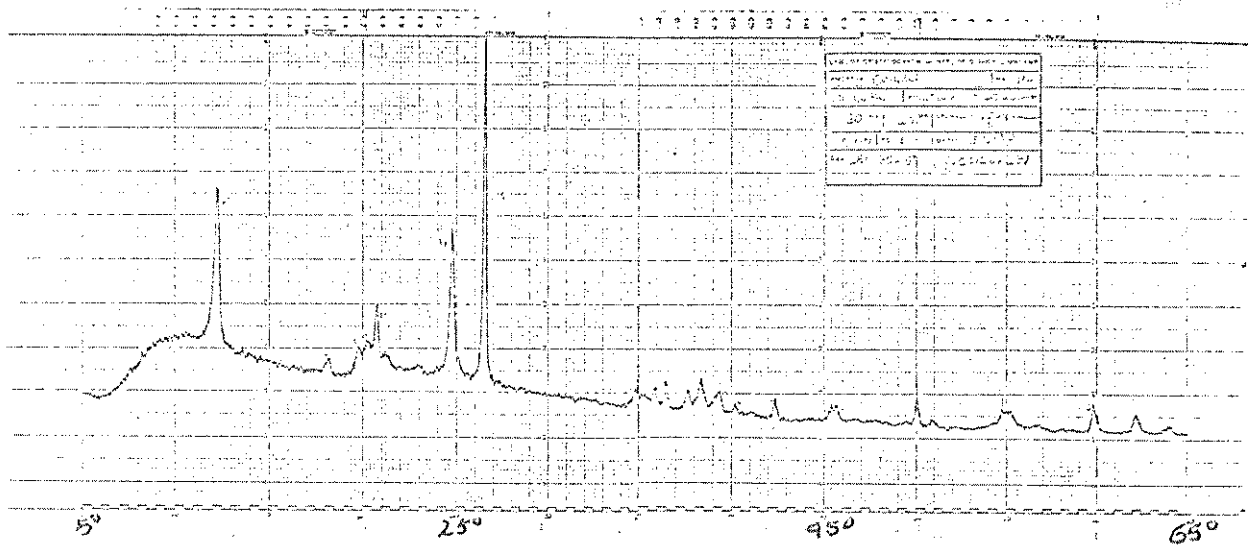


FIG. 7) Difratograma de argila natural "São Simão"

(*) eq = quantidade de íons H^+ ou outro íon dividido pela sua carga formal. Ou seja $eq = n(\text{ion}) / Z$

A área superficial medida para argila natural foi de $(20,4 \pm 0,9) \text{ m}^2/\text{g}$, sendo que o dispositivo para se medir a área superficial foi calibrado com uma amostra padrão de caolinita com área superficial igual a $18,3 \text{ m}^2/\text{g}$.

A análise dos termogramas não evidencia mudanças de fase no intervalo de temperatura de 20° a 600°C , pois nos três picos endotérmicos (~ 80 , ~ 270 e $\sim 530^\circ\text{C}$) observados no DSC correspondem também perdas de massa observadas no TGA. Os termogramas (TGA) estão apresentados na FIG. 11, para caolinita(Cu) e as curvas de DSC na FIG. 12 para argila(Zn). Outros termogramas são apresentados no apêndice D.

Os resultados apresentados acima estão em concordância com Sousa Santos ⁽⁶⁾ que apresenta para caolinitas uma capacidade de troca iônica entre $3 - 15 \text{ meq g}^{-1}$ e uma distância interplanar basal de $7,15 \text{ \AA}$ para o plano $hkl(001)$ e para o plano $hkl(002)$ uma distância de $3,57 \text{ \AA}$. Os valores para θ obtidos no difratograma da argila natural, são os mesmos que aqueles indicados acima, quando obtidos a partir da fórmula de Bragg $n\lambda = 2d\text{sen}\theta$.

A partícula de caolinita é uma plaqueta hexagonal que resulta da superposição de camadas de sílica e alumina. Uma distinção na topografia microscópica das plaquetas de argila pode ser feita entre as superfícies basais e os vértices. Sendo assim pode-se propor que a partícula é então composta de três superfícies ^(40,41): a camada alumínio-hidroxilas, a camada silício-oxigênio e a superfície do vértice composta de alumínio, silício, oxigênio e grupos hidroxilas

Estes grupos hidroxilas podem estar ionizados ou não, dependendo do pH ⁽⁸⁾. Cátions podem ser adsorvidos na superfície devido a carga negativa provocada pela substituição isomórfica que requer a adsorção destes para manter a neutralidade elétrica. Fez-se então a troca de cátions e mediu-se a área superficial das argilas(M). Não se observou nenhuma variação significativa, vide Tab 3.2, nem com a troca iônica nem com a variação de temperatura de secagem (séries A e B). Isto está de acordo com Drzal ⁽⁴¹⁾ que observou que áreas superficiais de caolinitas permanecem constantes até 600°C.

Tab. 3.2: Áreas superficiais de argilas(M) medidas por adsorção de N₂ pelo método padrão BET:

caolinita(M)	área superficial / m ² g ⁻¹	
	série A	série B
H ⁺	19,9 ± 0,2	16,8 ± 0,2
Cu ²⁺	18,8 ± 0,7	20,0 ± 0,2
Ca ²⁺	17,5 ± 0,3	16,7 ± 0,2
Fe ³⁺	19,5 ± 0,3	20,0 ± 0,2
Al ³⁺	17,7 ± 0,2	17,0 ± 0,1
argila natural	20,4 ± 0,9	

3.2 > Isotermas de adsorção:

Na Tab. 3.3, estão sumarizados os valores de n , quantidade de substância adsorvida por grama de argila, e de X , fração molar do soluto na solução em equilíbrio, para adsorção de dma sobre caolinita(Zn) em hexano. As colunas A e B são para as séries A e B, respectivamente. As tabelas contendo os valores de n e X para os demais sistemas caolinita(MD)-B são apresentadas no apêndice A.

Tab. 3.3: Valores de n , em mol g^{-1} , e X para adsorção de dma sobre argila monoiônica em zinco, de hexano.

série A		série B	
$n \times 10^4$	$X \times 10^4$	$n \times 10^4$	$X \times 10^4$
0,369	0,087	0,362	0,346
0,606	0,322	0,554	0,832
0,815	0,745	0,735	1,508
1,028	1,296	0,905	2,347
1,128	2,373	1,053	3,557
1,193	3,796	1,208	5,050
1,233	5,519	1,394	6,752
1,273	7,496		

Na FIG. 8 está representada a isoterma de adsorção de dma sobre caolinita(Zn) de hexano, série A. A forma da curva é a de uma isoterma típica do tipo 1, de acordo com a classificação da IUPAC ⁽⁴²⁾, e que pode ser considerada também como uma isoterma de Langmuir ⁽⁴³⁾. A isoterma difere, entretanto, de uma isoterma típica de um gás uma vez que na adsorção em solução ambos, solvente e soluto, são adsorvidos. Estes sistemas foram tratados em detalhes por Everett ⁽²¹⁾.

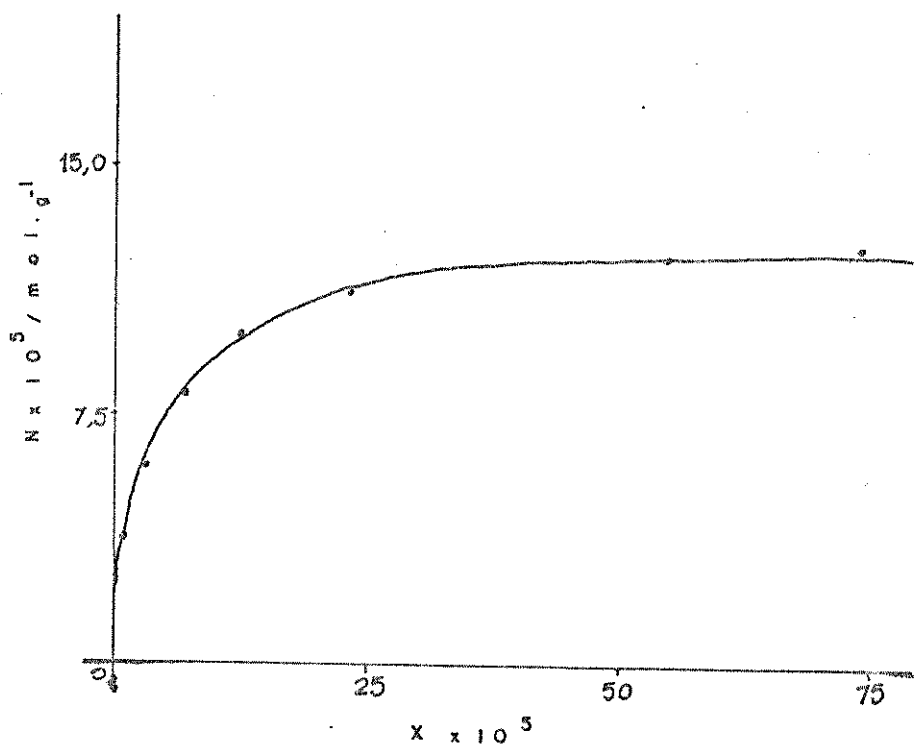


FIG. 8) Isotherma de adsorção de dma sobre caolinita(Zn), de hexano série A.

Para soluções muito diluídas, como é o caso neste trabalho, os coeficientes de atividade e a fração molar do solvente estão muito próximos da unidade; portanto, as equações que foram desenvolvidas para os sistema de dois componentes reduzem-se a equação fundamental idêntica aquela da isoterma de Langmuir, como proposto por Grosek⁽²²⁾ (equação 7, item 1.4.1), ficando então na forma

$$X / n = [n_m (K_e - 1)]^{-1} + X / n_m \quad \text{equação 11}$$

onde n_m é igual a quantidade do soluto que forma uma monocamada por grama de argila e K_e é igual a uma constante de equilíbrio.

A representação gráfica relacionando X/n e X é aquela da FIG. 9. Obtém-se uma reta como requerida pela equação 11. A quantidade de substância para formação da monocamada, n_m , e a constante de equilíbrio, K_e , são calculadas a partir do coeficiente angular e do coeficiente linear da reta, respectivamente.

Os desvios, após o ajuste da reta pelo método dos quadrados mínimos, foram sempre menores que os desvios estimados para X e n (~ 2 %). Portanto, os desvios em K_e e n_m são estimados em 4 %.

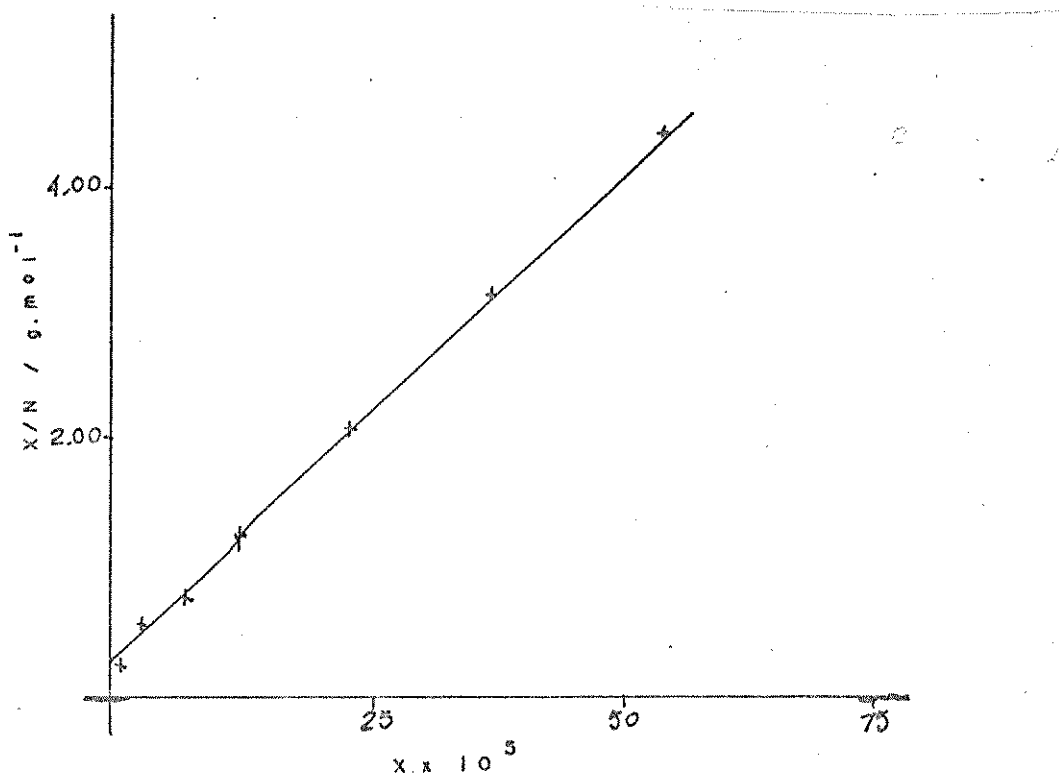


FIG 9) Curva obtida pela linearização da isoterma de adsorção (FIG 8), representada pela equação 11

3.3) Titulação calorimétrica:

Na Tab. 3.4 estão sumarizados os valores de $-\Delta H$, entalpia integral na adsorção de dma sobre um grama de caolinita(Zn) de hexano, e também os de X. Para os demais sistemas caolinita(M) - B os valores de $-\Delta H$ e X estão sumarizados nas tabelas que se encontram no apêndice B.

Tab. 3.4: Valores de $-\Delta H$, em $J g^{-1}$, e X para adsorção de dma sobre caolinita(Zn) de hexano.

série A		série B	
$-\Delta H$	$X \times 10^3$	$-\Delta H$	$X \times 10^3$
0,281	0,004	0,289	0,013
0,703	0,016	0,849	0,056
1,133	0,051	1,228	0,141
1,298	0,112	1,554	0,282
1,425	0,221	1,745	0,507
1,527	0,420	1,567	0,836
1,636	0,776	1,978	1,311

Como o processo de adsorção é acompanhado por uma variação de entalpia, uma equação, semelhante a equação 11, que relaciona a concentração e a entalpia de adsorção pode ser obtida, segundo Biscan e Pravidic⁽²⁸⁾ :

$$X / H = [H_m (K_e - 1)]^{-1} + X / H_m \quad \text{equação 12}$$

onde a constante K_e inclui um fator de proporcionalidade e não é, necessariamente, numericamente igual a K_e na equação 11. H é a entalpia integral de adsorção em X . A representação gráfica relacionando H e X , bem como a linearização pela equação 12, está na FIG. 10. Do coeficiente angular e do coeficiente linear da reta obtém-se a entalpia integral para formação da monocamada, H_m , e a

constante de equilíbrio, K_e , respectivamente. Como em K_e e n_m , os desvios estimados em H_m são da ordem de 5 %.

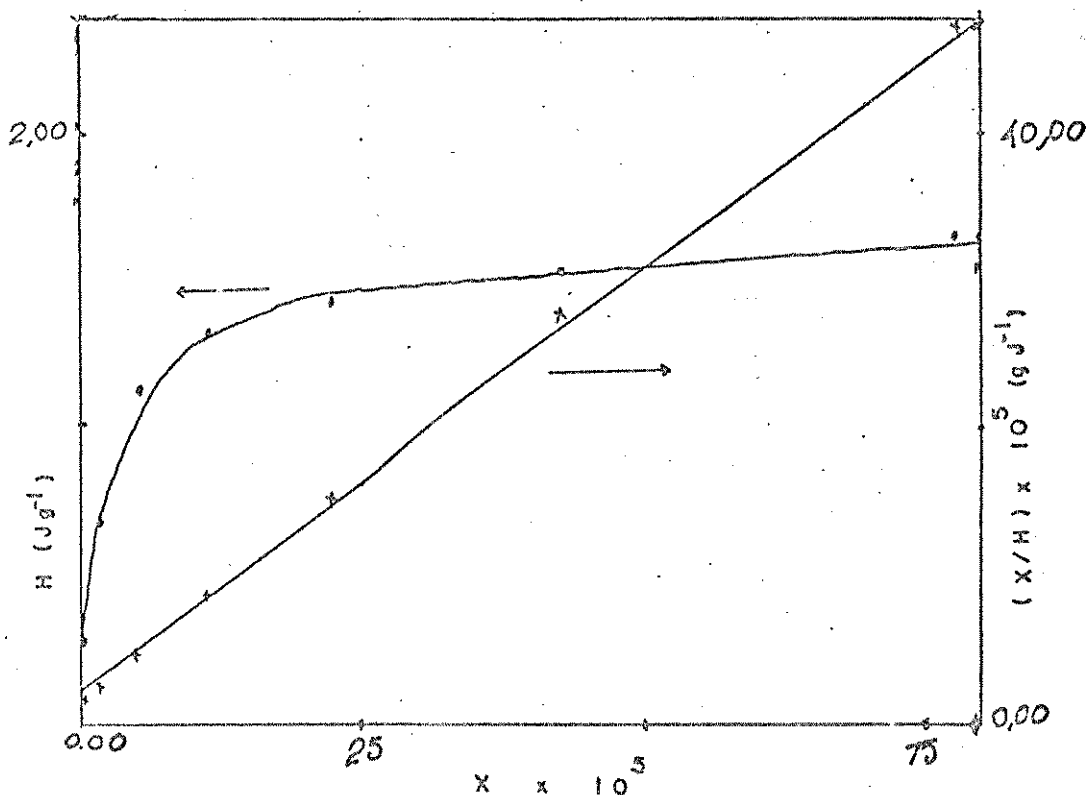


FIG 10) Curva da titulação calorimétrica de caolinita(Zn) por dma, em hexano (.), e a linearização segundo a equação 12 (x).

3.4 > Entalpia integral para formação da monocamada

De medidas experimentais de isotermas de adsorção para várias amostras de argila, modificadas química e térmicamente, e de cálculos envolvendo a linearização destas, as entalpias integrais para formação da monocamada, $\Delta_{ads}H = H_m / n_m$, foram obtidas e estão sumarizadas nas Tab.3.5 e 3.6.

Tab. 3.5: valores obtidos para adsorção de dma sobre caolinita(M) a partir da linearização das isotermas de adsorção, conforme texto.

Sistema caolinita(M) - dma - hexano					
caolinita(M)	$\text{nm} \times 10^4$	$K_e \times 10^{-4}$	$-H_m$	K_e'	$-H_m/nm$
	mol		J/g	$\times 10^{-4}$	kJ/mol
série A					
H ⁺	2,04	0,82	2,618	2,38	12,83
Cu ²⁺	1,32	1,32	3,149	1,67	23,86
Ca ²⁺	2,33	1,45	2,857	1,50	12,26
Zn ²⁺	1,33	2,67	1,672	0,51	12,57
Al ³⁺	1,15	1,63	1,795	2,34	15,61
Fe ³⁺	1,59	1,05	2,415	0,94	15,19
Série B					
H ⁺	1,69	0,55	1,686	0,99	9,98
Cu ²⁺	1,30	1,00	1,279	2,59	9,84
Ca ²⁺	2,36	1,29	2,145	5,25	9,09
Zn ²⁺	1,67	0,59	2,099	1,08	12,57
Al ³⁺	1,79	1,65	2,695	1,36	15,06
Fe ³⁺	2,27	0,57	1,383	3,20	6,09

Tab. 3.6: Valores obtidos para adsorção de piridina sobre caolinita(M) a partir da linearização de isotermas de adsorção, conforme texto.

Sistema caolinita(M) - piridina - hexano					
caolinita(M)	$\text{nm} \times 10^4$	$K_e \times 10^{-4}$	$-H_m$	$K_e \times 10^{-4}$	$-H_m/\text{nm}$
	$\frac{\text{mol}}$		$\frac{\text{J/g}}$		$\frac{\text{kJ/mol}}$
			Série	A	
H ⁺	1,00	0,19	1,351	0,12	13,51
Cu ²⁺	1,27	0,72	1,045	0,25	8,23
Ca ²⁺	0,78	0,79	1,430	0,81	18,33
Zn ²⁺	2,35	1,46	1,021	2,99	4,34
Al ³⁺	0,54	0,44	0,793	0,75	14,69
Fe ³⁺	1,38	0,74	1,190	1,85	8,62
			série	B	
H ⁺	0,98	1,11	0,886	2,22	9,04
Cu ²⁺	1,46	1,20	0,583	4,32	3,99
Ca ²⁺	1,15	0,72	0,892	2,78	7,76
Zn ²⁺	1,63	1,12	1,405	2,11	8,62
Al ³⁺	0,99	0,33	0,751	1,14	7,59
Fe ³⁺	1,13	0,65	0,812	2,23	7,19

Observa-se que os valores para H_m/nm variam sensivelmente com a base, dma ou piridina. Variam, também, quando aumentamos a temperatura de secagem da amostra de 25°C para 250°C (série A e série B) e, em ambos os casos, diminuem com o aumento desta temperatura, como única exceção a argila(Zn) - piridina, série B. Além disso, os valores da entalpia molar para formação da monocamada são dependentes dos cátions na argila monoiônica.

Dos termogramas obtidos (TGA, DSC) , FIG. 11 e 12, observa-se um efeito térmico a ~ 250°C na argila seca a 25°C, série A, que não se apresenta na argila seca a 250°C, série B. Conley ⁽⁴⁴⁾ mostra que entre 275 e 300°C ocorre perda de água na caolinita que altera significativamente o caráter da superfície. Portanto, deve existir uma relação entre a hidratação dos cátions e os valores observados para $\Delta_{ads}H$. Quando o raio iônico dos cátions aumenta, a relação carga/raio diminui e a ação polarizante sobre as moléculas de água coordenadas diminui. Procurou-se uma relação entre $\Delta_{ads}H$ e a ação polarizante do cátion, expressa pelo parâmetro $\phi = z^2/r$, onde z é a carga e r o raio iônico do cátion. A equação $\Delta_{ads}H = 11,26 + 24,82 \phi$, com coeficiente de correlação $r = 0,996$, representa esta relação. A equação foi obtida para a série A, com a dma, não considerando os valores para caolinita(Cu). Os valores utilizados foram aqueles sumarizados na Tab. 3.7:

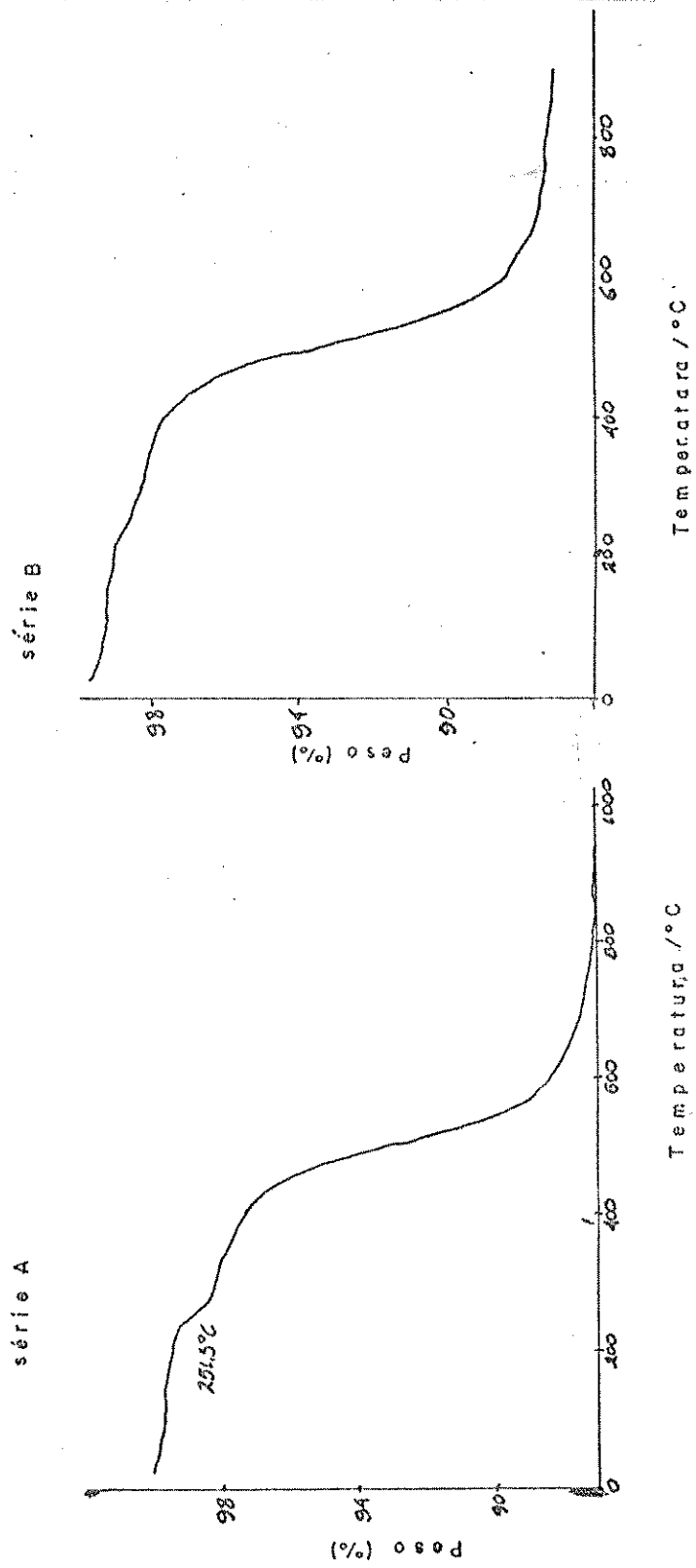


FIG-11) Análise termogravimétrica para caolinita (Cu)

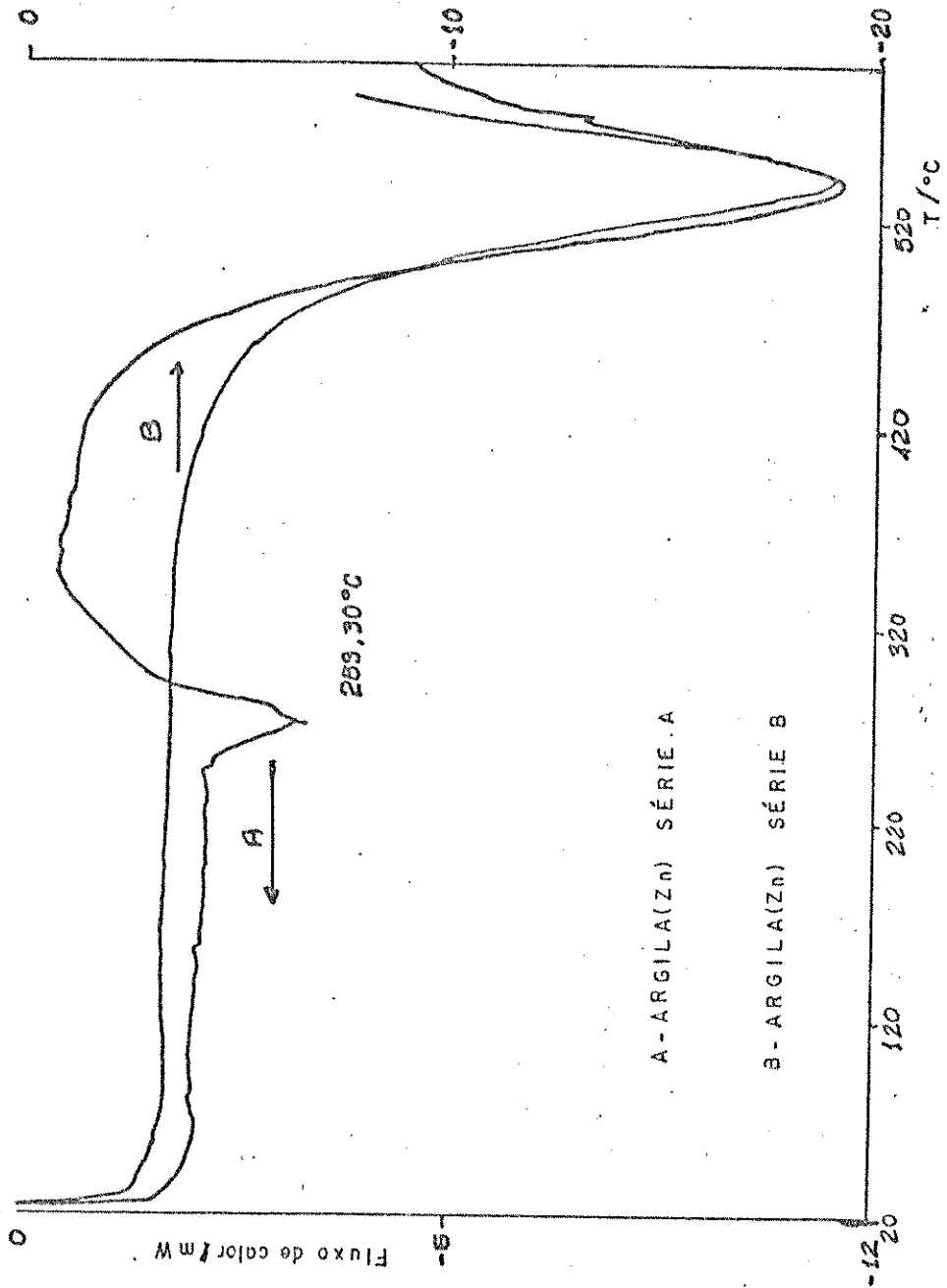


FIG. 12) Análise térmica diferencial

Tab. 3.7: Valores de raio iônico, de ϕ ($=z^2/r$), e entalpia molar para formação da monocamada para o sistema caolinita(M)-dma

caolinita(M)	raio iônico ^a /pm	ϕ	$-H_m / n_m$ (kJ mol ⁻¹)	
			série A	série B
H ⁺	-	-	12,84	9,98
Cu ²⁺	73	0,055	23,41	9,84
Ca ²⁺	100	0,040	12,26	9,09
Zn ²⁺	75	0,053	12,57	12,57
Fe ³⁺	55	0,164	15,19	6,09
Al ³⁺	53	0,170	15,61	15,06

^a raio iônico efetivo ⁽⁴⁵⁾

Para os sistemas caolinita(M) - piridina - hexano os valores de H_m/n_m variam de uma maneira diferente; são maiores para argila monoiónica em H, Ca, Al e menores para aquelas monoiónicas em Cu, Zn e Fe como mostra a Tab.3.8.

Novamente, para a série B os valores não seguem a mesma tendência que para a série A. Portanto, as entalpias molares para formação da monocamada indicam que a energia de ligação doador-aceitador, depende do poder de polarização do cátion, no caso da interação caolinita(M) - dma, e da habilidade do cátion para formar ligações coordenadas, no caso da interação caolinita(M) - piridina. Além disso, existe uma tendência, em ambos os casos, pela qual a desidratação da argila monoiónica tende a uniformizar os valores para a entalpia; estes tornam-se menores e mais próximos uns

dos outros.

Tab.3.8: Valores de H_m/nm para a interação caolinita(M) - piridina

caolinita(M)	$-H_m/nm$ (kJ mol ⁻¹)	
	série A	série B
H ⁺	13,51	9,04
Al ³⁺	14,69	7,59
Ca ²⁺	18,33	7,76
Cu ²⁺	8,23	3,99
Zn ²⁺	4,34	8,62
Fe ³⁺	8,62	7,69

A relação entre acidez superficial, o estado de hidratação e a natureza do cátion trocável foi investigada por Mortland e Raman⁽⁴⁶⁾. Combinando espectroscopia na região do infravermelho, análise gravimétrica e análise elementar a direção do equilíbrio na seguinte reação: $M(CH_2O)_x^{n+} + NH_3 \rightleftharpoons [M(CH_2O)_{x-1}(OH)]^{n-1} + NH_4^+$ foi determinado para amostras de bentonita. Para as argilas monoiônicas, a habilidade para protonar amônia decresceu grosseiramente na ordem do poder polarizante do cátion trocável. Pickett⁽⁴⁷⁾ encontrou que a quantidade de ion amônio formada aumenta quando o conteúdo de água diminui, o que é mostrado para bentonita, na forma Ca, em vários níveis de hidratação. O aumento da habilidade doadora de prótons do cátion trocável com a desidratação pode ser explicado com base no

compartilhamento das forças polarizantes do cátion entre as moléculas de água coordenadas. Quando o número de moléculas coordenadas ao cátion diminui, as forças de polarização são concentradas nas moléculas de água remanescentes. Conseqüentemente, aumenta a extensão de hidrólise e, portanto, a habilidade doadora do próton.

O efeito de troca iônica foi observado experimentalmente por Helsen ⁽⁴⁸⁾ na adsorção de trifenilmetanol sobre montmorillonita. Ele determinou as quantidades de R^+ , o íon carbônio do trifenilmetanol, formado na superfície de montmorillonitas, sendo estas homoiônicas em uma série de metais alcalinos ou alcalinos terrosos. Quando o raio iônico aumenta a relação carga/raio diminui e a ação polarizante sobre as moléculas de água coordenadas diminui, o que, por sua vez, reflete nas quantidades de R^+ formado. Estas determinações estão de acordo com os resultados encontrados nas tabelas, Tab. 3.5 e Tab. 3.6.

3.5 > Entalpia diferencial em função da fração coberta da superfície

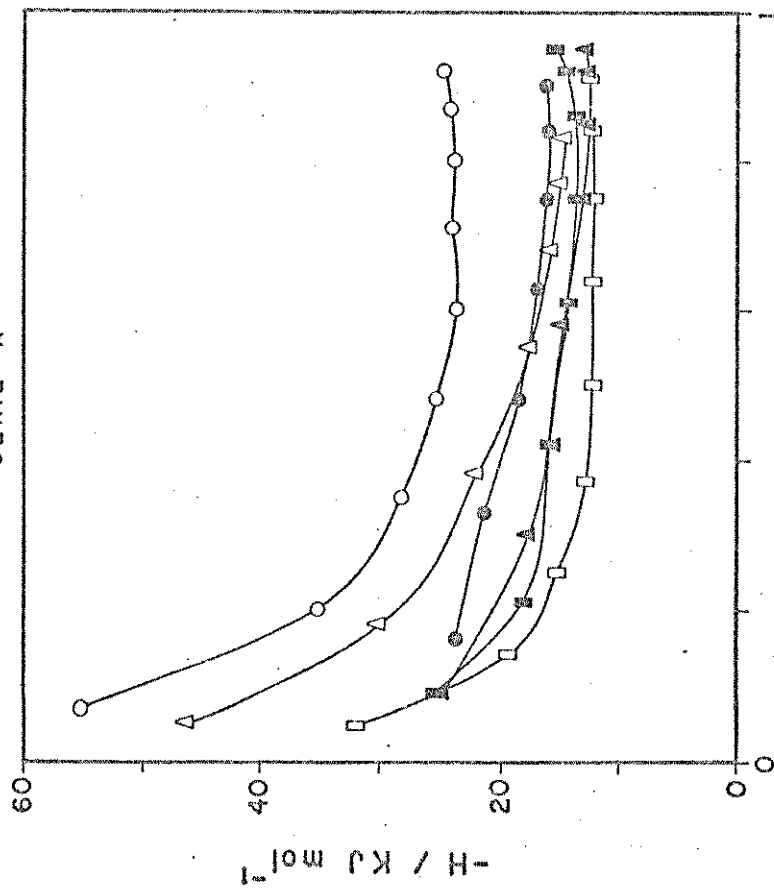
Uma maneira de visualizar a interação das bases com a superfície do sólido é representar graficamente os valores de entalpia molar em função da fração coberta da superfície, $\Theta = n / n_m$, onde n é a quantidade de substância adsorvida em cada ponto da titulação calorimétrica. As curvas obtidas são aquelas representadas nas FIG. 13, 14, 15 e 16.

Observa-se claramente que o comportamento das bases, dma e piridina, é bastante diferente na interação com a superfície das argilas monoiónicas. Para a interação dma - caolinita(M) as curvas são semelhantes entre si e indicam uma superfície bastante heterogênea; isto pode ser observado pelo decréscimo das entalpias molares em função da fração coberta da superfície e que sugere uma adsorção progressiva sobre sítios menos ácidos. A ordem sequencial de adsorção favorece, inicialmente, os sítios ácidos mais fortes (49). Para a interação piridina - caolinita(M) ocorre uma modificação sensível nas curvas, o que é melhor visto nas curvas para caolinita(Cu) e caolinita(H). Os valores de entalpia molar que eram, no sistema caolinita(M) - dma, os maiores para os menores valores de cobertura superficial tornam-se extremamente pequenos, no caso de caolinita(M) - piridina, e aparentemente constantes.

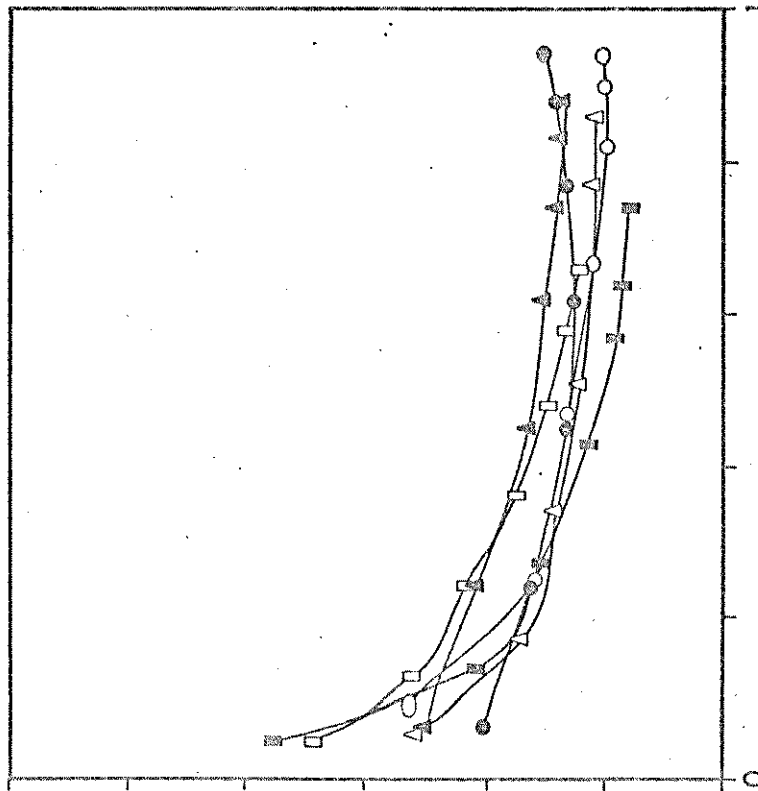
O efeito do tratamento térmico pode ser observado pelas curvas apresentadas nas FIG. 14 e 16. O aquecimento parece remover os sítios mais ácidos da superfície, uma vez que ocorre um decréscimo acentuado nos valores para entalpia molar nas frações menores para cobertura superficial, no sistema caolinita(M) - dma. No sistema caolinita(M) - piridina observa-se que as curvas para os diversos cátions tendem a convergir para uma única curva. Esta convergência é mais nitida nesta interação que na anterior.

SISTEMA ARGILA (M) - DMA - HEXANO

SÉRIE A



SÉRIE B



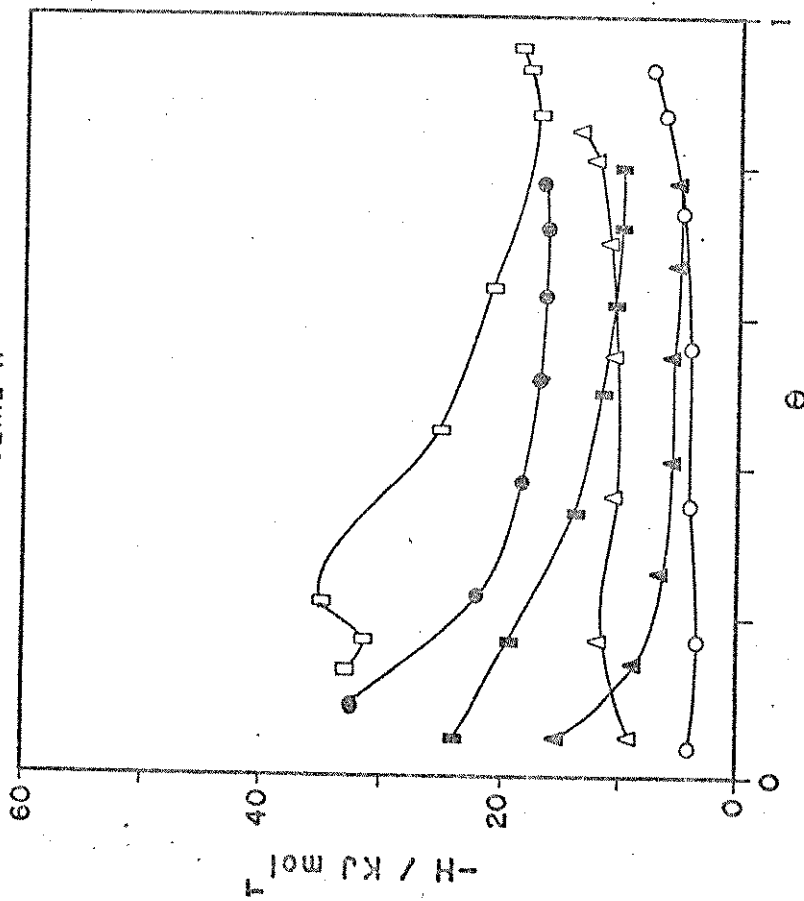
ARGILA (M) Al Ca Zn Cu H Fe
 ● □ ▲ ○ △ ▽

Fig. 13 Entalpia diferencial para adsorção de dma sobre argila (M) de hexano.

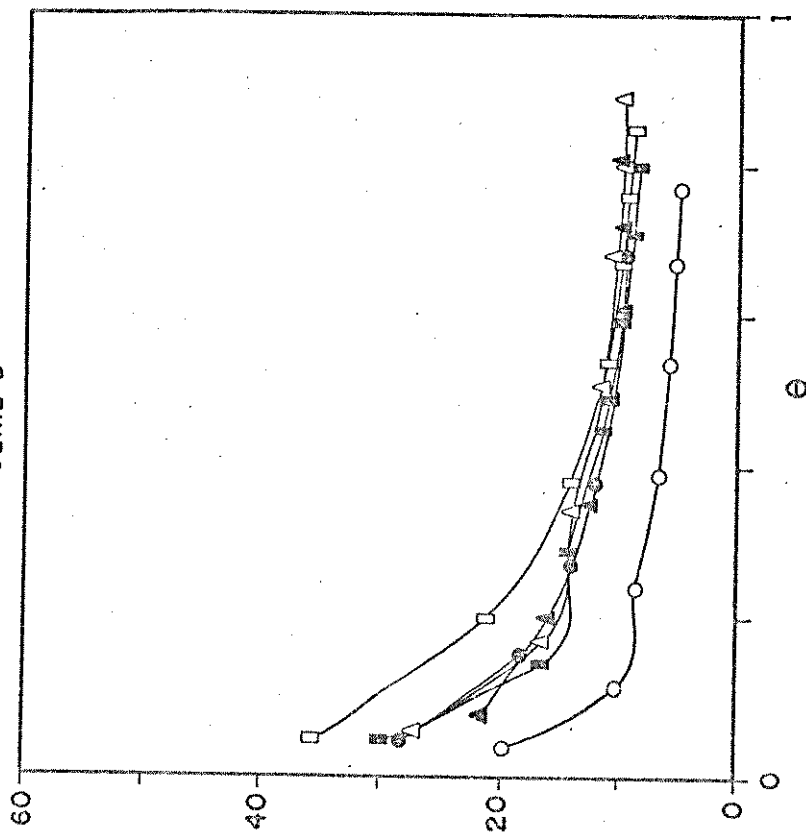
Fig. 14 Entalpia diferencial para adsorção de dma sobre argila (M) de hexano.

SISTEMA ARGILA (M) - P.Y. - HEXANO

SÉRIE A



SÉRIE B



ARGILA (M) Al Ca Zn Cu H Fe
 ● □ ▲ ○ △ ▣

Fig. 15 Entalpia diferencial para adsorção de py sobre argila (M) de hexano.

Fig. 16 Entalpia diferencial para adsorção de py sobre argila (M) de hexano.

3.6 > Termoquímica das interações

O processo representado por:



pode ser desdobrado, para melhor compreensão, como na FIG. 17:

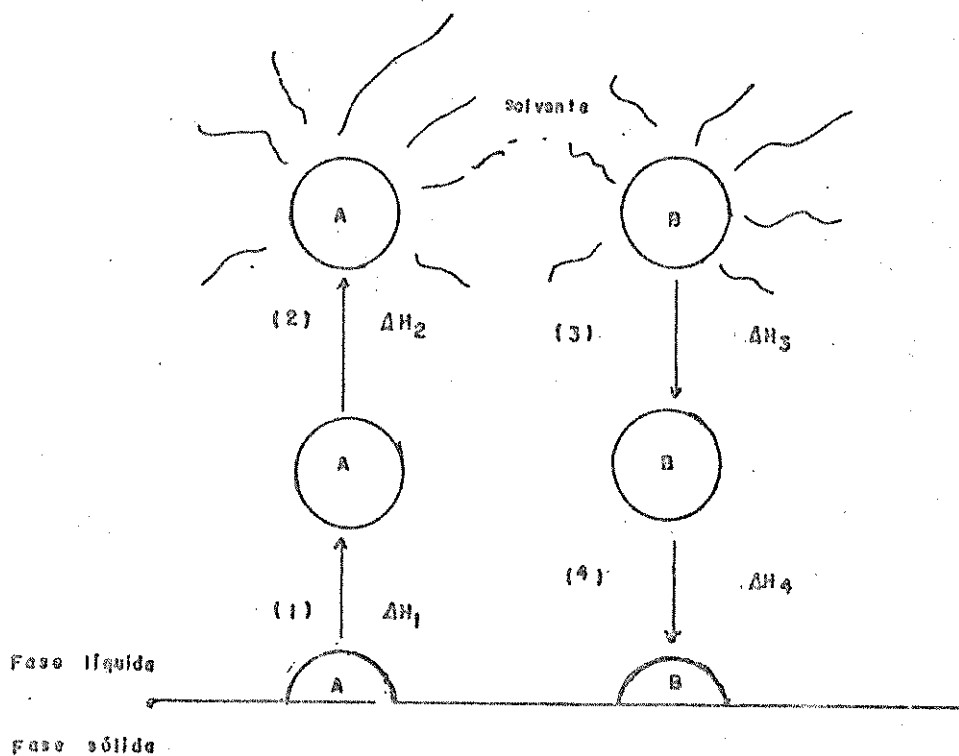


FIG. 17> Esquema para a termoquímica do processo representado pela reação 2.

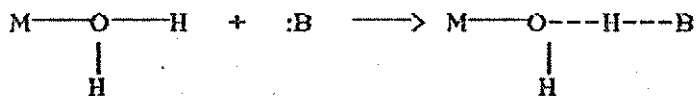
A etapa (1) corresponde a dessorção de A, ou seja, rompe-se a ligação entre a molécula A e o centro ácido do sólido. A variação de entalpia correspondente é ΔH_1 . A partícula A agora está "livre", sem interação. A etapa (2) representa a interação de A com o solvente (e outras moléculas de A e de B), sua solvatação. A variação de entalpia é ΔH_2 . A etapa (3) é análoga a etapa (2), porém em sentido contrário e envolvendo agora a espécie B. Assim também a etapa (4) em relação a etapa (1), ligando a molécula com o centro ativo no sólido. A variação total de entalpia das etapas (3) e (4) corresponde, respectivamente, a ΔH_3 e ΔH_4 . A variação total de entalpia molar corresponde a soma de todas as etapas:

$$\Delta_{ads}H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4$$

Se as etapas correspondentes, (1) e (4) e de outro lado (2) e (3) tiverem variações de entalpias próximas, $\Delta H_1 \sim \Delta H_4$ e $\Delta H_3 \sim \Delta H_2$, então $\Delta_{ads}H \sim 0$. Quase sempre valores mais elevados de $\Delta_{ads}H$ (endotérmicos) correspondem a predominância energética de uma das etapas.

No caso presente, uma base de Lewis (B), como dma ou piridina, dissolvida em um solvente pouco solvatante (A), hexano, perante um sólido contendo centros ácidos como a argila, devemos esperar que as etapas (1), (2) e (3) tenham valores de entalpia pequenos e ΔH_4 bem mais elevado. Perante as bases pode-se ter:

i) centros ácidos de Brönsted:



ii) centros ácidos de Lewis:



Observou-se anteriormente, item 3.4, que a interação das bases com caolinita(M) depende de maneira diferente dos cátions presentes na argila. Isto é, depende da carga do cátion na interação dma - caolinita(M) e com a habilidade do cátion para formar ligações coordenadas na interação piridina - caolinita(M). Importante realçar é que as diferenças observadas ocorrem principalmente para a caolinita(M) da série A. Portanto, em uma análise mais sucinta de $\Delta_{ads}H$, é fundamental levarmos em consideração a hidratação dos cátions.

Swartzen-Allen ⁽⁵⁰⁾ determinou na adsorção de amidas não protonadas sobre montmorillonitas, tal como dma, que a interação depende principalmente das interações amida/cátion trocável através do oxigênio carbonílico, sendo a interação mais pronunciada quanto maior o efeito doador de elétrons dos grupos substituintes no N. Para caolinitas Ladoux ⁽⁵¹⁾ observou que amidas são adsorvidas sobre a argila por ligação de hidrogênio do oxigênio carbonílico à hidroxilas da rede.

Considerando que o mecanismo de adsorção de dma seja o descrito

acima pode-se então calcular o valor de $\Delta_{ads}H$ de acordo com a termoquímica do processo, como descrito pela FIG. 17. Sendo o hexano um solvente inerte, a interação deste com o centro ativo na argila é praticamente negligenciável. Esta consideração leva ΔH_1 e ΔH_2 para valores muito próximos de zero. Portanto, teríamos um $\Delta_{ads}H \approx \Delta H_4$ uma vez que o valor para a diluição da base em hexano, ΔH_3 já foi somado ao valor da entalpia resultante. A força de interação dma - caolinita(M) dependeria apenas do poder de polarização do cátion, que aumenta a acidez da argila à medida que aumenta a sua influência sobre as moléculas de água coordenantes. Isto justificaria a dependência da entalpia molar para formação da monocamada com a carga do cátion.

Dowby e Mortland (52,53) determinaram, em experimentos de adsorção de etanol e etileno glicol sobre montmorillonitas, que o grau de interação de etanol com vários cátions tem a seguinte ordem: NH_4^+ , Na^+ < Ca^{2+} < Cu^{2+} < Al^{3+} e para etileno glicol, inverteu-se a ordem da interação para os dois últimos: Al^{3+} < Cu^{2+} . Como se observa a série apresentada acima para etileno glicol coincide com a série, na adsorção de dma sobre caolinita(M), obtida para entalpia molar para formação da monocamada: $Ca^{2+} \sim Zn^{2+}$ < $Fe^{3+} \sim Al^{3+}$ < Cu^{2+} . Em ambos os casos observa-se a inversão de Al^{3+} e Cu^{2+} . Para explicar este fato Dowby e Mortland sugerem que a maior carga do alumínio foi superada pela maior tendência dos íons Cu(II) para formar ligações coordenadas.

As interações piridina - caolinita(M) mostraram-se mais complexas. Nas FIG. 18, 19, 20 e 21 estão representadas as curvas de entalpia diferencial em função da fração coberta da superfície para os diversos sistemas. Na FIG. 19 observa-se que os valores de H para caolinita(Al) são os mesmos, uma vez que as curvas de dma e piridina praticamente se superpõem. Para caolinita(Ca), FIG.18, os valores de entalpia diferencial são sempre maiores no caso de piridina, em qualquer fração coberta da superfície, para a argila seca a vácuo e a 25°C, série A. As curvas modificam-se drasticamente quando consideramos as interações entre as bases e caolinita(Cu) e entre as bases e caolinita(H), FIG. 20 e FIG. 21, respectivamente. Observa-se uma diminuição significativa nos valores de H quando a base é a piridina. Portanto, é de se esperar que estejam operando diferentes mecanismos no processo de adsorção.

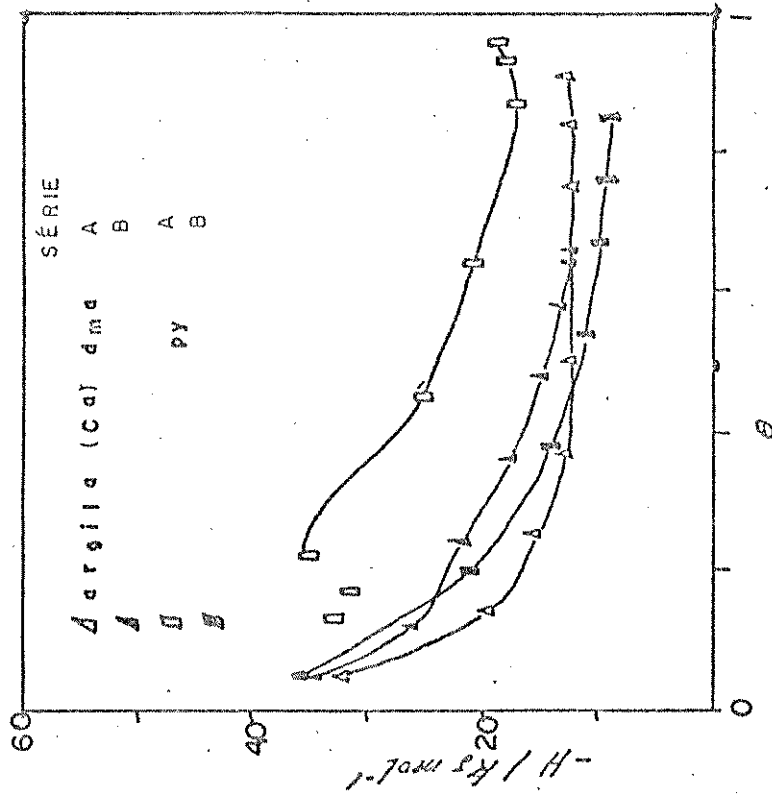


FIG-18) Entalpia diferencial para adsorção de B sobre argilla(Ca) em hexano

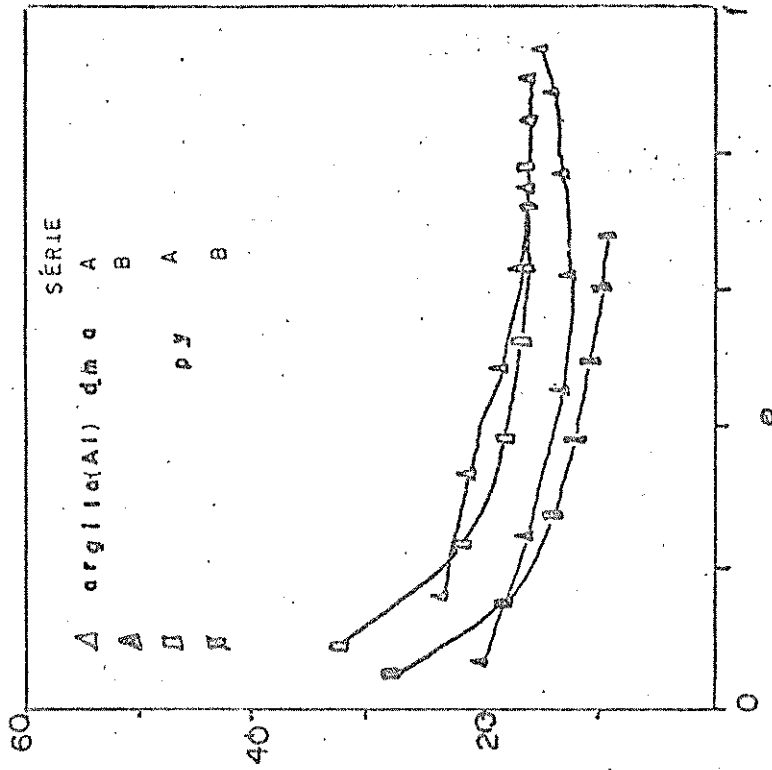


FIG 19) Entalpia diferencial para adsorção de B sobre argilla(Al) em hexano

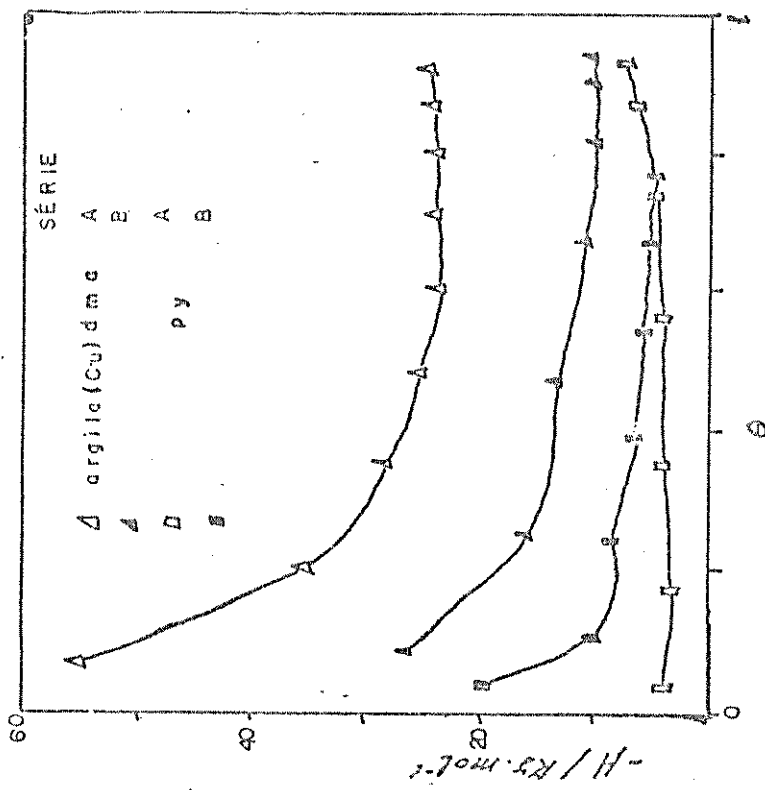


FIG-20) Entalpia diferencial para adsorçãõ B sobre argila(Cu) em hexano

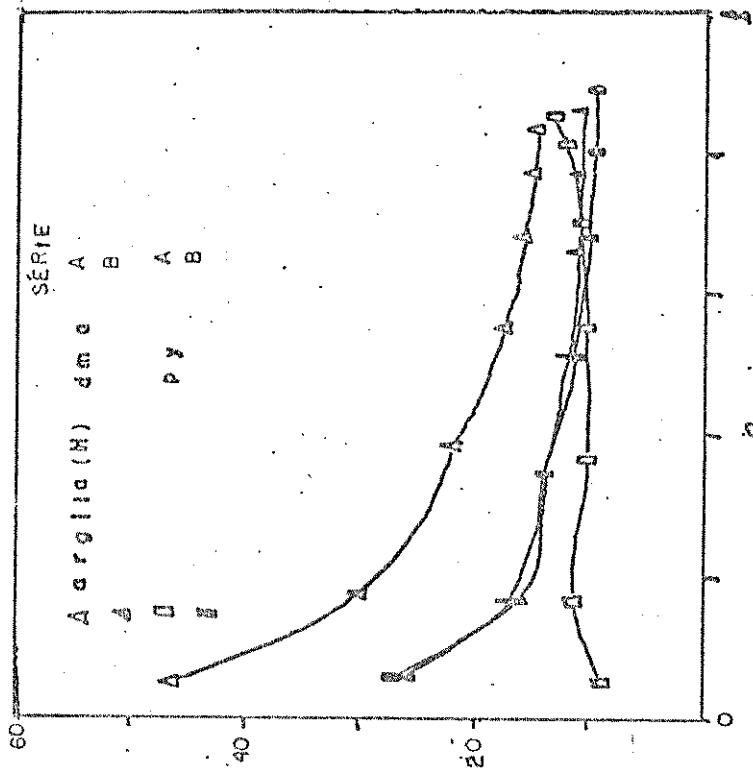


FIG-21) Entalpia diferencial para adsorçãõ de B sobre argila(H) em hexano

Parry, ⁽⁵⁴⁾ caracterizou a acidez superficial de sólidos ácidos utilizando a espectroscopia na região do infra vermelho da piridina adsorvida, utilizada como uma molécula-sonda. Consideráveis informações podem ser obtidas sobre a acidez superficial de vários sólidos observando-se as variações nas bandas de vibrações de anel da piridina, e outras, na região de 1700 a 1400 cm^{-1} . Interessou-se aqui em discriminar, na medida do possível, a natureza ácida dos sítios, Brönsted e/ou Lewis, e caracterizar as interações envolvendo a piridina devido as modificações químicas nas argilas. Na FIG. 22 estão representados os espectros, na região do infravermelho, para a adsorção de piridina, série A, sobre caolinita(Al), (1), caolinita(H), (2) e sobre caolinita(Cu), (3). Observa-se variações significativas nas bandas de absorção dependendo do cátion adsorvido. No espectro para caolinita(Al) as bandas de absorção não ficaram bem definidas, com pouca intensidade. Para caolinita(H) as bandas em 1440, 1490, 1548 e 1600 cm^{-1} se mostraram bem definidas, com intensidade significativa. Há de se observar então a presença das bandas em 1440 e 1490 cm^{-1} no espectro para caolinita(Al). Já para a caolinita(Cu) percebe-se claramente o desdobramento da banda em 1440 e 1447 cm^{-1} , para uma resolução de 4 cm^{-1} . Observa-se também o aumento relativo destas bandas em relação a banda em 1490 cm^{-1} e o desaparecimento da banda em 1548 cm^{-1} , em relação ao espectro para piridina adsorvida sobre caolinita(H). A seguir apresentaremos os resultados obtidos e uma análise dos espectros para estes e os demais sistemas.

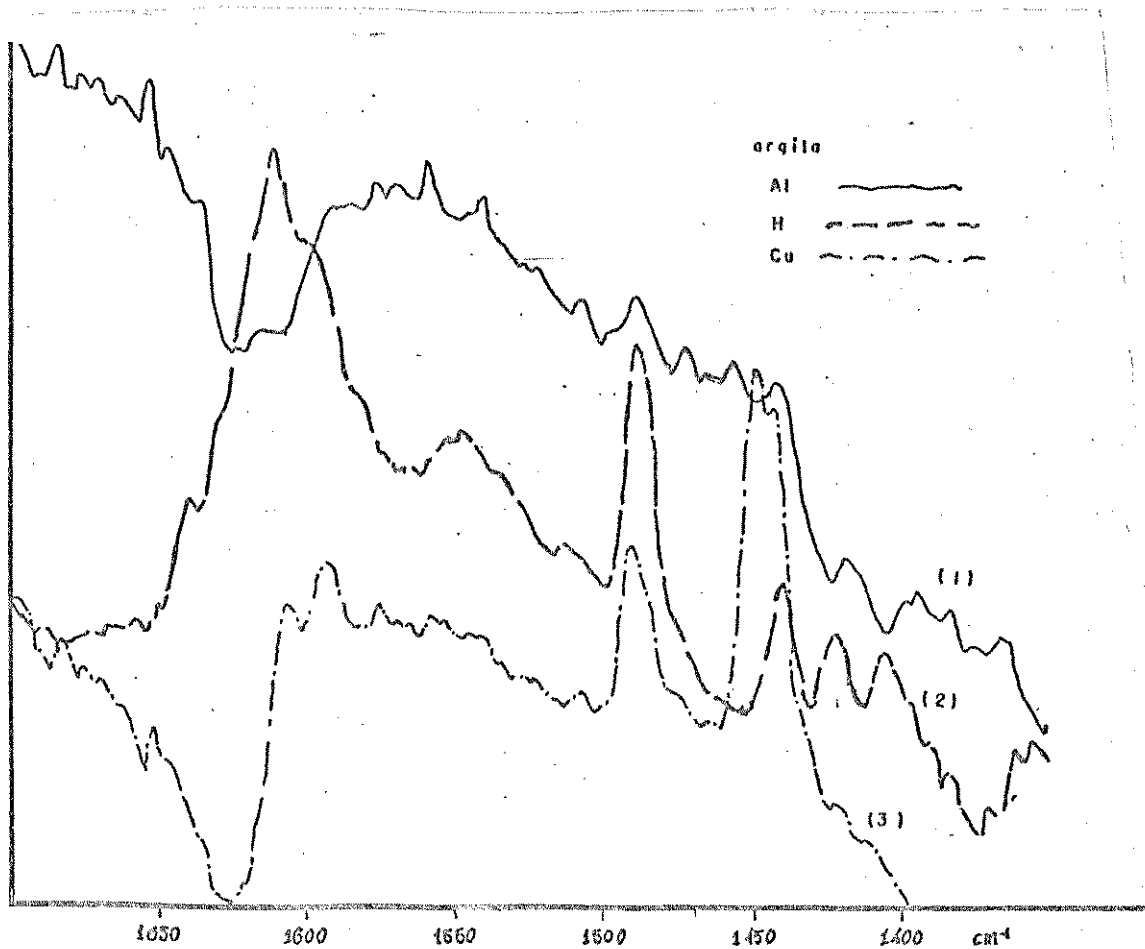


FIG.22) Espectros na região do infravermelho de piridina adsorvida sobre caolinita(Al), (1), caolinita(H) , (2), e caolinita(Cu), (3).

3.7 > Espectroscopia na região do infra vermelho - adsorção de piridina e informações sobre a acidez superficial de argilas(M).

Segundo Parry ⁽⁵⁴⁾, na região de 1400 a 1700 cm^{-1} , as bandas de

absorção que caracterizam a interação da piridina com sítios ácidos sobre a superfície estão na Tab.3.9:

Tab. 3.9) Bandas em cm^{-1} , que caracterizam a interação da piridina com diferentes sítios ácidos ⁽⁵⁴⁾

ligação de hidrogênio	piridina coordenada	ion piridínio.
1440-1447 (v s)	1447-1460 (v s)	
1485-1490 (v)	1488-1503 (v)	1485-1500 (v s) 1540 (s)
1580-1600 (s)	~ 1580 1600-1633 (s)	~ 1620 (s) ~ 1640 (s)

(v s) - muito forte (s) - forte (v) - variável (v) - fraca

Os espectros obtidos estão representados nas figuras apresentadas no apêndice C. Para caolinita(Fe) e caolinita(Al) os espectros, série A, não apresentaram bandas de absorção características com alguma intensidade significativa. Para a série B os espectros apresentam bandas de absorção em 1442, 1490 e 1539 Cm^{-1} para caolinita(Fe) e em 1442, 1490 e 1546 Cm^{-1} para caolinita(Al).

Para caolinita(Ca) o espectro apresenta bandas de absorção em 1441, 1464, 1487, 1545, 1593, 1609, 1616 e 1640 cm^{-1} e a caolinita(H) em 1440, 1490, 1548, 1582, 1601, 1612 e 1640 cm^{-1} . Observa-se ainda que a relação entre as intensidades das bandas em 1440 e 1490 cm^{-1}

para caolinita(Ca) é aproximadamente de 2:1 enquanto que para caolinita(H) é de aproximadamente 1:3.

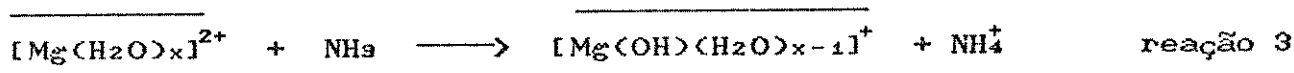
Para caolinita(Zn) o espectro apresenta as seguintes bandas 1442, 1448, 1488, 1537, 1575, 1590 e 1608 cm^{-1} e para caolinita(Cu) em 1441, 1448, 1489, 1574, 1592 e 1605 cm^{-1} . Observa-se que a relação de intensidade entre as bandas em 1442 e 1448 é diferente nos dois casos: para (Zn), 1448 < 1442 e 1442 ~ 1488, para o (Cu) 1448 > 1442 e 1442 > 1489.

Combinando os resultados obtidos para os espectros de piridina adsorvida sobre caolinita(M) e aqueles apresentados por Parry, Tab. 3.9, podemos concluir que: as argilas (Fe) e (Al) apresentam com maior evidência a interação de piridina por ligação de hidrogênio; para as argilas (H) e (Ca), as maiores evidências são para formação do íon piridínio e ligação de hidrogênio, e para as argilas (Cu) e (Zn) há evidências para piridina coordenante e formação de ligação de hidrogênio. Além disso pode-se tecer considerações a respeito das intensidades relativas das bandas, em um mesmo espectro, por exemplo, no caso da caolinita(H) seria mais significativa a formação do íon piridínio, pela relação de intensidade das bandas em 1440 e 1490 cm^{-1} , e no caso de caolinita(Cu) e caolinita(Zn) a coordenação seria mais relevante no caso do (Cu), uma vez que a banda em 1447 é mais intensa que a banda em 1441, invertendo-se as intensidades no caso do (Zn).

3.8) Termoquímica do processo de adsorção de piridina

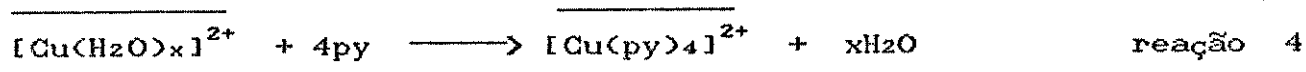
Russel ⁽⁵⁵⁾ determinou, por espectroscopia na região do infra-vermelho, as reações de amônia com montmorillonitas(M) onde M= Al, Ca, Mg, K, Na, Li e Cu. Observou que houve formação de hidróxidos e NH_4^+ como reação principal no caso de Al, Ca e Mg, sendo a reação completa nos casos de Al e Mg, e a formação de complexos quando o cátion era o Cu(II). Yariv ⁽⁵⁶⁾ observou que bases fortes são protonadas durante adsorção, resultando ions positivos, e que a extensão desta reação depende da força básica do composto orgânico e da polarizabilidade do cátion metálico. Com a força básica decrescente do composto orgânico ou a força ácida decrescente de cátions metálicos trocáveis, obtém-se então a associação de espécies por ligação de hidrogênio, onde a molécula de água atua como doador de próton. Metais de transição podem formar complexos de coordenação estáveis com doadores de par eletrônico, tal como aminas.

Pinavia ⁽⁵⁷⁾ propõe que um mecanismo importante na interação B-caolinita(M) seria uma reação da base com o cátion hidratado funcionando como ácido de Brønsted (par doador/aceitador de próton). Por exemplo, amônia liga-se como ion amônio em montmorillonitas(Mg):



as duas barras horizontais representam as duas camadas, entre as quais o cátion é adsorvido.

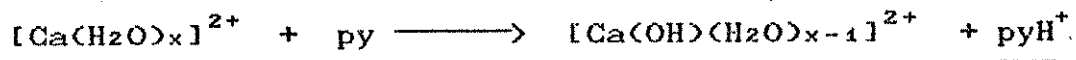
Outro mecanismo importante, segundo Pinavia, envolve a formação do complexo entre o cátion trocável e a base. Um tal mecanismo, por exemplo, estaria operando na ligação de piridina ao cátion trocável, na montmorillonita,



Podemos agora estabelecer uma análise comparativa entre a adsorção de piridina e dma. Do que foi visto anteriormente a piridina, diferentemente da dma, interage com a superfície de maneiras distintas, dependendo do cátion adsorvido. Uma vez que a superfície da caolinita é uma superfície de alumina, a adição de alumínio, na forma de nitrato, não deve modificar drasticamente a superfície. A interação das bases revela este fato: tanto a entalpia integral para formação da monocamada como a entalpia diferencial em função da fração coberta da superfície não sofre variação significativa quando se troca as bases, para a série A.

A adição de Ca sobre a superfície, visto pela piridina, gera um número de novos sítios não facilmente distinguíveis dos sítios originais. Observa-se, nos espectros de infravermelho, que há a formação do ion piridínio. Como os valores para entalpia diferencial em função da fração coberta são maiores que aqueles para caolinita(Al) conclui-se que a superfície da argila tornou-se mais ácida. Portanto, como no caso de caolinita(Al) a interação ocorre via interação de Brönsted, porém, há de se considerar os dois casos:

formação de ligação de hidrogênio e a interação doador-aceitador de prótons segundo a reação 3:



onde o cátion e o ion piridinio adsorvidos sobre a superfície foram representados sobre uma barra horizontal. Os valores de entalpia molar para formação da monocamada refletem este aumento de acidez, conforme Tab.3.8.

Para caolinita(Cu) observou-se o aumento de acidez, em relação a caolinita(Al), quando a base adsorvida foi dma. Com a piridina observou-se uma diminuição nos valores de entalpia molar para formação da monocamada bem como os valores de entalpia diferencial em função da cobertura superficial. Dos espectros de infravermelho fica evidente que além da formação da ligação de hidrogênio, acidez de Brönsted, tem-se a formação de complexos de piridina - Cu, acidez de Lewis. Se considerarmos que a acidez de Lewis é mais forte que a acidez de Brönsted ⁽¹⁷⁾, isto leva a uma contradição entre os valores obtidos para entalpia molar e as informações obtidas por espectroscopia, na adsorção de piridina. Suponhamos, no entanto, que a interação piridina - caolinita(Cu) ocorra pelo mecanismo proposto na reação 4:



teríamos, na termoquímica do processo, as seguintes considerações: a dessorção de H₂O, com variação de entalpia igual a ΔH_1 e sua consequente interação com o solvente, ΔH_2 ; enquanto que na adsorção da piridina, tem-se o rompimento das interações py-solvente, ΔH_3 , e uma variação de entalpia igual a ΔH_4 , na interação desta com o centro ácido na argila. Como observou-se para a variação de entalpia com a cobertura superficial valores pequenos, da ordem de 5 kJ mol⁻¹, é de se supor que os valores para $\Delta H_1 \approx \Delta H_3$ e $\Delta H_2 \approx \Delta H_4$, o que resultaria em um $\Delta_{ads}H \approx 0$.

3.9) Método das tangentes.

Uma outra maneira de se visualizar a interação da base com a argila é determinando-se a entalpia de interação destes numa situação em que $[B] \longrightarrow 0$. Neste caso, considerando-se uma distribuição estatística e suficientemente lábil, os valores de ΔH obtidos seriam entre a base e o centro mais ácido da argila.

Pode-se obter, por via gráfica, o valor de ΔH para uma reação nestas condições, ou seja:

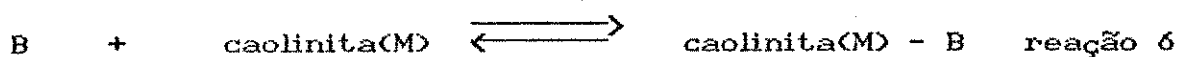


a partir da curva de titulação ($\Sigma H, n_b$) quando utilizamos o "método das tangentes" ⁽⁵⁸⁾. Este método requer que a constante de equilíbrio para a reação, $K_{eq} = [AB] / ([A][B])$, seja infinitamente

grande, $K_{eq} \longrightarrow \infty$, o que se pode considerar quando $[B] \longrightarrow 0$, ou seja, no início da titulação. Sendo assim, a quantidade de AB formada será praticamente igual a quantidade de B adicionada e o valor de AB para a reação pode ser obtido a partir da equação 13:

$$\Delta H = (Q_{obs} / n_{ab}) = (Q_{obs} / n_b) \quad \text{equação 13}$$

Considerando que o processo de adsorção, aqui estudado, possa ser representado pela reação:



e levando-se em conta os valores de K obtidos a partir da equação 12, sumarizados nas Tab. 3.5 e 3.6, item 3.4, considerar-se-á aqui que se possa aplicar a equação 13 à titulação calorimétrica.

Na titulação calorimétrica fez-se adições sucessivas de 4 a 12 μl de uma solução $\sim 0,5$ M sobre uma mistura de $\sim 0,3$ gramas de caolinita(M) em 3,0 ml de hexano, sob agitação contínua. Na FIG. 3 está representado o diagrama de n em função de X, e pode-se observar que para pequenas quantidades adicionadas do soluto, a quantidade adsorvida cresce acentuadamente até que se atinja um máximo de adsorção. Portanto, quando se adiciona uma pequena quantidade de B tem-se um grande excesso de caolinita(M) e, praticamente, toda a base é adsorvida sobre a superfície.

Ao conjunto de pares de dados experimentais, $(\Sigma H, n_b)$,

ajustou-se um polinômio de grau n , no caso $n = 2$, derivou-se a equação encontrada e para valores de nb tendendo a zero, $nb \rightarrow 0$, encontrou-se a entalpia correspondente a adição de uma quantidade infinitesimal de substância. Os coeficientes de correlação obtidos no ajuste da curva foram sempre maiores que 0,99.

Na curva de titulação da FIG. 23, a tangente a curva em $X \rightarrow 0$ é : $(dQ / dnb) = \Delta H$ e para a equação encontrada $\Sigma Q = C + Bnb + Anb^2$ os valores obtidos para ΔH são aqueles sumarizados na Tab. 3.10.

Tab 3.10: Valores de ΔH obtidos pelo "método das tangentes" para caolinita(M) titulada com dma e piridina.

caolinita(M)	$-\Delta H / \text{kJ mol}^{-1}$			
	dma		piridina	
	série A	série B	série A	série B
H ⁺	34,00	19,29	10,10	17,87
Cu ²⁺	44,22	15,81	5,16	12,51
Zn ²⁺	22,27	24,63	10,78	20,42
Ca ²⁺	22,41	29,75	17,18	21,51
Fe ³⁺	19,79	22,40	21,95	20,24
Al ³⁺	20,91	18,99	24,78	18,46

3.10) Análise final dos resultados

Biscan e Pravidic ^(28,49,59/61) determinaram uma série de dados calorimétricos na adsorção de moléculas orgânicas sobre superfície de vidro, em n-hexano. Utilizando a mesma metodologia empregada

neste trabalho, determinaram a entalpia molar para formação da monocamada na adsorção de uma série de alcóois sobre superfície de vidro de diâmetro de poro controlado. Os valores para $H_m / \text{kJ mol}^{-1}$ por eles obtidos foram: etanol, 41,9; propanol, 31,5; butanol, 30,5 e pentanol, 31,4. Para moléculas com diferentes grupos funcionais obtiveram os seguintes valores para $H_m / \text{kJ mol}^{-1}$: n-butilamina, 80,9; n-butanol, 31,4; t-butanol, 26,9; n-nitropropano, 22,8, en-butiraldeído, 17,1. Utilizando o n-butanol como sonda, investigaram as superfícies de vidro original, hidroxiladas e hidratadas, e superfícies modificadas térmicamente ou siliconizadas. Obtiveram os seguintes valores para $H_m / \text{kJ mol}^{-1}$: original, 31,5, térmicamente tratadas, (T = 450 °C), 23,0, (T = 650 °C), 23,7, e para superfícies siliconizadas, 15,8.

Dos resultados apresentados neste trabalho observa-se que para a interação dma - caolinita(M), Tab. 3.5 item 3.3, os valores para entalpia molar para formação da monocamada estão na mesma ordem de grandeza que os valores acima. Observa-se também que para o tratamento térmico as entalpias molares seguem uma mesma tendência, diminuem com a desidratação superficial. No entanto os valores de entalpia molar para a piridina sofrem uma discrepância quando comparados com os valores anteriores, Tab. 3.6 item 3.3.

Martinez-Cardona^(17,62) utilizou a calorimetria para determinar a força ácida de catalisadores óxidos suportados sobre sílica na adsorção de piridina a 473 K. A partir da interpretação de curvas de entalpia diferencial em função da fração coberta da superfície

analisou a distribuição de força ácida de amostras dos óxidos suportados. Os dados experimentais de entalpia integral foram ajustados segundo um modelo de Langmuir para três sítios, isto é, no modelo descreve-se a entalpia diferencial de adsorção em função da quantidade adsorvida sobre uma superfície com sítios discretos. Uma vez que não se restringe o sistema a uma entropia constante, permite-se diferenças em mobilidade entre moléculas adsorvidas sobre diferentes tipos de sítios. As curvas obtidas apresentaram três patamares que foram interpretados como sendo devido a sítios ácidos de Lewis mais fortes, aquele com maior entalpia, sítios ácidos de Lewis, mais fracos, e sítios ácidos de Brönsted, aquele com entalpia intermediária, e, o patamar final, de menor entalpia, como sendo devido a ligação de hidrogênio da piridina com a superfície da sílica. Os valores obtidos para entalpia molar diferencial inicial são da ordem de $208,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ para sílica dopada com Fe^{3+} e de $235,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ para sílica dopada com Zn^{2+} .

No presente trabalho os valores para entalpia molar na formação da monocamada, utilizando a piridina, são bastante diferentes, em ordem de grandeza, daqueles obtidos por Martinez-Cardona. As curvas de entalpia diferencial em função da fração coberta da superfície, FIG. 15, não apresentam evidências para uma diferenciação de acidez superficial, o que foi observado por espectroscopia na região do infravermelho. Portanto, a escolha de um solvente inerte, tal qual hexano, não nos leva a resultados concordantes com aqueles resultados obtidos na fase gasosa. A maior dificuldade está na

transição do excesso de adsorção para a isoterma total, isto envolve a seleção de um modelo da camada de adsorção, isto é, a determinação de n_m .

Uma alternativa foi utilizar o método das tangentes, item 3.10, e determinar os sítios mais ácidos sobre a superfície. Porém, comparando os resultados na Tab.3.7 com aqueles na Tab. 3.10, podemos observar que os valores de entalpia molar para formação da monocamada são sempre maiores que os valores obtidos pelo método proposto. Como o valor de H_m é um valor médio, obtido a partir da linearização da curva de adsorção, a aproximação feita no método das tangentes leva a resultados não concordantes com os anteriores.

Do que foi visto, na interação dma - caolinita(M) os resultados obtidos foram justificados como sendo devido a uma interação tipo Brønsted, ligação de hidrogênio. Estes, quando comparados com resultados apresentados na literatura, estão dentro de uma faixa de valores esperados. O problema surge na interação piridina - caolinita(M). A tentativa de explicar os resultados obtidos a partir de comparações com dados para adsorção na fase gasosa não é satisfatória. Explica-se os valores obtidos considerando uma reação de complexação pela piridina com o cátion trocável, com o conseqüente deslocamento da molécula de água. Observou-se que com a desidratação ocorre uma modificação sensível nos resultados obtidos: tanto para entalpia molar, como para as curvas de entalpia diferencial quanto para aqueles resultados obtidos pelo método das tangentes. Portanto, a hidratação superficial é o fator predominante

na interação caolinita(M) - base de Lewis. A relação entre o estado de hidratação e a natureza do cátion trocável foi bem determinada para o sistema caolinita(M) - dma.

Cumprе ainda comentar dois pontos: as impurezas de quartzo presentes e a viabilidade no uso da titulação calorimétrica para este estudo. No primeiro caso, a nosso ver, as impurezas não devem ter alterado nossas considerações iniciais e finais no que se refere às interações, pois o quartzo é muito mais "inerte" que a argila. Eventuais interações com grupos silanois na superfície do quartzo foram então englobadas com as da argila.

Quanto ao método das titulações calorimétricas, cremos que o mesmo seja viável para este tipo de estudo, necessitando porém de melhoramentos técnicos, como agitação, etc, para otimizar seu desempenho.

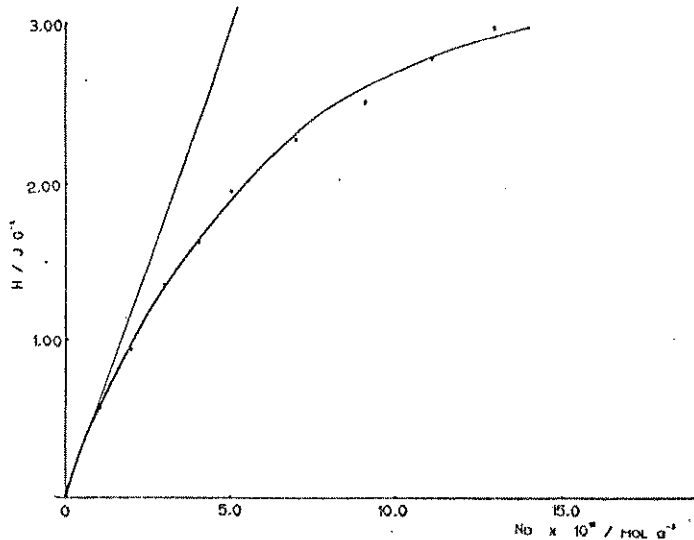


FIG. 23) Entalpia liberada para adsorção de dma sobre argila(Cu) de hexano

3.11 > Conclusão

Em razão de não haver uma aplicação do método na determinação de entalpia de interação de moléculas orgânicas com argilas na literatura procurou-se aqui fazer comparações com determinações similares. Julgou-se a eficiência do método comparando resultados ora com adsorção em solução, no caso dma, ora com adsorção na fase gasosa, no caso piridina.

Os resultados obtidos para a interação dma - argila(M) estão perfeitamente dentro da faixa de variação para entalpias medidas na adsorção com formação da ligação de hidrogênio. Os resultados para piridina são bastante diferentes daqueles obtidos na fase gasosa.

Em vista dos resultados é possível concluir que o método permite a determinação das entalpias, desde que se possa utilizar modelos de adsorção mais elaborados e, obviamente, se faça melhoramentos técnicos, tal como agitação, no procedimento para as titulações calorimétricas.

4) Bibliografia

- 1 Tarazevich, Yu. I.; Mendeleev Chem. J. (1989) 34, 89.
- 2 Grim, R. E.; "Clay Mineralogy", 2nd ed., McGraw Hill, N. York (1968).
- 3 Bonneau, M.; Sanchier, B.; "Constituents and Properties of Soils", Academic Press, London (1982).
- 4 Greenland, D. J.; Hayes, M. H. B. (eds); "The Chemistry of Soil Constituents", J Williy, Clichester, N. York, (1978).
- 5 Muniz, A. C.; "Elementos de Pedologia", Ed. Polígono, S. Paulo, (1972).
- 6 Sousa Santos, P.; "Tecnologia de Argilas, vol. 1, Ed. Blücher Ltda, S. Paulo (1975).
- 7 Van Ophen, H.; "An introduction to clay colloid chemistry", 2nd ed., John Wiley, N.York (1977).
- 8 Lazlo, P.; Science (1987)235, 1473.
- 9 Helsen, J. A.; J. Chem. Educ., (1982)59, 1063.
- 10 Morrison, S. R.; "The Chemical Physics of Surfaces", Plenum Press, N. York (1977).
- 11 Benesi, H.A.; J. Am. Chem. Soc., (1956)75, 5490.
- 12 Hammett, L. P.; Dryrup, A. J.; J. Am. Chem. Soc., (1932)54, 2721.
- 13 Kuznetsov, B. V.; Simanovich, E. A.; Russian J. of Physical Chem., (1989)63, 1423.
- 14 Fubini, R.; Thermochemica Acta, (1989)135, 19.

- 15 Khvoshchev, S. S.; Zeverev, A. V.; *Thermochimica Acta*, (1990)164, 315.
- 16 Henchel, M.; Bräuer, P.; Mossow, U.; *Chemica Scripta*, (1989)29, 353.
- 17 Cardona-Martinez, N.; Dumesic, J. A.; *J. of Catalysis*, (1990)125, 427.
- 18 Masuda, T.; Taniguchi, H.; Tsutsumi, K.; Takahashi, H.; *Bull. of the Chem. Soc. Japan*, (1978)51, 1965.
- 19 Drago, R. S.; Matwioff, N. A.; "Acid and Bases", D. C. Heath, Lexington(Mas.)(1968).
- 20 Rouquerol, J.; *Thermochim. Acta*, (1986)96, 377
- 21 Everett, D. H.; *Trans. Faraday Soc. Lond. A*, (1964)60, 1803
- 22 Groszek, A. J.; *Proc. Roy. Soc. Lon. A*, (1970)314, 473
- 23 Rouquerol, J.; *Pure Appl. Chem.*, (1985)57, 69
- 24 Killmann, E.; Korn, M.; Bergman, M.; in "Adsorption from solution", R.H. Otewill, C.H. Rochester, A. L. Smith (ed.), Academic Press, (1983), p. 259.
- 25 Cohen-stuart, M. A.; Fleer, G. J.; Bijterbosh, B. J.; *J. Coll. Inter. Sc.*, (1982)90, 321.
- 26 Rouquerol, J. e Partyka S., *J Chem. Tech. Biotech.*, 31, 584(1981)
- 27 Eatough, D.J.; Christensem, J. J.; Izatt, R. M.; "Experiments in Thermometric Titrimetry an Titration Calorimetry", Brigham Young University Press, Utah, (1974).
- 28 Jednacak-Biscan, J.; Pravdic, V.; *Termochim. Acta*, (1982)53,

- 29 Gasparotti, F.; *Spectrochimica Acta*, (1952)5, 170
- 30 Weast, R. C.; "Handbook of Chemistry and Physics", 53rd ed.,
The Chemical Rubber Co., Cleveland (1972-1973)
- 31 Shmulbach, C. D.; Drago, B. S.; *J. Am. Chem. Soc.*, (1960)82,
4484
- 32 Gopal, R.; Rizvi, S. A.; *J. Indian Chem. Soc.*, (1968)45, 13
- 33 Jerchel, D.; *Angew. Chem.*, (1956)68, 61
- 34 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, IQ-Unicamp (1985)
- 35 Bittell, J. E.; Milher, R. J.; *J. Environ. Quality*,
(1974)3, 250
- 36 Vieira Nunes, N.; *Boletim Técnico da Petrobrás*, (1974)17(4),
353
- 37 Chiu, Y. C.; Huang, L. N.; *Coll. and Surfaces*, (1990)46, 327
- 38 Speak, D. L.; "Soil Physical Chemistry", C.R.C. Press, 2nd ed.,
(1986), p. 16.
- 39 Abjelouahad, C.; Alt-Amar, H.; Obretenov, T. C.; Gaid, A.;
Analusys, (1988)5, 292.
- 40 Pefferkorn, E.; Nabzar, L.; Carroy, A.; *J. of Coll.
Inter. Sc.*, (1985)1, 94
- 41 Drzal, L. T.; Fort, jr T. J.; *J. Coll. Inter. Sc.*, (1983)93, 126
- 42 Unger, K. K.; Reichert, H.; *Analytical Chemistry*, (1991)10
- 43 Adamson, A. W.; "Physical Chem. of Surface", 2nd ed.,

- Interscience, N. York (1967), 399
- 44 Conley, R. F.; Althoff, A. C.; J. of Coll. and Inter. Sc., (1971)37, 186
- 45 Huheey, J. F.; "Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reativity", Harper and Row, N. York, (1975), 74
- 46 Mortland, M. M.; Raman, K. V.; Clays and Clay Miner., (1968)16, 393
- 47 Pickett, C. A.; J. Geophys. Res., (1939)64, 1579
- 48 Helsen, J. A.; Clays and Clay Miner., (1975)23, 234
- 49 Jednacak-Biscan, J.; Pravdic, V.; J. of Coll. and Inter. Sc., (1982)1, 44
- 50 Swartzen-Allen, S. L.; Matijevic, E.; Chemical Reviews, (1973)3, 385
- 51 Ladoux, R. L.; White, J. L.; J. of Coll. and Inter. Sc., (1986)21, 127
- 52 Dowby, R. H.; Mortland, M. M.; Soil Sc., (1968)105, 36
- 53 Dowby, R. H.; Mortland, M. M.; Clays Clay Miner., (1967)15, 259
- 54 Parry, E. P.; J. Catalysis, (1963)2, 371
- 55 Russel, J. D.; Trans. Faraday Soc.; (1965)61, 2284
- 56 Yariv, S.; Termochim. Acta, (1985)88, 49
- 57 Pinavia, T.; Science, (1983)220(4595), 365
- 58 Jordan, J.; "Treatise on Analytical Chemistry", Part. 1, Interscience, N. York, cap. 86, ()
- 59 Jednacak-Biscan, J.; Pravdic, V.; J. of Coll. and Inter. Sc.,

(1980)2, 322

60 Jednacak-Biscan, J.; Pravdic, V.; J. of Coll. and Inter. Sc.,
(1987)2, 345

61 Jednacak-Biscan, J.; Cukman, D.; Coll. and Surfaces, (1989)4r,

62 Cardona- Martinez, N.; Dumesic, J. A.; J. of Catalysis,
(1991)127, 706

Apêndice A

Tabelas para os sistemas argila-M - dma

Tab.A-1) valores de n (mol g^{-1}) e de X para argila monoiônica em H^+

série A		série B	
$n \times 10^4$	$X \times 10^4$	$n \times 10^4$	$X \times 10^4$
0,160	0,000	0,457	0,461
0,613	0,396	0,606	0,995
0,835	0,841	0,764	1,650
1,037	1,447	0,897	2,480
1,197	2,230	1,055	3,421
1,381	3,157	1,176	4,589
1,549	4,265	1,297	5,873
1,731	5,484	1,400	7,303

Tab.A-2) valores de n (mol g^{-1}) e de X para argila monoiônica em Ca^{2+}

série A		série B	
$n \times 10^4$	$X \times 10^4$	$n \times 10^4$	$X \times 10^4$
0,162	0,000	0,146	0,000
0,407	0,094	0,396	0,034
0,729	0,262	0,681	0,181
1,052	0,601	0,970	0,469
1,355	1,126	1,237	0,907
1,581	1,912	1,468	1,510
1,786	2,924	1,655	2,453
1,952	4,166	1,847	3,687
2,155	5,488	2,032	5,159

Tab.A-3) valores de n (mol g^{-1}) e de X para argila monoiônica em Cu^{2+}

série A		série B	
$n \times 10^4$	$X \times 10^4$	$n \times 10^4$	$X \times 10^4$
0,172	0,000	0,364	0,263
0,398	0,168	0,530	0,636
0,756	1,211	0,670	1,078
0,904	2,010	0,774	1,726
0,986	3,037	0,869	2,468
1,109	4,245	1,037	4,467
1,218	5,682	1,171	5,625
		1,171	5,625

Tab.A-4) valores de n (mol g^{-1}) e de X para argila monoiónica em Al^{3+}

série A		série B	
$n \times 10^4$	$X \times 10^4$	$n \times 10^4$	$X \times 10^4$
0,166	0,000	0,420	0,073
0,384	0,141	0,679	0,327
0,557	0,540	0,924	0,762
0,692	1,158	1,128	1,385
0,813	1,933	1,320	2,420
0,912	2,859	1,495	3,786
0,994	4,167	1,685	5,399
1,078	5,764		

Tab.A-5) valores de n (mol g^{-1}) e de X para argila monoiónica em Fe^{3+}

série A		série B	
$n \times 10^4$	$X \times 10^4$	$n \times 10^4$	$X \times 10^4$
0,205	0,000	0,457	0,461
0,421	0,216	0,606	0,995
0,638	0,631	0,764	1,650
0,825	1,253	0,897	2,480
1,012	2,017	1,055	3,421
1,148	2,970	1,176	4,589
1,268	4,049	1,297	5,873
1,389	5,212	1,400	7,303

Tabelas para os sistemas argila(M) - piridina

Tab.A-6) valores de n (mol g^{-1}) e X para argila monoiónica em H^+

série A		série B	
$n \times 10^4$	$X \times 10^4$	$n \times 10^4$	$X \times 10^4$
0,496	0,161	0,097	0,018
0,699	0,479	0,204	0,185
0,653	0,937	0,315	0,498
0,705	1,524	0,423	0,951
0,770	2,234	0,530	1,526
0,847	3,059	0,628	2,228
0,911	3,980	0,713	3,049
1,035	5,015	0,802	3,952
1,160	6,134	0,895	4,230

Tab.A-7) valores de n (mol g⁻¹) e X para argila monoiónica em Ca²⁺

série A		série B	
n x 10 ⁴	X x 10 ⁴	n x 10 ⁴	X x 10 ⁴
0,112	0,085	0,092	0,053
0,215	0,442	0,210	0,259
0,317	1,013	0,334	0,620
0,414	1,781	0,457	1,141
0,484	2,758	0,579	1,807
0,562	3,877	0,690	2,618
0,624	5,157	0,792	3,560
0,643	6,619	0,876	4,634
0,707	8,134	0,958	5,805

Tab.A-8) valores de n (mol g⁻¹) e X para argila monoiónica em Cu²⁺

série A		série B	
n x 10 ⁴	X x 10 ⁴	n x 10 ⁴	X x 10 ⁴
0,084	0,056	0,110	0,016
0,194	0,243	0,263	0,132
0,323	0,557	0,425	0,384
0,455	1,010	0,588	0,768
0,581	1,600	0,751	1,373
0,707	2,306	0,909	1,895
0,847	3,092	1,056	2,631
0,964	4,012	1,193	3,472
1,071	5,033	1,324	4,400

Tab.A-9) valores de n (mol g^{-1}) e X para argila monoiónica em Zn^{2+}

série A		série B	
$n \times 10^4$	$X \times 10^4$	$n \times 10^4$	$X \times 10^4$
0,116	0,018	0,111	0,020
0,319	0,076	0,265	0,137
0,567	0,215	0,439	0,369
0,829	0,464	0,619	0,722
1,096	0,819	0,798	1,192
1,363	1,281	0,973	1,772
1,609	1,866	1,135	2,464
1,851	2,540	1,292	3,249
2,077	3,312	1,437	4,126

Tab.A-10) valores de n (mol g^{-1}) e X para argila monoiónica em Al^{3+}

série A		série B	
$n \times 10^4$	$X \times 10^4$	$n \times 10^4$	$X \times 10^4$
0,031	0,104	0,038	0,095
0,073	0,334	0,088	0,306
0,121	0,682	0,159	0,609
0,168	1,150	0,237	1,012
0,219	1,715	0,325	1,496
0,268	2,380	0,401	2,086
0,310	3,136	0,470	2,767
0,352	3,975	0,536	3,521
0,385	4,900	0,604	4,338

Tab.A-11) valores de n ($\text{mol } \text{g}^{-1}$) e X para argila monoiónica em Fe^{3+}

série A		série B	
$n \times 10^4$	$X \times 10^4$	$n \times 10^4$	$X \times 10^4$
0,085	0,042	0,086	0,070
0,203	0,196	0,195	0,280
0,338	0,474	0,312	0,631
0,477	0,883	0,427	1,123
0,611	1,426	0,537	1,745
0,762	2,049	0,644	2,483
0,896	2,804	0,746	3,327
1,021	3,663	0,841	4,273
1,145	4,607	0,931	5,306

Apêndice B

Tabelas para os sistemas argila(M) - dma

Tab.B.1) valores de $-\Delta H(\text{J mol}^{-1})$ e X para argila mono iônica em H^+

série A		série B	
H	X x 10 ³	H	X x 10 ³
0,497	0,007	0,263	0,012
1,102	0,028	0,477	0,037
1,714	0,080	0,805	0,093
1,978	0,158	1,027	0,191
2,198	0,270	1,227	0,345
2,362	0,429	1,424	0,621
2,493	0,650	1,576	1,181

Tab.B.2) valores de $-\Delta H$ (j mol⁻¹) e X para argila monoiônica em Ca²⁺

série A		série B	
H	X x 10 ³	H	X x 10 ³
0,361	0,004	0,370	0,004
0,618	0,011	0,733	0,011
0,879	0,023	1,213	0,024
1,091	0,040	1,504	0,044
1,425	0,069	1,682	0,715
1,831	0,121	1,817	0,108
2,122	0,213	1,916	0,154
2,408	0,373		
2,698	0,727		

Tab.B.3) valores de $-\Delta H$ (j mol⁻¹) e X para argila monoiônica em Cu²⁺

série A		série B	
H	X x 10 ³	H	X x 10 ³
0,533	0,008	0,325	0,010
0,925	0,037	0,517	0,023
1,286	0,095	0,817	0,057
1,623	0,196	0,953	0,113
1,873	0,356	1,068	0,267
2,253	0,671	1,172	0,444
2,532	1,014	1,253	0,788
2,783	1,636		
2,996	2,579		

Tab.B.4) valores de $-\Delta H(\text{j mol}^{-1})$ e X para argila monoiônica em Al^{3+}

série A		série B	
H	X x 10 ³	H	X x 10 ³
0,446	0,009	0,241	0,004
0,796	0,031	0,703	0,019
1,023	0,075	1,061	0,049
1,219	0,159	1,398	0,100
1,400	0,321	1,840	0,206
1,547	0,627	2,215	0,432
1,681	1,148	2,536	0,902

Tab.B.5) valores de $-\Delta H(\text{j mol}^{-1})$ e X para argila monoiônica em Fe^{3+}

série A		série B	
H	X x 10 ³	H	X x 10 ³
0,318	0,008	0,263	0,012
0,613	0,026	0,477	0,037
1,052	0,068	0,805	0,093
1,382	0,148	1,027	0,191
1,625	0,287	1,227	0,345
1,881	0,587	1,424	0,621
2,127	1,175	1,576	1,181
2,352	2,141		

Tabelas para os sistemas argila(M) - piridina

Tab.B.6) valores de $-\Delta H(\text{J mol}^{-1})$ e X para argila monoiónica em H^+

série A		série B	
H	X x 10 ³	H	X x 10 ³
0,041	0,026	0,160	0,006
0,193	0,108	0,267	0,018
0,363	0,290	0,464	0,047
0,561	0,634	0,571	0,096
0,758	1,232	0,682	0,191
0,973	2,192	0,759	0,362
1,102	3,160	0,848	0,703

Tab.B.7) valores de $-\Delta H(\text{J mol}^{-1})$ e X para argila monoiónica em Ca^{2+}

série A		série B	
H	X x 10 ³	H	X x 10 ³
0,331	0,019	0,221	0,008
0,423	0,045	0,481	0,034
0,587	0,080	0,481	0,034
0,885	0,183	0,612	0,084
1,039	0,406	0,692	0,162
1,156	0,822	0,761	0,278
1,295	1,631	0,817	0,435
1,394	2,893	0,858	0,660

Tab.B.8)valores de $-\Delta H(\text{J mol}^{-1})$ e X para argila monoiônica em Cu^{2+}

série A		série B	
H	X x 10 ³	H	X x 10 ³
0,023	0,006	0,117	0,004
0,071	0,028	0,171	0,011
0,181	0,076	0,302	0,027
0,285	0,178	0,369	0,053
0,439	0,388	0,453	0,098
0,710	0,933	0,508	0,171
0,886	1,999	0,547	0,283

Tab.B.9)valores de $-\Delta H(\text{J mol}^{-1})$ e X para argila monoiônica em Zn^{2+}

série A		série B	
H	X x 10 ³	H	X x 10 ³
0,186	0,004	0,262	0,007
0,293	0,012	0,532	0,023
0,379	0,024	0,713	0,049
0,526	0,047	0,843	0,087
0,700	0,084	0,951	0,139
0,794	0,139	1,123	0,231
0,922	0,237	1,295	0,387

Tab.B.10)valores de $-\Delta H(\text{j mol}^{-1})$ e X para argila monoiônica em Cu^{2+}

série A		série B	
H	X x 10 ³	H	X x 10 ³
0,151	0,021	0,151	0,017
0,273	0,067	0,271	0,053
0,382	0,140	0,375	0,109
0,478	0,245	0,463	0,187
0,561	0,386	0,535	0,290
0,630	0,568	0,589	0,449
0,702	0,796	0,642	0,646

Tab.B.11)valores de $-\Delta H(\text{j mol}^{-1})$ e X para argila monoiônica em Fe^{2+}

série A		série B	
H	X x 10 ³	H	X x 10 ³
0,155	0,007	0,166	0,008
0,469	0,029	0,258	0,025
0,654	0,070	0,463	0,062
0,802	0,132	0,577	0,123
0,911	0,224	0,651	0,216
1,010	0,351	0,713	0,370
1,103	0,524	0,765	0,611

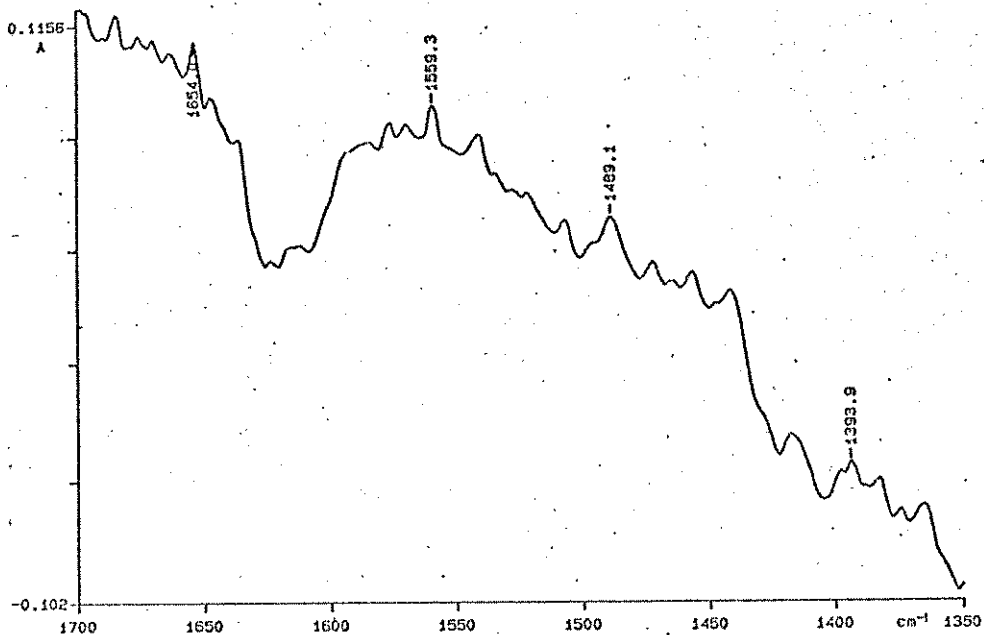


FIG C.1 Espectro IV de py adsorvida sobre argila(Al) - série A

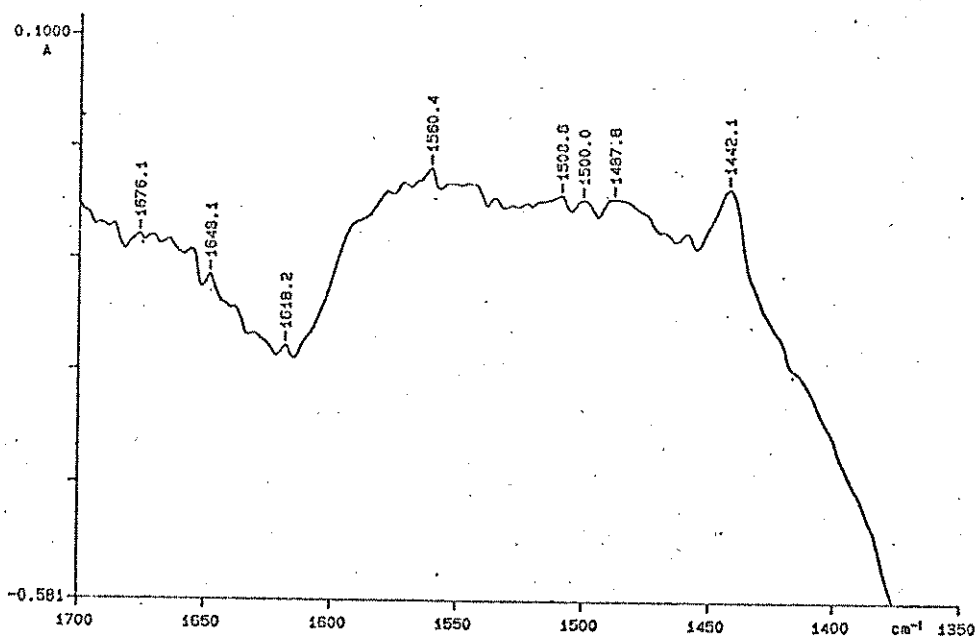


FIG. C.2) Espectro IV de py adsorvida sobre argila(Fe) - série A

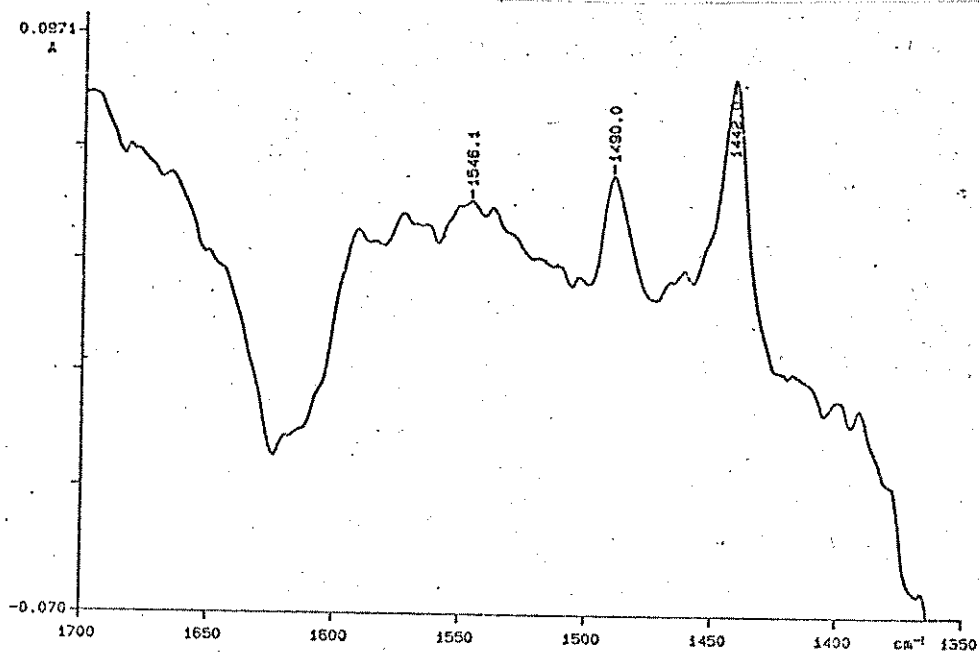


FIG. C.3) Espectro IV de py adsorvida sobre argila(Al) - série B

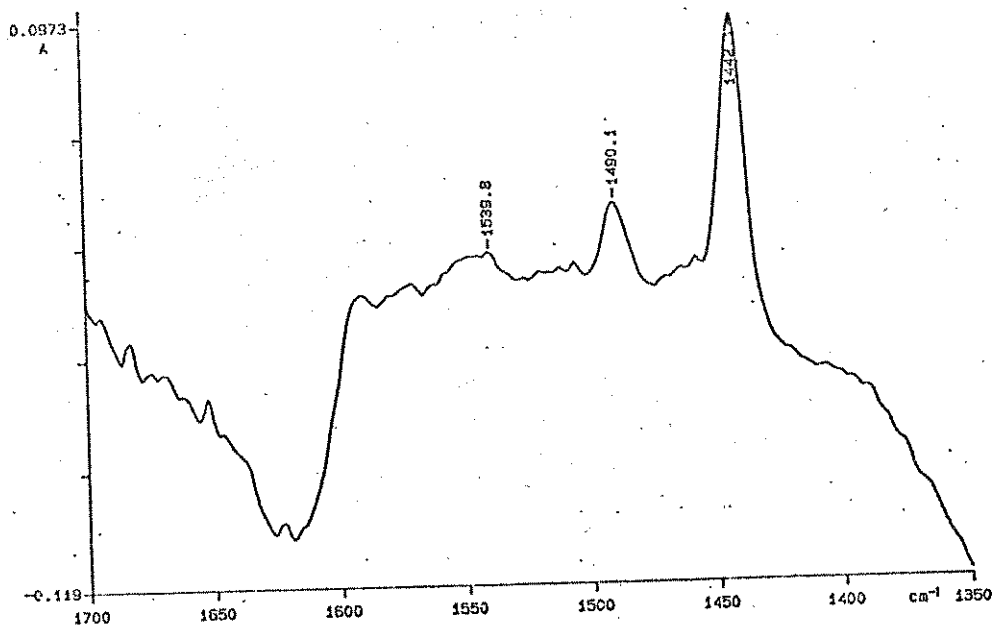


FIG. C.4) Espectro IV de py adsorvida sobre argila(Fe) - série B

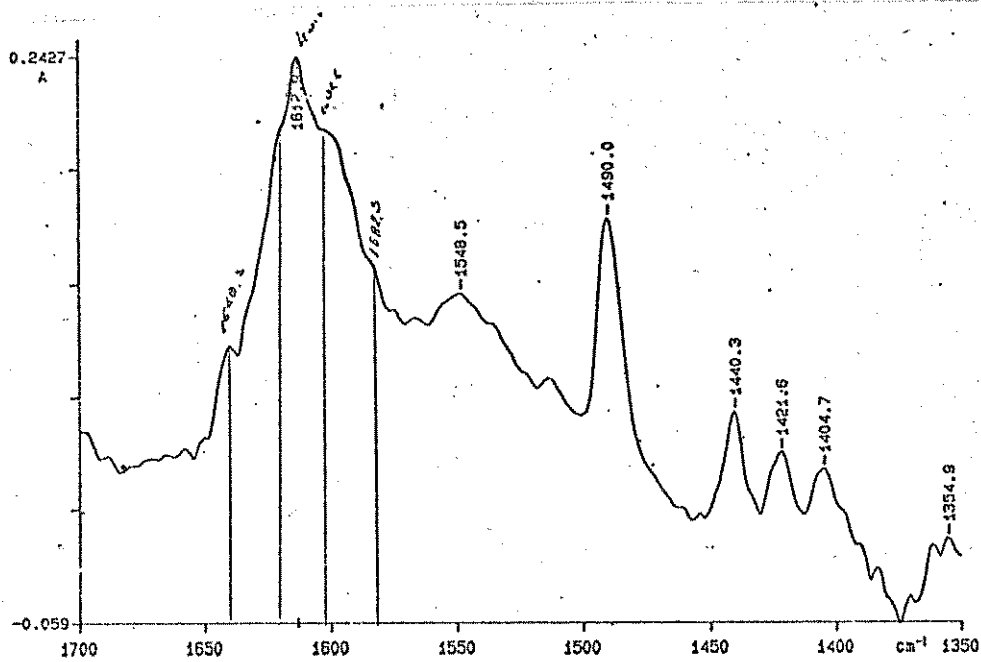


FIG. C.5) Espectro IV de py adsorvida sobre argila(H) -série A

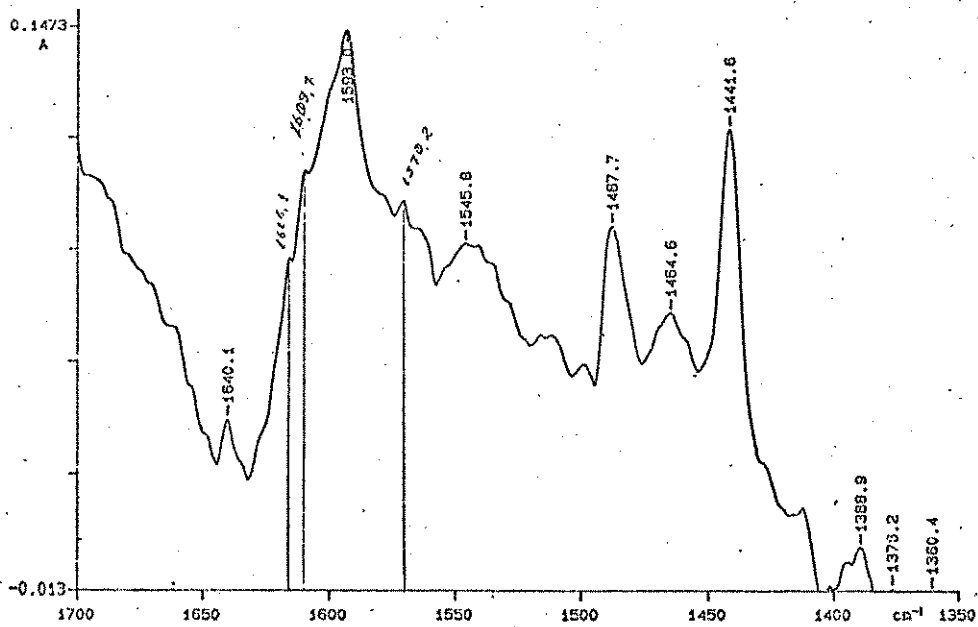


FIG. C.6) Espectro IV de py adsorvida sobre argila(Ca) - série A

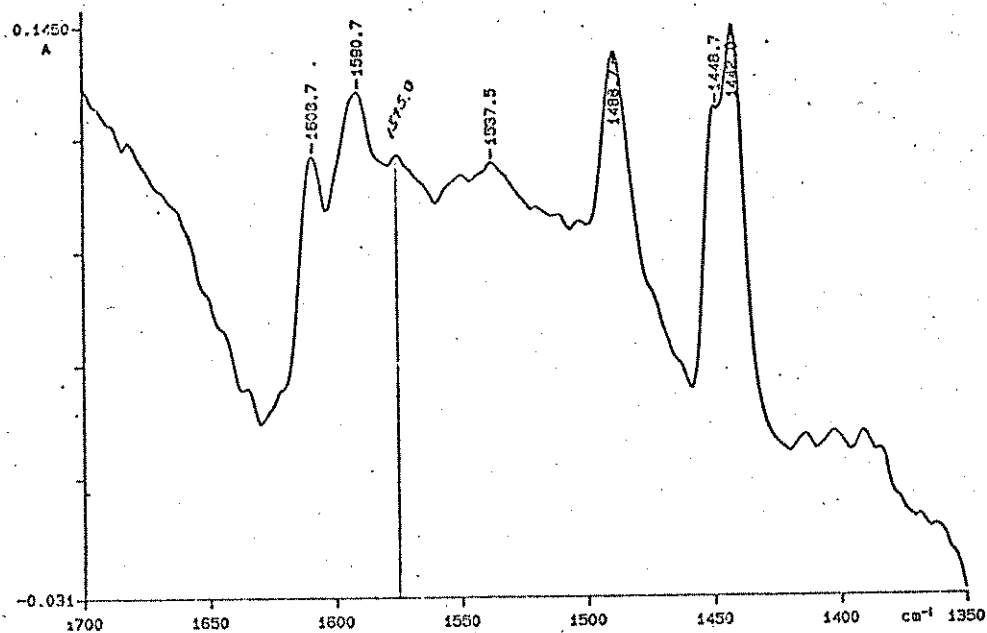


FIG. C.7) Espectro IV de py adsorvida sobre argila(Zn) - série A

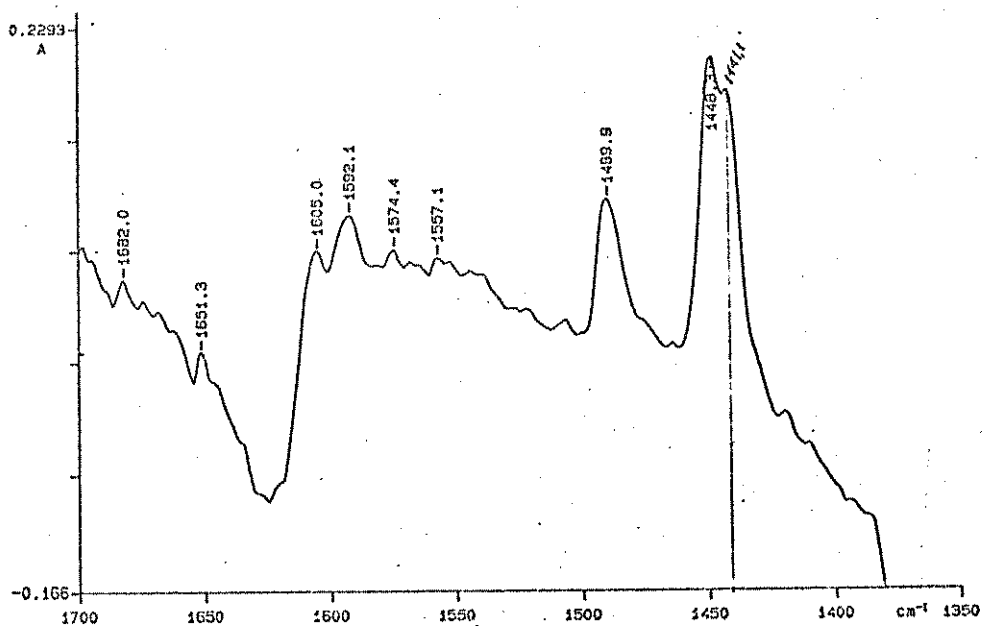


FIG. C.8) Espectro IV de py adsorvida sobre argila(Cu) - série A

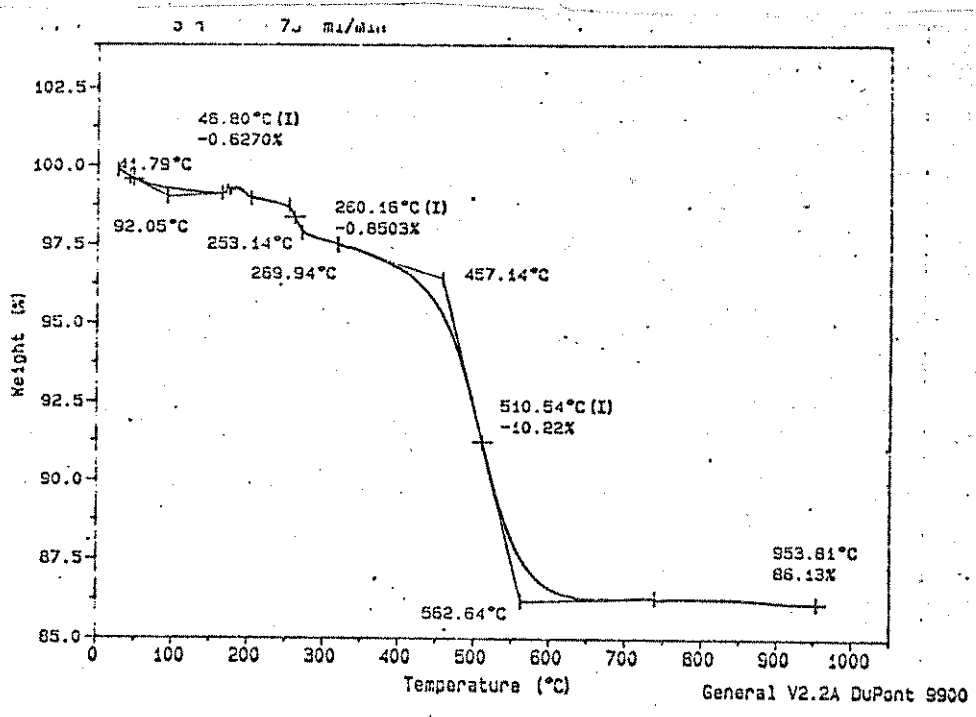


FIG. C.5) Termograma (TGA) para argila(Zn) -série A

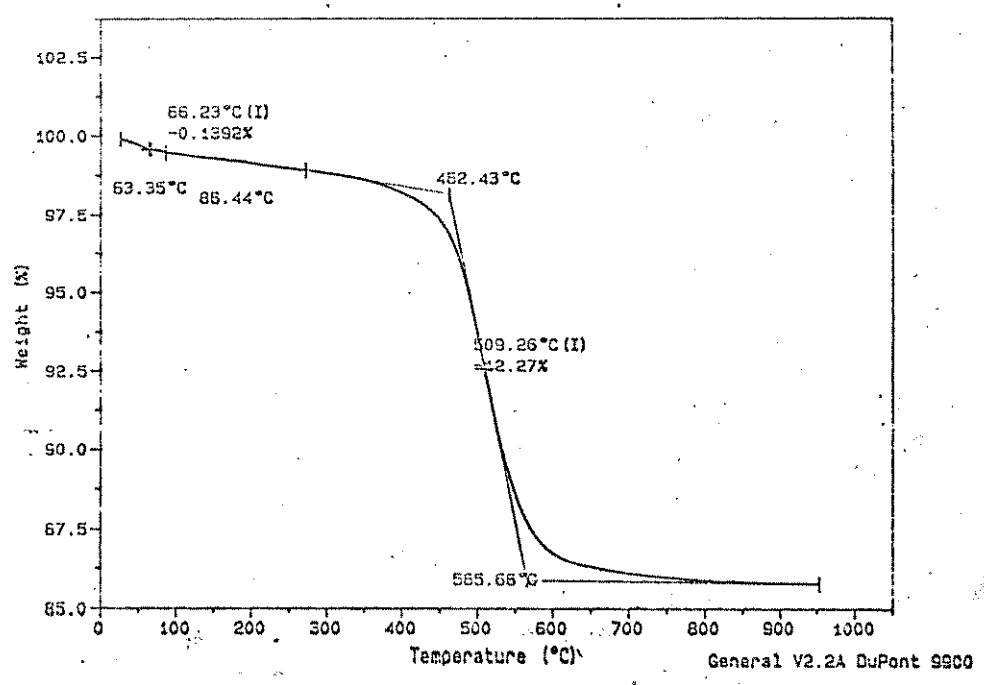


FIG. C.6) Termograma (TGA) para argila(Zn) - série B

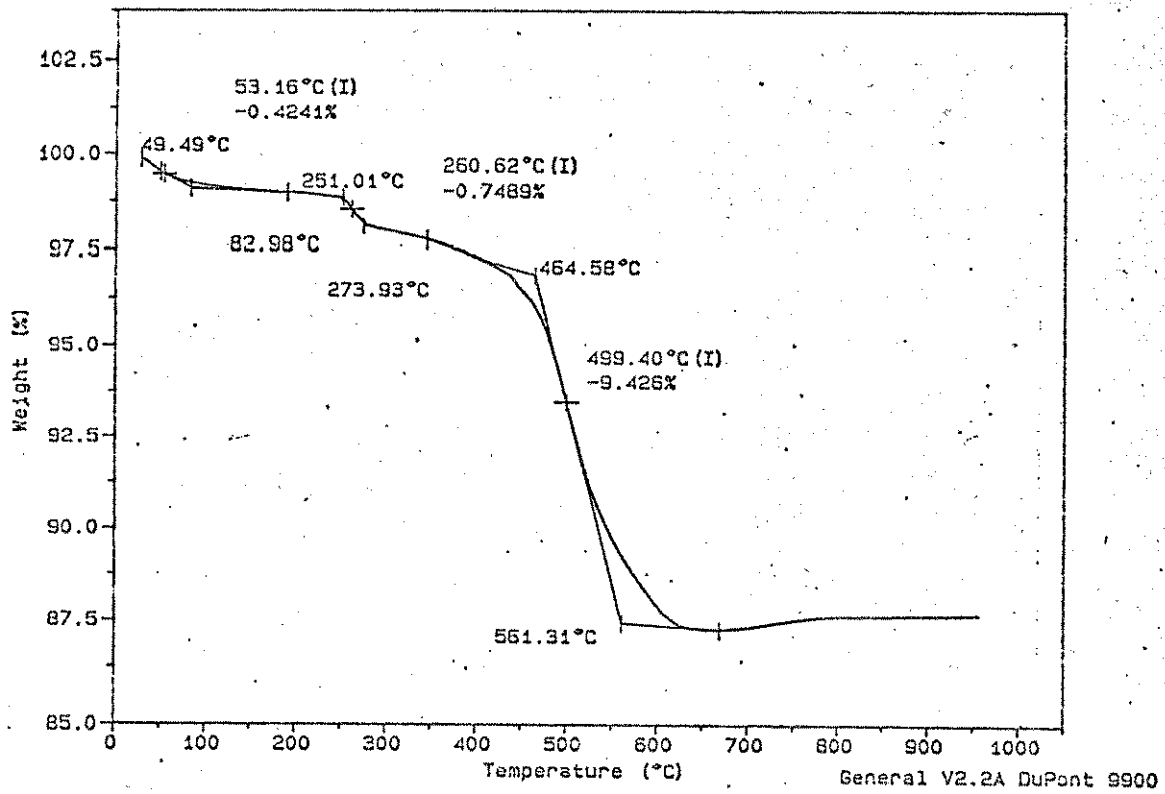


FIG. C.5) Termograma (TGA) para argila(Ca) -série A

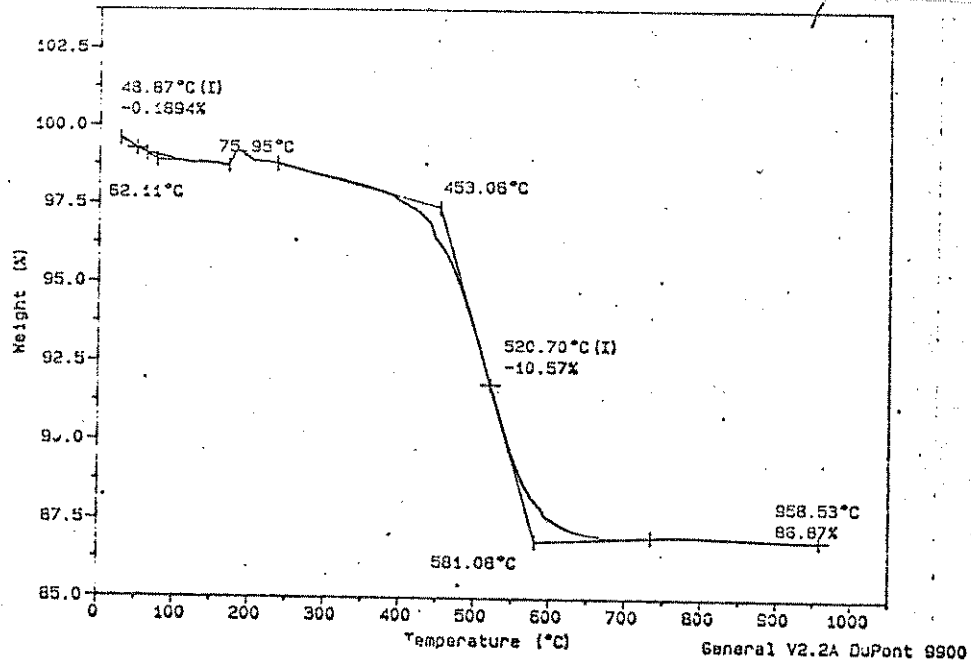


FIG. C.6) Termograma (TGA) para argila(Ca) - série B

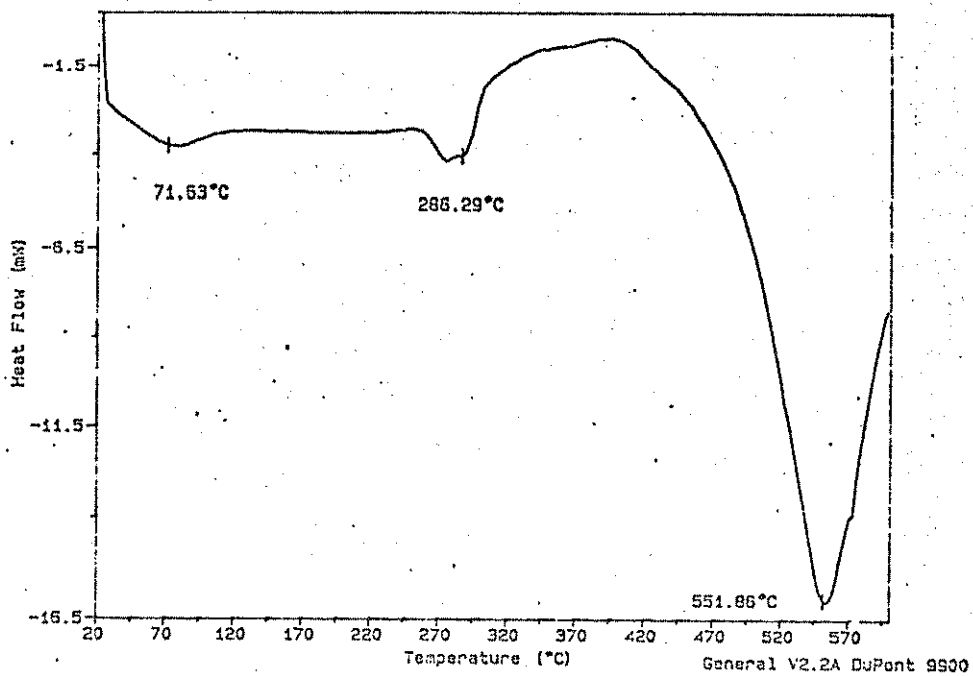


FIG. C.5) Termograma (DSC) para argila(Ca) -série A

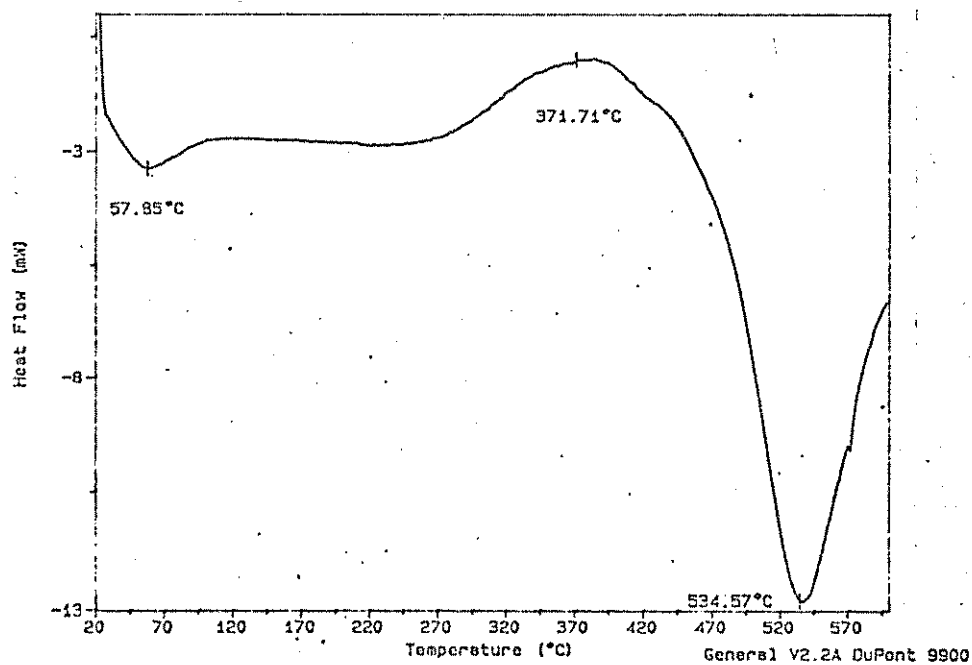


FIG. C.6) Termograma (DSC) para argila(Ca) - série B

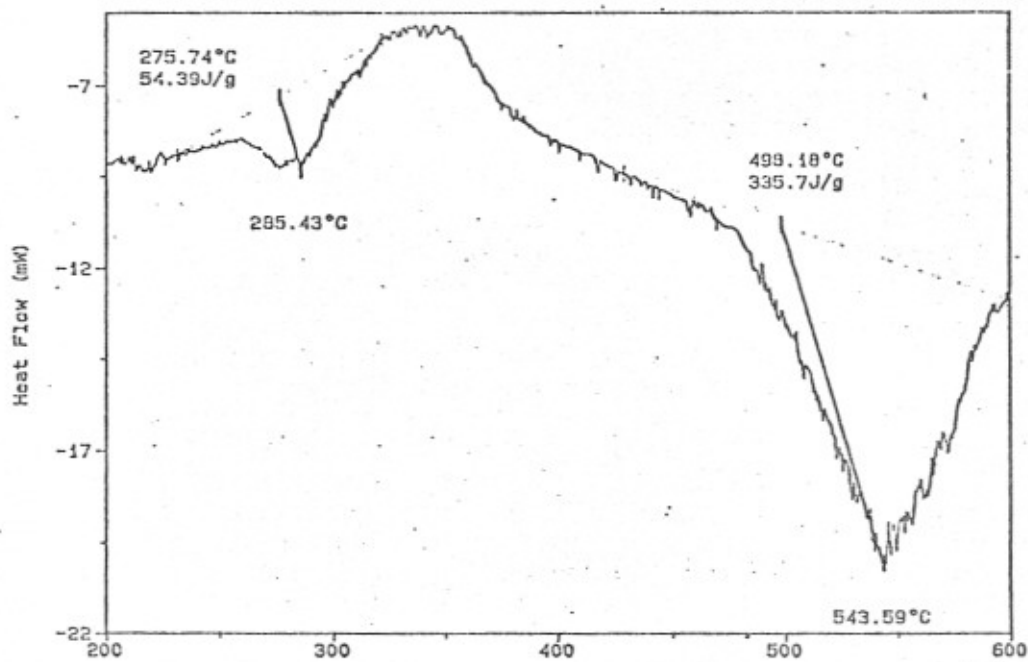


FIG. C.5) Termograma (DSC) para argila(Cu) -série A

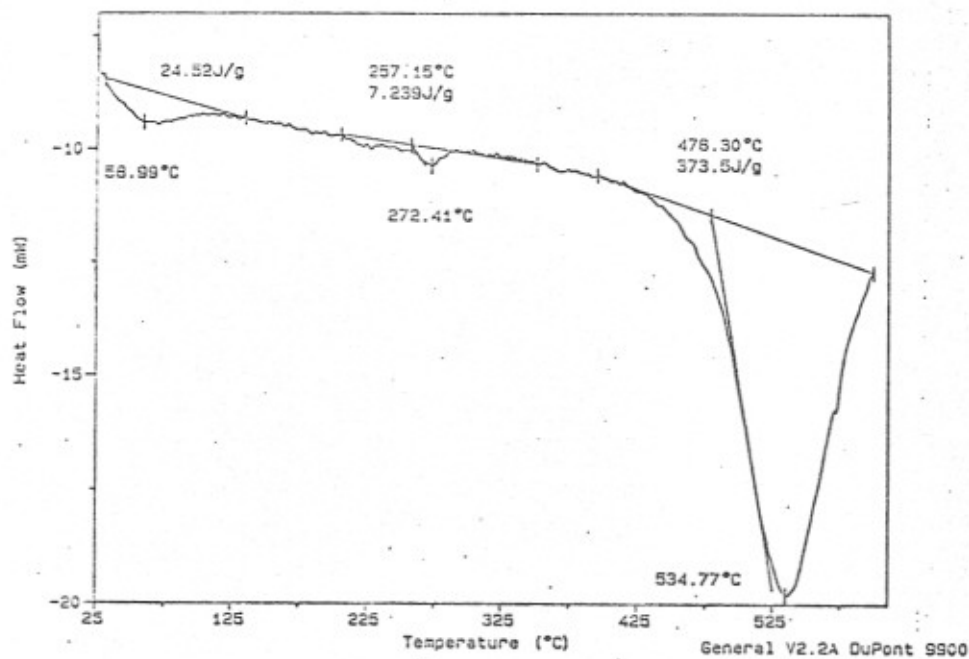


FIG. C.6) Termograma (DSC) para argila(Cu) - série B