

9616201

Universidade Estadual de Campinas

Instituto de Química

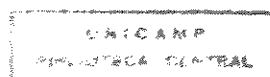
***FOSFATO DE TITÂNIO (IV) AMORFO, CRISTALINO E
MODIFICADO - TROCA IÔNICA, INTERCALAÇÃO E
TERMOQUÍMICA***

Sirlei Roca

Tese de Doutorado

Orientador: Prof. Dr. Claudio Airoidi

Campinas, agosto de 1996



FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA
UNICAMP

R58f Roca, Sirlei
Fosfato de titânio (IV) amorfo, cristalino e modifica-
do : troca iônica, intercalação e termoquímica / Sirlei Ro-
ca. -- Campinas, [SP : s.n.], 1996.

Orientador: Claudio Airoidi

Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campi-
nas. Instituto de Química.

1. Fosfato de titânio. 2. Troca iônica. 3. Interca-
lação. 4. Termoquímica. I. Airoidi, Claudio. II. Uni-
versidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III
Título.

CM.00092948-2

UNIDADE	BC
N.º CHARACK:	T/UNICAMP
	R58f
V.	E
FOLIO BC	28730
PRG	667/96
G	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	02/10/96
N.º CPD	

DEDICO ESTE TRABALHO DE TESE:

Ao meu esposo Bento, pela compreensão que tem demonstrado nos nossos anos de convivência, e, principalmente, pelo seu total apoio para a realização desse trabalho. A você, todo meu carinho e respeito.

Aos meus pais, Francisco e Leonor, pelo amor e apoio que tenho recebido durante toda minha vida. Sem vocês nada seria possível.

À minha irmã Cristina e aos meus sobrinhos, Bruno, Douglas e Ariely, que propiciaram muitos momentos de alegria e descontração durante o árduo trabalho.

AGRADECIMENTOS

- Ao Prof. Dr. Claudio Airoidi, pela sua compreensão e orientação sempre constantes, e pela sua amizade;
- Ao Instituto de Química da UNICAMP, pela oportunidade que me foi concedida;
- Ao CNPq, pelo auxílio financeiro concedido;
- Ao Prof. Dr. José Alencar Simoni, pelas valorosas sugestões e discussões;
- A todos os funcionários da UNICAMP, que direta ou indiretamente contribuíram com este trabalho, mas especialmente à Neusa Maria Couto, pela ajuda técnica e amizade;
- e, finalmente, a todos meus colegas e ex-colegas de pós-graduação pela amizade e apoio, os quais não serão nominalmente citados para que não ocorram esquecimentos.

Meus Sinceros Agradecimentos.

ÍNDICE

	Página
RESUMO	<i>i</i>
ABSTRACT	<i>ii</i>
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	15
3. PARTE EXPERIMENTAL	16
3.1. Soluções	16
3.2. Síntese dos Fosfatos	18
3.3. Modificações do Fosfato Ácido de Titânio Cristalino	19
3.4. Troca iônica/intercalação em solução	20
3.5. Caracterização	21
3.6. Calorimetria	23
3.6.1. Calorimetria de intercalação	23
3.6.2. Calorimetria de troca iônica	27
3.7. Propagação de erros	37
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
4.1. Caracterização dos fosfatos	39
4.2. Intercalação de alquildiaminas em fosfato ácido de titânio, na forma alfa (TPH)	50
4.2.1. Influência do solvente	50
4.2.2. Determinação do tempo de intercalação	52
4.2.3. Isotermas de concentração	54
4.2.4. Calorimetria da intercalação	64
4.3. Calorimetria da Troca iônica de metais divalentes em fosfato de titânio amorfo (TPA)	68
4.4. Troca iônica de metais divalentes em fosfato de titânio cristalino ácido (TPH), sódico (TPNA) e intercalado com butilamônio (TPBA)	75
4.4.1. Isotermas de concentração	75
4.4.2. Calorimetria de troca iônica	81

4.5. Troca iônica do complexo cobre-etilenodiamina em fosfato de titânio cristalino ácido (TPH), sódico (TPNA) e intercalado com butilamônio (TPBA)	86
4.5.1. Isotermas de concentração	86
4.5.2. Calorimetria de troca iônica	89
5. CONCLUSÕES	92
6. BIBLIOGRAFIA	96
APÊNDICE I - Dados sobre a intercalação das alquildiaminas em α -Fosfato ácido de titânio	103
APÊNDICE II - Dados sobre a calorimetria de troca iônica de metais divalentes em fosfato de titânio amorfo	113
APÊNDICE III - Dados sobre o processo de troca iônica de metais divalentes em fosfato de titânio cristalino ácido e modificado. Isotermas de troca iônica e calorimetria.	127

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura		Página
1	Representação esquemática de partículas do $ZrO_2 \cdot xH_2O$ com íons hidroxila da água intercrystalina neutralizando a carga positiva da superfície.	1
2	Estrutura do hidrogenofosfato de zircônio na forma alfa.	3
3	Representação esquemática da expansão das lamelas devido à troca iônica com íons sódio.	5
4	Representação esquemática da intercalação de moléculas orgânicas em um material lamelar.	8
5	Esquema do vaso calorimétrico do sistema de precisão LKB-8700.	24
6	Efeito térmico da intercalação de 0,97 mmol de <i>hmda</i> em 0,07524 g de TPH.	26
7	Intercalação de <i>nmda</i> em TPH, mostrando o efeito térmico Q_{obs}/m versus o número de moles fixos (n_f).	28
8	Diagrama do calorímetro isotérmico de condução de calor do tipo LKB-2277.	29
9	Sistema de titulação calorimétrica do sistema LKB-2277.	30
10	Curva do efeito térmico provocado pela calibração elétrica no sistema calorimétrico LKB 2277.	32
11	Curvas do efeito térmico provocado por: (A)...	33
12	Curvas de titulação de TPNa em água com $Zn(NO_3)_2$ a $298,15 \pm 0,01$ K: diluição, titulação e resultante.	35
13	Isoterma de troca para $Zn(NO_3)_2$ com fosfato de titânio amorfo. Número de moles fixos (n_f) versus a concentração no equilíbrio (C_s)	36
14	Isoterma $\Delta_r h$ versus fração molar (X) da titulação calorimétrica de TPNa com solução aquosa de $ZnAC_2$.	37
15	Espetro de ressonância magnética nuclear de fósforo-31 do fosfato de titânio amorfo	40

Figura		Página
16	Espectro de infravermelho do α -fosfato ácido de titânio.	41
17	Curva termogravimétrica do α -fosfato ácido de titânio.	42
18	Difratograma de pó de raio-X do α -fosfato ácido de titânio.	44
19	Espetro de ressonância magnética nuclear de fósforo-31 do fosfato de titânio cristalino ácido, obtido através de refluxo do material amorfo.	44
20	Espetro de difratometria de raio-X do fosfato de titânio cristalino ácido, obtido através de óxido de titânio.	45
21	Difratograma de raio-X de pó dos compostos modificados.	47
22	Curva da calorimetria exploratória diferencial do fosfato sódico de titânio.	48
23	Variação do número de moles fixos (n_f) de 1,2-etileno-diamina, em solução aquosa e metanólica, com o tempo de contato em fosfato ácido de titânio, a 298 K.	51
24	Variação do número de moles fixos (n_f) devido a intercalação de 1,2-etilenodiamina em TPH com a variação de concentração (C_i) em solução aquosa e metanólica, a 298 K.	53
25	Isoterma de intercalação de alquildiaminas em TPH, com variação do tempo, com 1,2-etilenodiamina, 1,4-butilenodiamina, 1,6-hexametilenodiamina e 1,8-octametilenodiamina, a 298 K.	54
26	Isotermas de intercalação de alquildiaminas em solução aquosa para: 1,2-etilenodiamina, 1,3-propilenodiamina, 1,4-butilenodiamina e 1,5-pentametilenodiamina, a 298 K.	55
27	Isotermas de intercalação de alquildiaminas em solução aquosa para: 1,6-hexametilenodiamina, 1,8-octametilenodiamina, e 1,9-nonametilenodiamina, a 298 K.	55
28	Variação na distância interlamelar de TPH devido à intercalação de 1,3-propilenodiamina.	56
29	Curva termogravimétrica de fosfato ácido de titânio intercalado com 1,8-octametilenodiamina.	57
30	Correlação entre número de moles fixos (n_f) em TPH e número de carbono da cadeia alifática da alquildiamina (n_c).	59

Figura		Página
31	Correlação entre e e a relação dos moles de alquildiamina intercalada com os moles de TPH ($\text{mol}_{\text{DA}}/\text{mol}_{\text{TPH}}$) com o número de carbonos (n_c) da cadeia alifática da alquildiamina.	60
32	Correlação entre distância interlamelar do material intercalado (d) com o número de carbonos da cadeia alifática da alquildiamina (n_c).	61
33	Espectros de ressonância magnética nuclear de fosfato ácido de titânio intercalado com 1,9-nonametilendiamina.	63
34	Correlação entre a entalpia de intercalação (ΔH_{int}) e o número de carbonos da cadeia alifática da alquildiamina (n_c).	66
35	Correlação entre a entalpia de intercalação (ΔH_{int}) e a distância interlamelar (d).	67
36	Isotermas de troca iônica de metais divalentes: cobre, cobalto, níquel, cádmio e zinco, com fosfato ácido de titânio amorfo a 298 K.	68
37	Isotermas de troca iônica de metais divalentes: mercúrio, chumbo e cobre com fosfato de titânio amorfo a 298K.	69
38	Variação da entalpia de troca iônica (ΔH) e do número de moles fixos (n_f) em função da sequência de troca iônica dos cátions divalentes em fosfato de titânio amorfo.	74
39	Isotermas de troca iônica com TPH para: CuAc_2 , CuCl_2 e $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$.	76
40	Ampliação na faixa de zero a $0,15 \text{ mol dm}^{-3}$ das isotermas exibidas na Figura 39 para: CuAc_2 , CuCl_2 e $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$.	76
41	Difratograma de raio-X da troca iônica de acetato de cobre com TPH em relação ao TPH puro.	79
42	Isotermas de troca iônica com o complexo de nitrato de bis(etilenodiamina)cobre (II) nos fosfatos: TPH, TPNa e TPBA.	87
43	Correlação entre a energia livre do sistema (ΔG) e o número de moles fixos (n_f) para a troca iônica entre nitrato de bis(etilenodiamina)cobre(II) e fosfatos de titânio.	91

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela		Página
1	Dados calorimétricos da intercalação de <i>nmda</i> , em solução aquosa, em TPH a $298,15 \pm 0,01$ K.	27
2	Somatório dos dados calorimétricos da diluição ($\Sigma\Delta_{dil}h$) de $Zn(NO_3)_2$ em água, titulação em presença de TPNa ($\Sigma\Delta_{tit}h$) e o somatório do efeito térmico resultante ($\Sigma\Delta_{res}h$).	34
3	Tempo de contato e número de moles fixos (n_f) de <i>en</i> em TPH a partir de soluções metanólica e aquosa, a 298 K.	51
4	Número de moles fixos (n_f) da alquildiamina, distância interlamelar (<i>d</i>) e mol de amina por mol de trocador, obtido através de titulação (am_{tit}) e método termogravimétrico (am_{term}).	58
5	Dados de porosidade do fosfato ácido de titânio (TPH) e do fosfato intercalado com alquildiamina.	63
6	Valores da entalpia de intercalação (ΔH_{int}) e do coeficiente de correlação (<i>r</i>) para as alquildiaminas.	65
7	Número de moles fixos (n_f) e volume de hidratação (V_{hidr}) para a interação metal (II) com fosfato de titânio amorfo a 298 K.	69
8	Número de moles máximos de cátions trocáveis (n^s), constante (<i>b</i>), coeficiente de correlação da linearização (<i>r</i>) e energia livre do processo de troca ($\Delta_b G$).	71
9	Valores termodinâmicos da interação de metal (II) com fosfato de titânio amorfo a $298,15 \pm 0,01$ K.	73
10	Número de moles fixos (n_f) para a interação metal (II) com fosfato de titânio ácido (TPH), sódico (TPNa) e modificado com butilamônio (TPBA) a 298 ± 1 K.	78

11	Número de moles máximos de cátions trocáveis (n^s), constante (b), coeficiente de correlação da linearização (r) e energia livre do processo de troca ($\Delta_b G$), para os cátions, utilizando as superfícies TPH, TPNa e TPBA.	82
12	Valores termodinâmicos da interação de metal (II) com fosfato de titânio cristalino ácido (TPH), sódico (TPNa) e intercalado com butilamônio (TPBA) a $298,15 \pm 0,01$ K.	83
13	Número de moles fixos (n_f), número de moles máximos de cátions trocáveis (n^s), constante (b), coeficiente de correlação da linearização (r) e energia livre do processo de troca ($\Delta_b G$), para o complexo catiônico cobre-etileno-diamina, utilizando as superfícies TPH, TPNa e TPBA.	87
14	Valores termodinâmicos da interação do complexo cobre-etileno-diamina com os trocadores, a $298,15 \pm 0,01$ K.	89

RESUMO

Título: Fosfato de Titânio (IV) Amorfo, Cristalino e Modificado - Troca Iônica, Intercalação e Termoquímica

Aluna: Sirlei Roca

Orientador: Prof. Dr. Claudio Airoidi

Endereço: Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas

Caixa Postal 6154, 13083-970 Campinas, São Paulo

Foram sintetizados e caracterizados os fosfatos ácidos de titânio (IV) amorfo e cristalino, na fase alfa, sódico e intercalado com butilamônio. Algumas n-alquildiaminas alifáticas foram intercaladas no α -Ti(HPO₄)₂.H₂O e foram realizadas trocas iônicas de cátions divalentes, além do complexo [Cu(en)₂](NO₃)₂, nos compostos amorfo e cristalinos, seguido do acompanhamento termodinâmico de todos os processos.

Através da intercalação foram obtidas correlações lineares entre o número de moles fixos da alquildiamina (n_f) ou das distâncias interlamelares (d) em função do número de carbonos (n_c): $n_f = (5,79 \pm 0,13) - (0,28 \pm 0,02)n_c$ e $d = (883,14 \pm 12,76) + (108,51 \pm 2,20)n_c$. A intercalação ocorre em um arranjo de monocamada, com uma inclinação de 58,6° em relação ao plano definido pelo titânio. A entalpia da reação $2O_3PO-H + H_2N(CH_2)_nNH_2 = O_3P-O^-H_3N(CH_2)_nNH_3^+O-PO_3$; ΔH_{int} , determinada a 298,15 ± 0,02 K, correlaciona-se com n_c e com d : $\Delta H_{int} = -(56,16 \pm 0,67) - (2,06 \pm 0,12)n_c$ e $\Delta H_{int} = -(39,41 \pm 1,41) - (1,80 \times 10^{-2} \pm 0,09 \times 10^{-2})d$.

A troca iônica usando o material amorfo e cátions divalentes (Zn, Ni, Co, Cu, Cd, Pb e Hg) em solução aquosa mostrou que a seqüência de n_f segue o volume de hidratação do cátion. As entalpias de troca iônica endotérmicas apresentaram os valores: 13,62 ± 0,43 (Zn), 7,55 ± 0,17 (Hg), 5,36 ± 0,25 (Cd), 3,94 ± 0,17 (Ni), 3,71 ± 0,08 (Co), 3,81 ± 0,14 (Cd) e 1,99 ± 0,06 kJmol⁻¹ (Pb).

A troca iônica nos fosfatos cristalinos foram realizados com acetato, cloreto e nitrato de cobre e zinco e com o complexo de cobre mostrou que o n_f de ambos os cátions foi maior na forma sódica e intercalado com butilamônio. O ânion acetato influenciou positivamente na troca no caso do fosfato ácido e do intercalado com butilamônio. A entalpia do processo de troca mostrou-se independente do n_f dos cátions.

ABSTRACT

Title: Amorphous, Crystalline and Modified Titanium (IV) Phosphates - Ion Exchange, Intercalation and Thermochemistry

Author: Sirlei Roca

Supervisor: Prof. Dr. Claudio Airoidi

Address: Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas

Caixa Postal 6154, 13083-970 Campinas, São Paulo

Titanium (IV) phosphates were synthesized and characterized in the amorphous, alpha crystalline, sodic and n-butylammonium intercalated forms. Some n-alkyldiamines were intercalated in the α -Ti(HPO₄)₂.H₂O and ion exchange was made with divalent cations and [Cu(en)₂](NO₃)₂ complex. The thermodynamic study was followed for all processes.

From the intercalation were obtained linear correlations between the number of fixed moles of the alkyldiamine (n_f) or the interlamellar distances (d) as function of the number of carbons (n_c): $n_f = (5.79 \pm 0.13) - (0.28 \pm 0.02)n_c$ e $d = (883.14 \pm 12.76) + (108.51 \pm 2.20)n_c$. The intercalation occurs in a monolayer arrangement having an inclination of 58,6°. The standard molar enthalpy of reaction $2O_3PO-H + H_2N(CH_2)_nNH_2 = O_3P-O^+H_3N(CH_2)_nNH_3^+-O-PO_3$; ΔH_{int} , also correlated with n_c and d as: $\Delta H_{int} = -(56.16 \pm 0.67) - (2.06 \pm 0.12)n_c$ and $\Delta H_{int} = -(39.41 \pm 1.41) - (1.80 \times 10^{-2} \pm 0.09 \times 10^{-2})d$.

The ionic exchange of amorphous phosphate with the divalent cations (Zn, Ni, Co, Cu, Cd, Pb and Hg) in aqueous solution showed that the sequence of n_f follows the cation hydration volume. The endothermic enthalpies of ionic exchange are: 13.62 ± 0.43 (Zn), 7.55 ± 0.17 (Hg), 5.36 ± 0.25 (Cd), 3.94 ± 0.17 (Ni), 3.71 ± 0.08 (Co), 3.81 ± 0.14 (Cd) and 1.99 ± 0.06 kJmol⁻¹ (Pb).

The ionic exchange with crystallines phosphates were made in acetate, chloride and nitrate of zinc and copper solutions and also with the copper complex. The results showed larger n_f values for cations in the sodic and n-butylammonium intercalated forms. The acetate ion increased the exchange in the acid and intercalated phosphates. The enthalpies of the exchange process show to be independent on n_f values.

1. INTRODUÇÃO

O interesse sobre materiais inorgânicos sensíveis à troca iônica cresceu muito após a Segunda Guerra Mundial quando houve a necessidade do uso de compostos que exercessem essa função, que tivessem a estabilidade para permanecer à temperaturas superiores a 150°C e em campos de altos níveis de radiação, sendo úteis portanto, no uso como retentores de quaisquer isótopos radioativos presentes nas águas utilizadas no processo de refrigeração de reatores de usinas nucleares.¹

Além dessas propriedades quanto à estabilidade em condições adversas, os trocadores inorgânicos na forma iônica têm também ampla utilização em muitas aplicações analíticas, onde a principal propriedade desejada é a seletividade.¹ Alguns desses trocadores apresentam alta seletividade para um dado cátion ou para uma mistura deles, os quais podem ser usados, por exemplo, em separações cromatográficas.²⁻¹⁰

Os primeiros compostos a serem estudados com essa finalidade foram os óxidos hidratados, destacando-se o $\text{ZrO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Figura 1) e o $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, que apresentam características amorfas ou semi-cristalinas, tendo capacidade em adsorver ou coprecipitar com os íons presentes em solução.

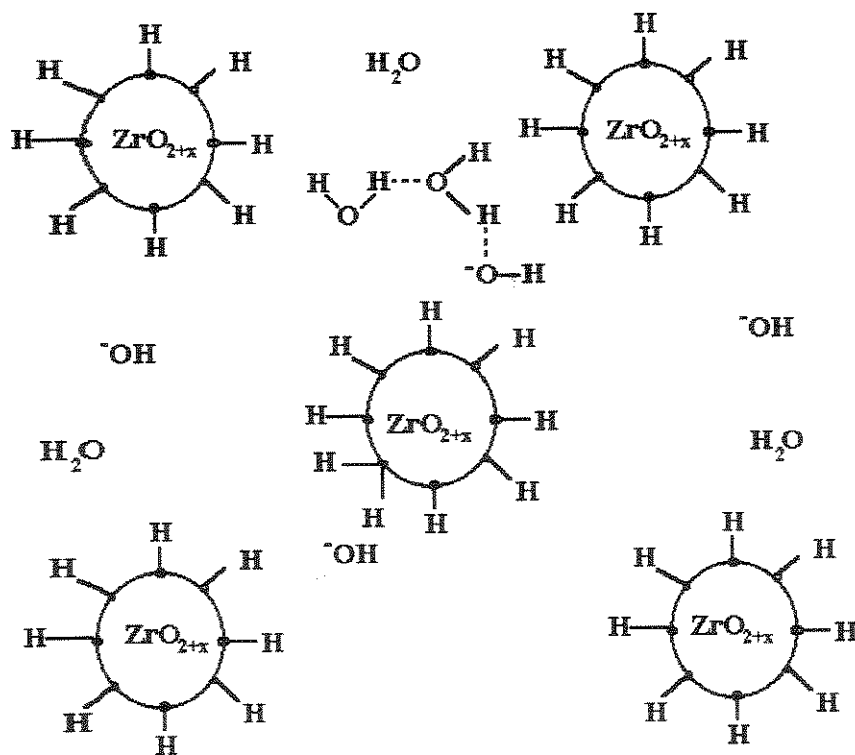
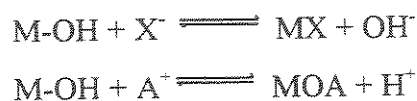


Figura 1. Representação esquemática de partículas do $\text{ZrO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ com íons hidroxila da água intercrystalina neutralizando a carga positiva da superfície.

Esse tipo de óxido hidratado apresenta um comportamento anfótero na realização da troca iônica, ou seja, realiza tanto a troca catiônica como a aniônica em sua superfície, de acordo com as equações:¹



onde a primeira reação ocorre preferencialmente em soluções ácidas e a segunda, em meio levemente alcalino. Entretanto, esses materiais apresentam uma baixa capacidade de troca iônica, de 1 a 2 mmol g⁻¹, além de serem hidrolisados em meio alcalino ou em água quente, o que reduz a sua aplicabilidade.¹

No decorrer das investigações envolvendo óxidos, chegou-se à conclusão que a melhor solução para uma estabilização dos mesmos seria combiná-los com outros ânions, como por exemplo, fosfato, molibdato, vanadato e antimoniato, etc, produzindo novos trocadores inorgânicos com capacidade de troca iônica superior, variando de 4 a 8 mmol g⁻¹, além de apresentarem estabilidade térmica e química superiores aos óxidos de partida.¹ Como exemplo desse tipo de material obtido podemos citar os fosfatos de metais tetravalentes, sendo que os mais estudados são os fosfatos de zircônio e de titânio.

O fosfato de titânio, obtido por precipitação à temperatura ambiente, apresenta-se inicialmente numa forma amorfa, sendo que muitos produtos diferentes podem ser formados durante a preparação desse composto, dependendo das condições de trabalho. Esse fato está relacionado com a presença do cátion tetravalente de titânio, que tem grande capacidade de hidrólise, o que resulta em um alto grau de polimerização durante a precipitação e também na possibilidade de troca dos grupos hidrogenofosfatos por grupos hidroxilas ou moléculas de água coordenadas no corpo do polímero.¹¹

O composto assim precipitado pode ser usado como trocador catiônico, após tratamento com uma solução ácida, entretanto, sua capacidade de troca efetiva depende da condição de pH da solução de troca e da natureza do contra-íon presente.

Esses fatos levam a uma certa crítica desfavorável na utilização do material amorfo como trocador iônico, uma vez que essas propriedades levam à uma dificuldade na comparação e reprodutibilidade dos dados obtidos, resultante dos diferentes comportamentos e composições do gel.¹²

Em 1964, após exaustivos estudos com o fosfato de zircônio amorfo, verificou-se que o mesmo poderia ser cristalizado.¹³ Nessa operação a estrutura amorfa passava a cristalina lamelar e desde então, esses materiais com estrutura definida foram amplamente estudados. Esses fosfatos, de fórmula geral $M_n(\text{HXO}_4)_y \cdot m\text{H}_2\text{O}$, onde $M = \text{Zr, Sn, Ce, Ti, Co, etc}$ e $X = \text{P, As, Mo, etc}$, apresentam alta capacidade de troca iônica, variando, como já foi dito, de 4 a 8 mmol g^{-1} .

Como no caso do composto amorfo, o grau de cristalinidade é dependente do método de obtenção do fosfato, sendo que este pode apresentar diversas formas semi-cristalinas,¹⁴⁻¹⁷ além de duas formas cristalinas bem definidas e estáveis, que são denominadas de forma alfa e gama.¹⁸

As estruturas cristalinas desses compostos são formadas por camadas sobrepostas, denominadas lamelas, de unidades poliméricas contendo cátions metálicos ligados entre si por grupos fosfatos.

Inicialmente foram obtidas estruturas lamelares que apresentaram essencialmente a forma alfa. Esta estrutura é comumente encontrada para os compostos de metais tetravalentes, $\alpha\text{-M}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Zr, Ti, Sn, etc}$), as quais consistem em um grupo isoestrutural derivado do primeiro fosfato sintetizado e até o momento é ainda o mais estudado, o $\alpha\text{-Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, como mostra a Figura 2.¹

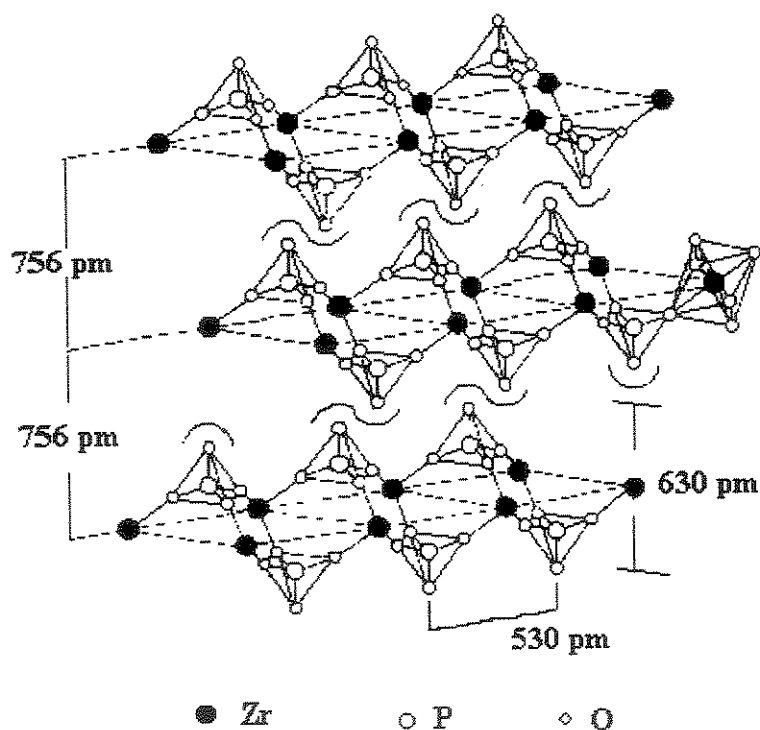


Figura 2. Estrutura do hidrogenofosfato de zircônio na forma alfa.

Como pode ser visto na Figura 2, a estrutura lamelar é composta de uma plano contendo os átomos de zircônio, ligados entre si por pontes de grupos fosfatos. Cada átomo de zircônio está octaedricamente coordenado com seis oxigênios de seis diferentes grupos fosfatos. Dos quatro oxigênios de cada fosfato tetraédrico, três deles estão ligados a três diferentes átomos de zircônio e o quarto oxigênio do grupo fosfato está ligado a um próton, localizado dentro do espaço interlamelar.^{19,20}

Os arranjos dos grupos fosfatos formam semi-cavidades do tipo zeolítica em ambas as faces da lamela, as quais acomodam moléculas de água, que permitem a difusão de partículas esféricas de raio teórico de 261 pm.^{21,22}

As lamelas do material cristalino são distanciadas de 756 pm, e mantidas agrupadas através de forças fracas de van der Waals, o que cria a disponibilidade de um espaço bidimensional expansível no interior das lamelas.²³ Cada grupo fosfato apresenta uma área disponível para troca ou intercalação de $24 \times 10^4 \text{ pm}^2$, sendo que seus grupos -OH apresentam ligações de hidrogênio com as moléculas de água presentes nas cavidades zeolíticas, mas não com os mesmos grupos da outra lamela.²⁴

Os fosfatos na forma gama são caracterizados por uma distância interlamelar maior, em torno de 1200 pm, sendo que suas lamelas também estão agrupadas via forças de van der Waals. A diferença na distância interlamelar deve-se à presença de grupos fosfatos e dihidrofosfatos, em proporções equivalentes na matriz, que induzem a uma conformação espacial do metal e dos grupos fosfatos diferente ao descrito para a forma alfa. Além disso, existem duas moléculas de água no espaço interlamelar, que necessitam de um arranjo mais afastado das lamelas para acomodá-las. Apesar do uso de diversas técnicas de caracterização de superfícies, uma descrição precisa do arranjo espacial da forma gama não foi ainda proposto na literatura.²⁵

A partir da obtenção do composto cristalino, esta forma passou a receber a atenção em vários aspectos de estudos, destacando-se a utilização como trocador iônico, que atinge uma alta capacidade de troca (até 8 mmol g^{-1}),^{1,26-30} além de seu uso na intercalação de moléculas orgânicas polares^{18,31-37} e na catálise.³⁸⁻⁴⁰

Os estudos iniciais utilizando o composto cristalino foram realizados com os fosfatos na forma alfa tendo como objetivo verificar o comportamento do mesmo frente ao processo de troca. A troca iônica nesses compostos ocorre entre o próton do grupo P-OH e os cátions metálicos, sem provocar mudanças física estrutural da lamela. Esta troca pode ser descrita para o cátion genérico M^{n+} como:



A distância interlamelar do composto cristalino de fosfato na forma alfa é de 756 pm. Este espaçamento permite a difusão apenas de moléculas com raio teórico de aproximadamente 261 pm, o que corresponderia na prática ao raio do cátion K^+ desidratado. Porém, as lamelas estão ligadas por forças fracas, o que possibilita o distanciamento das mesmas provocados pela difusão e troca dos prótons por cátions maiores, troca essa que é favorecida por soluções básicas e por altas temperaturas.¹

A expansão que pode ocorrer durante a troca iônica é necessária para acomodar não somente os íons como também as moléculas de águas de hidratação. Nesse processo, pode haver a coexistência de duas ou mais fases, durante a troca, de diferentes distâncias interlamelares, que podem ser maiores que a distância original, provocado pela troca iônica e hidratação do retículo.

Esse fenômeno pode ser observado na troca iônica dos prótons do fosfato de zircônio, na forma alfa, com íons sódio. Nesse caso, há a coexistência de duas fases no trocador, onde uma apresentou a distância interlamelar de 756 pm, ou seja a distância original, e a outra, 1180 pm, que foi atribuída à uma troca de 50% dos prótons por quantidade idêntica de íons sódio, além de um aumento no número de moléculas de águas de hidratação, passando de uma para cinco moléculas de água. Um esquema desse comportamento pode ser visto na Figura 3.⁴¹

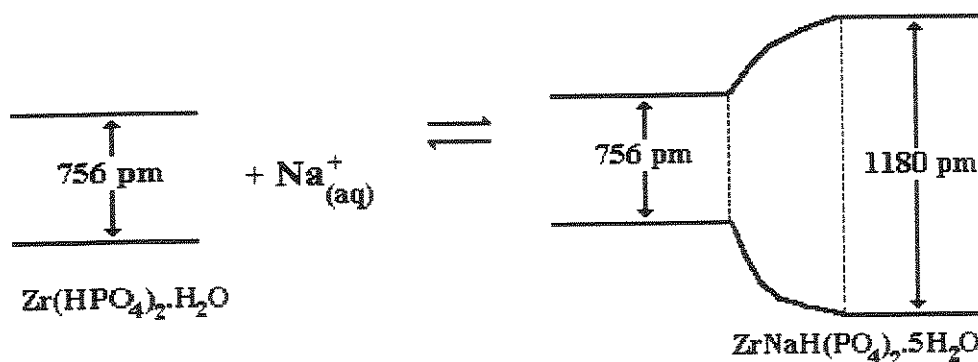
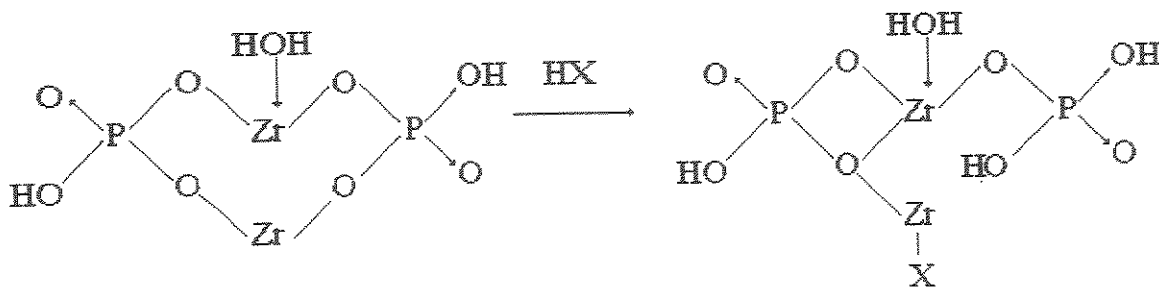


Figura 3. Representação esquemática da expansão das lamelas devido à troca iônica com íons sódio. A região entre as linhas pontilhadas representa uma região de solução sólida.

O mecanismo de troca iônica para o fosfato de zircônio cristalino, na forma alfa, foi apresentado por Clearfield e baseia-se na existência de duas formas possíveis:^{14,42}



sendo que diferentes grupos funcionais são formados em função do pH.¹³ Estes grupos são úteis na explicação de alguns fenômenos de adsorção, como acontece com diversos íons, quando o fenômeno ocorre em dois ou mais passos distintos.

A natureza zeolítica dos cristais e as forças fracas entre as lamelas fornecem a base para que se tenha a explicação do comportamento seletivo e expansão do espaço interlamelar durante a troca.⁴³ Os prótons dos fosfatos são trocáveis por cátions, levando a uma capacidade de troca iônica para o fosfato de zircônio de $6,64 \text{ mmol g}^{-1}$. Um próton é trocado por cátions de metais alcalinos a um pH relativamente baixo, de 2 a 4, e a distância interlamelar permanece inalterada. Então, ao se alcançar metade da capacidade de troca iônica, todas as cavidades contém um cátion monovalente e não podem acomodar mais cátion algum. O segundo próton troca a um pH mais alto e os cátions inserem-se entre as lamelas, com conseqüente afastamento das mesmas.

Inicialmente, o mecanismo de troca envolve a difusão de íons não hidratados, ou parcialmente hidratados, dentro das cavidades, tomando lugar dos prótons mais ácidos do fosfato. A seguir, há a difusão de moléculas de água dentro do retículo do cristal e subsequente reidratação dos cátions. Desse modo, durante a troca pode ocorrer a difusão dos íons hidratados dentro das cavidades do adsorbato, o que provoca a troca em diferentes passos.⁴⁴

Desse modo, pode-se dizer que os cátions lítio e sódio são trocados na forma de íons hidratados e o cátion potássio como íon desidratado. A seqüência da distância interlamelar com metade dos prótons dos grupos fosfatos trocados por cátions diminui na seguinte ordem: $\text{Li} > \text{Na} > \text{K}$.⁴⁵

A separação de 760 pm desaparece quando a troca é realizada com íons estrôncio, o qual ocupa imediatamente tanto os sítios entre as lamelas como os sítios dentro das cavidades. A troca iônica com bário, entretanto, envolve quebra de ligações -OH, hidratação do próton resultante, desidratação dos cátions não trocados e coordenação dos cátions na matriz polimérica, com consequente aumento do espaço interlamelar.⁴⁶

A distância de separação do γ -fosfato de zircônio é grande o suficiente para permitir a troca de cátions pequenos, como amônio,⁴⁷ e grandes, como os íons cério, bário e cálcio, os quais são excluídos da cavidade pela forma alfa.^{15,48,49}

A seletividade de fosfatos de zircônio para com os cátions de metais divalentes é geralmente baixa.⁵⁰ Alta adsorção de cátions divalentes como zinco, cobre, níquel e cobalto foi observado somente à altas temperaturas e com afinidades relativamente iguais.⁵¹ A adsorção de estrôncio em fosfato de zircônio é independente da força iônica e o coeficiente de difusão permanece de maneira inalterada.⁴⁵

Além do comportamento dos fosfatos lamelares em relação à troca iônica, um outro aspecto dos mesmos vem sendo amplamente estudado é de intercalação, ou seja sua propriedade de acomodar moléculas orgânicas polares. A motivação do estudo de reações de intercalação é proveniente do interesse em modificação de propriedades tanto do hospedeiro como do hóspede, isto é, do fosfato e do intercalante, respectivamente.²³

Como as forças de ligação interlamelares dos fosfatos são fracas, sendo que a distância entre suas lamelas pode ser facilmente aumentada, quando necessário, portanto este composto cristalino é um bom suporte para a intercalação de moléculas polares. Nesse caso, em ocorrendo a intercalação, pode haver uma variação na distância interlamelar para proporcionar uma melhor acomodação das moléculas intercaladas.¹⁹ A Figura 4 mostra os possíveis arranjos da molécula hóspede dentro do material lamelar.

A Figura 4 mostra a existência de três diferentes maneiras de uma molécula orgânica polar ser acomodada no espaço livre entre as camadas de fosfatos, sendo que o hóspede determina a necessidade de haver um aumento neste espaço.

No caso da molécula ficar orientada paralelamente à lamela, o que determinará o afastamento será o menor diâmetro da molécula hóspede, ou seja, caso ela tenha um diâmetro superior a 261 pm, será necessário o afastamento para melhor acomodá-la. No caso em que a molécula hóspede permanece na posição perpendicular ou inclinada em relação às lamelas, há necessidade de um aumento na distância interlamelar para a respectiva acomodação

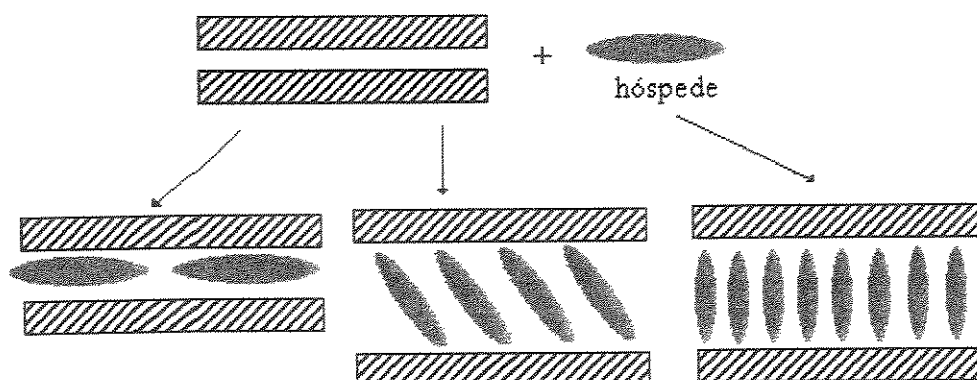


Figura 4. Representação esquemática da intercalação de moléculas orgânicas em um material lamelar.

Como no caso do processo de troca iônica, o fosfato de zircônio foi o composto que recebeu uma atenção maior no estudo da intercalação de moléculas polares orgânicas.

Além da utilização como estudo simples de intercalação, quanto ao comportamento e orientação das aminas dentro do espaço interlamelar, esses fosfatos intercalados têm sido utilizados como um passo intermediário na intercalação de macromoléculas.⁵²⁻⁵⁴ Por outro lado, os mesmos servem como precursores em reações de pilarização,^{55,56} porque a intercalação produz um aumento no espaço interlamelar, favorecendo a entrada da macromolécula ou o agente pilarizante. Dependendo da necessidade operacional, as aminas são facilmente substituídas ou retiradas do espaço que ocupa entre as lamelas.⁵⁷

Durante a intercalação da amina, os grupos funcionais são protonados com os íons H^+ provenientes dos grupos fosfatos, fato que determina a quantidade máxima possível de amina intercalada, ou seja, dois moles de amina por unidade de fórmula do fosfato de metal tetravalente. A quantidade de amina intercalada é também dependente da área livre em volta de cada grupo fosfato, que como foi dito é de 24 pm^2 , o qual permite a acomodação de uma molécula de amina para cada grupo fosfato, uma vez que a área da seção transversal de uma cadeia alquila na conformação *trans-trans* foi determinada como sendo de $18,6 \times 10^4 \text{ pm}^2$.⁵⁸

O fosfato de zircônio, na forma alfa, é dentre os fosfatos de metais tetravalentes o mais estudado com relação à intercalação de diversas aminas, como as mono⁵⁹⁻⁶³ e diaminas alifáticas^{64,65}, além das aromáticas.^{66,67} O composto análogo de titânio, por sua vez, tem sido bem menos estudado no processo de intercalação de aminas, sendo que os dados encontrados limitam-se ao estudo da intercalação de monoaminas⁶⁸⁻⁷⁰ e diaminas.⁷¹ Em ambos os casos, a intercalação das monoaminas mostrou um comportamento similar, ou seja, a quantidade de amina intercalada foi de dois moles de amina por mol de trocador, em bicamada e a inclinação da cadeia alifática em relação ao plano do metal normalmente está por volta de 55°. A intercalação de diaminas nos fosfatos mostrou ocorrer na proporção de um mol de amina por mol de trocador, em monocamada, com um inclinação da molécula hóspede em torno de 58°.

Os fosfatos na forma gama foram também utilizados nos estudos de intercalação de monoaminas.^{72,73} Durante esta intercalação foi também observado um comportamento de formação de bicamada de monoamina e com inclinação da molécula orgânica em torno de 56° em relação ao plano do metal de maneira similar ao encontrado para o alfa-fosfato.

Apesar das monoaminas demonstrarem um comportamento igual em ambos as formas dos fosfatos de metal (IV), a intercalação de anilina, que é uma amina aromática, ocorre de forma diferente. No caso da forma alfa, a intercalação ocorre em bicamada, enquanto que na forma gama, o encontrado foi em monocamada da amina, diferença essa atribuída às propriedades inerentes de cada matriz.⁷⁴

A intercalação de aminas secundárias e terciárias demonstrou que o aumento no volume ocupado pela molécula hóspede provoca um impedimento estérico nos sítios de intercalação vizinhos. Desse modo, enquanto uma amina primária ocupa 100 % dos sítios disponíveis, as aminas secundárias e terciárias ocupam 50 e 25 % dos sítios, respectivamente.⁷⁵

A intercalação de moléculas com menor basicidade, como a hexametilenoetetramina (HMTA), necessitam que o espaço interlamelar do fosfato já apresente um afastamento na distância original. Assim, na intercalação direta da HMTA houve a necessidade de um tratamento prévio da matriz com etanol, provocando o afastamento das lamelas.⁶⁰

O pré-tratamento da matriz de fosfato é um recurso muito utilizado na intercalação de macromoléculas, as quais necessitam de um espaço interlamelar maior para poder difundir até atingir o sítio de adsorção.

Os macroíons, como os complexos de coordenação entre metais divalentes e fenantrolina, bipyridina,⁷⁶⁻⁷⁹ porfirinas substituídas⁸⁰ e ftalocianinas,⁸¹ são materiais que, devido à sua grande dimensão, necessitam que os fosfatos lamelares apresentem uma distância interlamelar maior para que possam ser intercalados. Para tanto, os fosfatos sofrem um tratamento prévio com a troca do próton com íons sódio, ou então, um tratamento com monoaminas ou etanol, o que promove um afastamento nas lamelas do fosfato.

Os macroíons de bipyridina ou fenantrolina e metais divalentes podem ser preparados *in situ* ou podem ser intercalados diretamente através do complexo previamente preparado, os quais mantêm o estado de oxidação do metal, independente do método e do envelhecimento do complexo.⁷⁶ Entretanto, quando utiliza-se o complexo cobre-dimetilfenantrolina, os íons Cu(II) gradualmente mudam seu estado de oxidação passando a Cu(I). Esse processo ocorre quando o complexo é intercalado tanto na forma alfa quanto na gama, mas não é observado na forma gama, quando, inicialmente trata-se a matriz com o ligante, com posterior contato com uma solução metálica.

A inserção de cobre-porfirinas dentro do espaço interlamelar do fosfato produziu estruturas em mono e dicamadas, dependendo do método de intercalação, sendo que as moléculas ficaram orientadas com inclinação e paralelas ao eixo do metal, respectivamente. A orientação de porfirinas pode resultar em importantes materiais para catálise, para ligação reversível de oxigênio e para materiais condutores.⁸⁰

A intercalação de complexos de metais divalentes como o cobre e o cobalto com etilenodiamina em fosfato de estanho foi feita através de duas etapas, isto é, a troca iônica do próton com o metal de interesse e a consequente formação do complexo, através da exposição do fosfato obtido ao vapor de 1,2-etilenodiamina.⁸² Nesse processo, observou-se que a diamina coordena-se apenas com um de seus grupos funcionais ao metal, enquanto que o grupo restante é protonado pelos grupos fosfatos da lamela e ligando-se em seguida aos mesmos.

A intercalação de macroíons pode ser considerado como uma reação de pilarização da matriz polimérica, uma vez que cria porosidades dentro do espaço interlamelar do fosfato.

Outro composto utilizado na criação de porosidade dentro do espaço interlamelar de fosfatos foi a ciclodextrina, um oligossacarídeo que contém uma cavidade cilíndrica capaz de incluir uma variedade de moléculas.^{83,84} A ciclodextrina acomoda-se em bicamadas, sendo que a orientação do eixo de sua cavidade é paralelo às camadas de fosfato.

O composto de intercalação fosfato de zircônio-tetrabutilamônio foi utilizado como um precipitante para a separação de compostos de diferentes quiralidades, mostrando o potencial desse composto como material de separação de compostos quirais via cromatografia ou batelada.⁸⁵

Além de compostos de intercalação com o objetivo de imobilização ou de separação de macromoléculas, esses fosfatos cristalinos vêm recebendo atenção na imobilização de espécies fotoativas, como 4,4'-dimetil-2,2'-dipiridíneo ($C_7H_{12}N_2$), conhecido também como metilviologem, e também do complexo carbonílico de manganês.^{23,86-89}

O viologem é um composto que pode atuar na transferência de elétrons fotoinduzidos. Quando intercalado em fosfato de zircônio, observou-se que esse material pode ser utilizado como um armazenador de energia, podendo atuar como um forma eficiente na estocagem de energia solar. O armazenamento ocorre através da deslocalização de elétrons do viologem dentro do espaço interlamelar do fosfato.^{23,86-88}

A formação do complexo organometálico $Cp^*Mn(CO)_2$ na superfície do fosfato de zircônio foi obtido através da fotólise do complexo dimérico tricarbonil de manganês ($[(CO)_3Mn(\eta^5-C_5H_3(CH_3)CH_2-)]_2NH$), previamente intercalado sobre a matriz.⁸⁹

Uma variação grande na porosidade dos fosfatos de metais tetravalentes ocorre quando os mesmos são tratados com agentes que formam pilares entre as lamelas, com o objetivo de criar materiais com poros similares aqueles encontrados em zeólitos. Os fosfatos apresentam propriedades interessantes para o processo de pilarização como uma alta densidade de carga na matriz, além da possibilitar a acomodação de moléculas pilares na região interlamelar, resultando em materiais de área superficial relativamente baixa.⁹⁰

O primeiro agente utilizado como material de formação de pilares no espaço interlamelar de fosfatos, como o de zircônio, titânio e estanho, foi o polioxication $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(OH_2)_{12}]^{7+}$, que é conhecido como íon alumínio de Keggin. Esse polímero aumentou as áreas superficiais dos fosfatos em vinte vezes, e provocou um aumento da estabilidade da matriz até temperaturas superiores a 650 K.^{55,56}

Um método alternativo de criação de poros nos materiais lamelares é através de intercalação de materiais silanizantes e pela utilização de moléculas organometálicas, sendo que as mais utilizadas são moléculas de octa(aminoalquil)siloxano, sintetizado através da hidrólise ácida do trietóxissilano, e que corresponde a um composto cúbico tendo em seus vértices átomos de silício. Duas metodologias são utilizadas nesse sentido. A primeira trata da intercalação do derivado de trimetoxissilano com posterior formação do siloxano *in situ* dentro do espaço interlamelar do fosfato.⁹⁰⁻⁹² O outro método, utiliza o siloxano previamente preparado como intercalante.^{90,92-94}

O que se observou é que a intercalação desse tipo de molécula em α -fosfato de titânio só é possível com a utilização do segundo método, uma vez que a estrutura do composto é destruída em presença do trimetoxissilano. Nos demais fosfatos testados, o de zircônio e de estanho, além das forma gama de todos os fosfatos, ambos os métodos foram utilizados sem apresentarem esse efeito.

Além de estudos quanto a troca iônica e a intercalação, os fosfatos lamelares de metais tetravalentes foram também utilizados em catálise⁹⁵⁻¹⁰⁰ e em sensores de gases.¹⁰¹

As propriedades catalíticas do alfa-fosfato de zircônio podem ser atribuídas à força e ao número de sítios ácidos da matriz, a qual apresenta uma relação com as reações de desidratação e desidrogenação de compostos orgânicos. A desidratação de cicloexanol a cicloexeno foi catalisada por esse composto, demonstrando ser esta um reação de primeira ordem, ou seja, dependente apenas da concentração do álcool. Outra reação de importância industrial catalisada por esse fosfato foi a síntese de metilisobutilcetona, a partir de acetona.¹⁹

A função catalisadora do fosfato de zircônio foi estudada na processo de catálise de Friedel-Crafts na alquilação de anisolina em meio metanólico e em fase gasosa. O que se observou foi que o material na forma amorfa apresentou melhor desempenho do que na forma cristalina.⁹⁵

A influência da cristalinidade já havia sido detectada na cinética da desidratação de isopropanol a propeno, onde dois fosfatos de diferentes cristalinidade foram utilizados como catalisadores.⁹⁶

Essas reações descritas acima foram catalisadas pelo fosfato de zircônio na forma ácida, entretanto, outras reações podem ser catalisadas quando há a troca dos prótons da matriz por íons cobre (II).^{18,97,98} Um exemplo é a reação de conversão de cicloexano a benzeno numa faixa de temperatura de 470 a 630 K. A razão da reação foi encontrada como sendo uma reação de primeira ordem, tanto para o oxigênio como para o

cicloexano. A formação de benzeno só ocorre quando há inicialmente a adsorção de oxigênio na matriz, com posterior injeção do fluxo de cicloexano. Se a ordem da injeção é invertida, ou seja, primeiro o cicloexano e depois oxigênio, os produtos formados são exclusivamente gás carbônico e água.¹⁸

Outra reação catalisada por fosfato de zircônio trocado com cobre é de grande interesse por formar um polímero condutor dentro do espaço lamelar do fosfato, que é a polimerização oxidativa de anilina a polianilina, em condições brandas a 330 K. Inicialmente, o produto formado é o polímero não-condutor, o qual pode ser protonado, em presença de ácido clorídrico, resultando em um polímero condutor imobilizado no espaço interlamelar do fosfato.⁹⁸

A polimerização sobre fosfatos de zircônio e de titânio foi realizada anteriormente através de intercalação prévia de anilina sobre a matriz e posterior polimerização através de catalisador externo, o peroxodissulfato de amônio, ou temperatura, 400 K em autoclave.^{99,100} Entretanto, através de ambos os métodos, os polímeros obtidos não apresentaram propriedades condutoras. O espaçamento final dos fosfatos obtidos indicam que no caso de fosfato de zircônio a polimerização ocorre em bicamada, enquanto que no fosfato de titânio, a mesma ocorre em monocamada.

Outra aplicação do fosfato de zircônio, na forma alfa, foi a sua utilização como sensor para gás. Neste estudo, foram comparados com o fosfato ácido, os compostos obtidos na intercalação de moléculas como hidrazina e pirazona e um derivado orgânico sulfonado. O composto sulfonado apresentou a melhor condutividade entre os três testados. Apesar disso, o fosfato de zircônio ácido foi utilizado no desenvolvimento de um sensor sólido amperométrico e potenciométrico para os gases hidrogênio, oxigênio e monóxido de carbono.¹⁰¹

Apesar de um grande volume de estudos de troca e intercalação encontrados na literatura, estes levam em conta apenas aspectos estruturais e pouco enfoque é dado aos valores termodinâmicos dessas reações. Dos restritos valores de troca termodinâmicas obtidos em fosfato de titânio envolve a troca com metais alcalinos e divalentes usando: a) isotermas obtidas à diferentes temperaturas, com o material cristalino^{19,22,102,103} e b) determinações calorimétricas nos materiais amorfo e cristalino.¹⁰⁴⁻¹⁰⁶ No caso da intercalação, apenas foram descritos os dados termodinâmicos da intercalação de monoaminas, diaminas e piridina em fosfato de titânio cristalino.^{68,71,107,108}

Os primeiros dados termodinâmicos do processo de troca iônica de íons sódio pelos prótons do alfa-fosfato de zircônio foram obtidos através de isotermas a diferentes temperaturas. Por esse método e aplicando-se equações necessárias foi possível estimar os valores de energia livre, entalpia e entropia do processo. A troca de 50% dos prótons pelo cátion sódio mostrou uma entalpia exotérmica de $-28,9 \text{ kJmol}^{-1}$, enquanto que a troca dos demais prótons foi encontrada como endotérmica de $29,3 \text{ kJmol}^{-1}$.¹⁹ Os dados obtidos para a mesma troca em alfa-fosfato de titânio também exibiu um comportamento de troca em duas etapas, com entalpia de troca igualmente exo (-28 kJmol^{-1}) e endotérmica (41 kJmol^{-1}) para 50 e 100 % das trocas, respectivamente.²²

O acompanhamento calorimétrico desse processo de troca foi realizado utilizando a troca em fosfato de zircônio e titânio.^{104,105} No caso do fosfato de zircônio, os dados obtidos para 50 e 100 % de troca foram $-28,9$ e $27,0 \text{ kJmol}^{-1}$, concordantes com o método de obtenção via isotermas. Para o caso do fosfato de titânio, os autores relatam que os valores encontrados são concordantes com os valores anteriormente obtidos via isotermas, mas, entretanto, não é citado no texto ou figuras, o valor obtido da entalpia de troca iônica.

Em relação ao processo de intercalação, os dados termodinâmicos foram obtidos apenas pelo método direto, ou seja, o método calorimétrico. A intercalação de monoaminas em alfa-fosfato de titânio mostrou que a entalpia do processo em meio aquoso e em 1,2-dicloroetano é exotérmica, sendo que o aumento do número de carbonos da diamina provoca um aumento na exotermicidade do processo em 1,2-dicloroetano e uma diminuição, em água.⁶⁸

A intercalação de uma diamina aromática, a piridina, em fosfato de zircônio, tanto na forma alfa quanto na gama, mostrou um processo exotérmico. Entretanto, a intercalação da amina na forma alfa foi mais exotérmica que na forma gama, $-59,3$ e $-21,9 \text{ kJmol}^{-1}$, respectivamente. Essa diferença pode ser atribuída à necessidade de expansão da distância interlamelar para acomodar as moléculas de piridina, que ocorre com a forma alfa, sendo este comportamento não observado na forma gama.

2. OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo a síntese e caracterização dos fosfatos ácidos de titânio(IV) amorfo e cristalino, na forma alfa, além da modificação do composto cristalino através de troca iônica com sódio e de intercalação com íons butilamônio.

O estudo com fosfato ácido cristalino consistiu na intercalação de alquildiaminas, com caracterização dos compostos obtidos, além do acompanhamento termoquímico do processo, tendo como propósito a aquisição de correlações com o número de carbonos da alquildiamina.

Com o fosfato ácido amorfo investigou-se a obtenção de dados termodinâmicos de troca iônica com os cátions metálicos divalentes de zinco, cobre, níquel, cobalto, cádmio, mercúrio e chumbo, cujos dados possibilitaram a verificação de comparações com os dados das isotermas de troca desses metais com a superfície.

Todos os fosfatos cristalinos, os fosfatos ácido e sódico e intercalado com íons butilamônio, foram utilizados na troca iônica com cobre e zinco, utilizando os sais acetato, nitrato e cloreto, além de um complexo de nitrato de bis(etilenodiamina)cobre(II) e os valores termodinâmicos dos processos possibilitam um melhor entendimento do processo de troca iônica.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Soluções

TETRACLORETO DE TITÂNIO

O tetracloreto de titânio (Aldrich) foi dissolvido em uma solução aquosa aproximadamente $4,0 \text{ mol dm}^{-3}$ de ácido clorídrico, para a obtenção de uma solução aproximadamente $0,3 \text{ mol dm}^{-3}$. A concentração de titânio na solução foi determinada via óxido de titânio.¹⁰⁹ Para tanto, uma alíquota da solução assim preparada foi tratada com hidróxido de amônio concentrado, até que a adição do precipitante ao sobrenadante não cause formação de mais hidróxido de titânio. O precipitado foi filtrado em papel, colocado em um cadinho e calcinado a 973 K por 6 h. O óxido de titânio obtido foi pesado e a quantidade de titânio determinada.

ETILENODIAMINOTETRACETATO DISSÓDICO

As soluções de etilenodiaminotetracetato dissódico (EDTA) foram utilizadas para a padronização das soluções de cátions metálicos. O sal foi seco previamente em estufa controlada a 353 K por 2h.^{110,111} As soluções foram preparadas pela dissolução de uma massa precisa de EDTA em água bidestilada, sendo que as mesmas foram armazenadas em frascos de polietileno.

CÁTIONS METÁLICOS

As soluções de cátions metálicos foram preparadas em água bidestilada na faixa de concentração de $4,0 \times 10^{-3}$ a $0,50 \text{ mol dm}^{-3}$, a partir de cloreto, nitrato ou acetato dos metais. As soluções foram padronizadas com solução de EDTA, utilizando-se em cada caso tampões e indicadores apropriados. Todos os metais utilizados encontram-se na forma divalente. Foram utilizados os sais derivados dos cloretos de cobre (Merck), zinco (Merck), níquel (Ecibra), cádmio (Merck) e cobalto (Baker), nitratos de cobre (Vetec), zinco (Merck), chumbo (Merck) e mercúrio (Baker) e acetatos de cobre (Merck) e zinco (Fisher).^{111,112}

COMPLEXO DE COBRE-ETILENODIAMINA

O complexo nitrato de bis(etilenodiamina)cobre (II) foi inicialmente sintetizado adicionando-se etilenodiamina recém destilada sobre uma solução etanólica de nitrato de cobre em banho de gelo. O precipitado foi filtrado, lavado com éter e seco a 313 K.^{113,114} A solução do complexo foi feita em água bidestilada e a padronização do cobre foi realizado via titulação espectrofotométrica a 745 nm com EDTA.¹¹²

ÁCIDO CLORÍDRICO

As soluções foram preparadas por diluição do ácido concentrado de cerca de 12,0 moldm⁻³ e padronizadas com solução padrão de hidróxido de sódio, usando fenolftaleína como indicador.

n-ALQUILDIAMINAS ALIFÁTICAS

As *n*-alquildiaminas (Merck, de 99,5 a 99,9% de pureza) foram utilizadas sem tratamento prévio, com exceção da 1,2-etilenodiamina, que foi destilada antes do uso. Foram utilizadas as seguintes alquildiaminas: 1,2-etilenodiamina (*en*), 1,3-propileno-diamina (*pda*), 1,4-butilenodiamina (*buda*), 1,5-pentametilenodiamina (*pmda*), 1,6-hexametilenodiamina (*hmda*), 1,8-octametilenodiamina (*omda*) e 1,9-nonametilenodiamina (*nmda*). As soluções de 1,2-etilenodiamina foram preparadas nos meios aquoso e metanólico e as demais alquildiaminas, somente em solução aquosa. A faixa de concentração utilizada variou de 1,0x10⁻³ a 1,0 moldm⁻³. As soluções aquosas das alquildiaminas foram padronizadas com solução de HCl, utilizando-se como indicador uma mistura de verde de bromocresol-vermelho de metila, na proporção de 5:1.¹¹⁵ As soluções metanólicas de *en* foram padronizadas através de digestão das mesmas em presença de selênio e ácido sulfúrico concentrado. Após a carbonização da amostra, ocorreu um tratamento com soluções a 33 % (v/v) de peróxido de hidrogênio e de ácido sulfúrico, até a solução tornar-se límpida. A seguir, a solução foi diluída numa solução de álcool polivinílico e acrescentado o reagente de Nessler à mesma. A diluição resultante foi então analisada em espectrofotômetro a 460 nm.¹¹⁶

3.2. Síntese dos Fosfatos

FOSFATO DE TITÂNIO AMORFO

O fosfato de titânio amorfo (TPA) foi preparado pela adição lenta de uma solução aquosa ácida $5,0 \times 10^{-2} \text{ moldm}^{-3}$ de tetracloreto de titânio a uma solução aquosa $5,0 \times 10^{-2} \text{ moldm}^{-3}$ de hidrogenofosfato dissódico (Quimis), sob agitação constante, na proporção volumétrica 1:2. O pH da mistura reacional foi ajustado em 2,0 por adição de solução concentrada de hidróxido de sódio. Após isso, o gel precipitado é deixado em repouso por 24 h na solução mãe. A seguir, o material foi filtrado, lavado com água bidestilada até pH 4,0 e seco a 313K. O material seco foi então triturado e peneirado, sendo que o tamanho de partícula de interesse foi de 45-60 mesh. Em seguida, a fração selecionada foi tratada com ácido nítrico $1,0 \text{ moldm}^{-3}$ por 70 h. Após esse período, o sobrenadante foi descartado e o sólido lavado diversas vezes com água bidestilada até que o pH do sobrenadante fosse 4,0. Desse modo, o TPA ficou em condições de uso no processo de troca iônica.⁵

α -FOSFATO ÁCIDO DE TITÂNIO

Na preparação do α -fosfato ácido de titânio (TPH) foram utilizados três diferentes métodos de obtenção:

- 1) O material amorfo, obtido anteriormente, foi dissolvido em uma solução $12,0 \text{ moldm}^{-3}$ de ácido fosfórico, numa proporção de 1,0 g de trocador para $40,0 \text{ cm}^3$ de ácido. A solução foi refluxada a 433 K por 168 h. O sólido formado foi filtrado, lavado com água bidestilada até pH 4,0, seco a 313 K por uma noite e deixado em dessecador com pentóxido de fósforo até massa constante.⁶⁸
- 2) Nesta caso, o material de partida foi o óxido de titânio (Merck), o qual foi refluxado por uma noite com uma solução de ácido fosfórico 85 %, numa proporção de 2,0 g de óxido para $50,0 \text{ cm}^3$ de ácido. A seguir foi adicionado $30,0 \text{ cm}^3$ de água bidestilada e a reação continuou em refluxo por mais 72 h. O material foi filtrado, lavado diversas vezes com água bidestilada, até o valor do pH do sobrenadante fosse 4,0, e posteriormente, com acetona. O composto obtido foi seco em estufa a 313 K por uma noite e colocado em dessecador como descrito acima.²⁴
- 3) O método aqui utilizado foi o de precipitação direta do material cristalino. Para tanto, foi preparada, em béquer de polietileno, uma solução aquosa de $6,2 \times 10^{-2}$ moles de tetracloreto de titânio em $3,0 \text{ moldm}^{-3}$ de HF à qual foi adicionado $0,50 \text{ dm}^3$ de solução

aquosa $6,3 \text{ mol dm}^{-3}$ de ácido fosfórico. A solução foi então aquecida a 333 K por uma semana, sendo o volume da mistura mantido constante por adição de água bidestilada. Após o primeiro sinal de precipitação, o material foi deixado em contato com a solução por mais 24 h, sendo então separado por filtração e tratado como descrito acima.¹⁹

3.3. Modificações do Fosfato Ácido de Titânio Cristalino

α -FOSFATO SÓDICO DE TITÂNIO CRISTALINO

A síntese do fosfato sódico de titânio (TPNa) foi realizada através da troca do próton do composto na forma ácida (TPH) por íons sódio. O processo ocorreu através de um processo de batelada, onde amostras de 0,25 g de TPH foram colocadas em contato com $32,0 \text{ cm}^3$ de solução $0,10 \text{ mol dm}^{-3}$ de cloreto de sódio. Sobre a solução de cloreto de sódio foram adicionados, sob agitação constante, $18,0 \text{ cm}^3$ de uma solução $0,10 \text{ mol dm}^{-3}$ de hidróxido de sódio, evitando que o pH da solução fosse superior a 8,0. Os frascos foram então colocados sob agitação, por 120 h, a $298 \pm 1 \text{ K}$.¹¹⁷ Após o período de contato, o sólido foi separado do sobrenadante por centrifugação e tratado como descrito acima. A quantidade de sódio no sobrenadante foi determinado via fotometria de chama e a diferença entre as quantidades inicial e final forneceu o teor de sódio na amostra.¹¹⁸

INTERCALAÇÃO DE ÍONS BUTILAMÔNIO EM TPH

A intercalação dos íons butilamônio foi realizada colocando-se amostras de 1,0 g de TPH em contato com $0,10 \text{ dm}^3$ de uma solução aquosa de $0,25 \text{ mol dm}^{-3}$ de uma mistura de butilamina e cloreto de butilamônio, na proporção 1:1, a $298 \pm 1 \text{ K}$, por 24 h. A seguir, o fosfato de titânio cristalino intercalado com íons butilamônio (TPBA) foi separado por centrifugação, lavado com água bidestilada e seco por uma noite em estufa a 313 K.¹¹⁹

3.4. Troca iônica/intercalação em solução

MÉTODO DE BATELADA

O método de batelada foi utilizado na obtenção das isotermas de tempo e de concentração tanto na troca iônica como na intercalação de alquildiaminas. Neste método, cerca de 0,15 g do fosfato, contido em frasco de polietileno, é colocado em contato com 20,0 cm³ da solução de sal metálico, no caso de troca iônica, ou alquildiamina, no caso de intercalação. A seguir, o frasco é colocado em um agitador orbital termostatizado a 298 ± 1 K e o sistema é agitado por tempo determinado. O material sólido é separado do sobrenadante por centrifugação e seco a 313 K por uma noite, em estufa. O sobrenadante é então titulado e o número de moles fixos, de metal divalente ou alquildiamina, por grama de trocador (n_f) para cada ponto foi calculado por:

$$n_f = \frac{(n_i - n_s)}{m}$$

onde n_i e n_s são os números de moles inicialmente adicionados e determinados no sobrenadante, respectivamente e m é a massa do trocador.

INFLUÊNCIA DO SOLVENTE

A influência do solvente sobre a intercalação foi testada utilizando-se soluções aquosa e metanólica de 1,2-etilenodiamina e o trocador TPH. Foram determinadas as influências do solvente sobre o número de moles fixos da alquildiamina em função do tempo de contato e em função da sua concentração.

INFLUÊNCIA DO TEMPO

As isotermas com variação do tempo foram realizadas via método de batelada, utilizando soluções aquosas das alquildiaminas com número de carbono par, sendo TPH a matriz hospedeira. A isoterma de variação com o tempo foi obtida mantendo constante a concentração da alquildiamina em estudo e variando-se o tempo de contato da solução com o material cristalino de 15 minutos a 8 horas. Esse estudo tem como finalidade a obtenção do melhor tempo de contato da solução com o fosfato ácido de titânio, tendo como objetivo atingir a intercalação máxima.

INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO

As isotermas obtidas nesse tópico foram realizadas tanto para intercalação como para a troca iônica. O tempo de contato foi pré-determinado em ambos os processos, sendo de 4 h para a troca iônica dos metais divalentes cobre e zinco, além do complexo de cobre-etilenodiamina, com TPH, TPNa e TPBA, e de 1 a 8 h para a intercalação de alquildiaminas em TPH. Tendo o tempo de contato fixo, a variação da isoterma ocorre na concentração da solução, que foi de $1,0 \times 10^{-3}$ a $1,0 \text{ mol dm}^{-3}$ para as soluções metálicas e de alquildiamina. Após a troca iônica/intercalação, o sólido isolado foi analisado.

3.5. Caracterização

Os compostos de troca iônica e intercalação foram caracterizados através de espectroscopia na região do infravermelho, difratometria de raio-X, termogravimetria, calorimetria exploratória diferencial, ressonância magnética nuclear de ^{31}P e ^{13}C , área superficial, porosidade e análise elementar.

ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

Os espectros de absorção da região do infravermelho foram obtidos através do espectrofotômetro FTIR 1600 da Perkin-Elmer, utilizando pastilhas de KBr e a faixa de leitura de 4000 a 400 cm^{-1} . Foram feitos espectros dos trocadores puros, TPH, TPNa e TPBA e dos materiais obtidos após o processo de troca iônica e de intercalação. Esta técnica foi utilizada para a caracterização dos grupos químicos presentes nos materiais antes e após a troca ou intercalação.

DIFRATOMETRIA DE RAIO-X

Os difratogramas dos compostos foram obtidos em um difratômetro de raio-X modelo XD3A, marca Shimadzu, na faixa de $2\theta = 3$ a 50° , utilizando como fonte de radiação o Cu (K_α) e os analisados em forma de pó. Os difratogramas foram úteis na determinação da cristalinidade do material obtido, bem como da distância interlamelar do mesmo, através da aplicação da lei de Bragg.¹¹⁸

TERMOGRAVIMETRIA E CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL

As curvas termogravimétricas (TG) e de calorimetria exploratória diferencial (DSC) dos materiais foram realizadas em sistema DuPont modelo 9900, em intervalo de temperatura compreendido entre 0 a 950°C e 0 a 600°C, respectivamente. As amostras foram pesadas em cápsulas de alumínio e a velocidade de aquecimento foi de $8,3 \times 10^{-2} \text{ Ks}^{-1}$, sob fluxo de nitrogênio seco, sendo que na técnica de DSC foi utilizado o índio como substância de referência.

A termogravimetria foi usada na avaliação da perda de massa dos compostos com o aumento da temperatura, além de ser um método utilizado na determinação da quantidade de alquildiamina intercalada nas lamelas do fosfato ácido de titânio.

O DSC foi empregado como caracterizador das matrizes lamelares e dos compostos resultantes da troca e da intercalação. Esta técnica possibilita verificar mudanças entálpicas relacionadas com perda de massa do composto e das transformações físicas, que possam acontecer no processo de aquecimento.

RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN) NO ESTADO SÓLIDO DE ^{31}P E ^{13}C

Os espectros no estado sólido de RMN de ^{31}P e ^{13}C foram realizados no espectrômetro AC 300/P Bruker, utilizando a técnica da rotação do ângulo mágico (MAS), onde a amostra é rotacionada no ângulo de $54,7^\circ$ em relação ao campo aplicado, e que serve para anular ou reduzir as interações anisotrópicas da amostra.^{119,120} Nos espectros de ^{31}P foram utilizados ácido fosfórico 85 % ($\delta = 0$) e fosfato de amônio ($\delta = 0,8$), como padrão primário e secundário, respectivamente. A técnica foi utilizada para a observação dos grupamentos fosfatos presentes nos materiais cristalinos e no material amorfo, além da observação dos grupamentos fosfatos e metílicos nos materiais de intercalação. Os compostos de troca iônica não foram submetidos a esta técnica pelo fato de que cobre é paramagnético e pela grande quantidade requerida de material para a análise, que é cerca de 1 g.

ÁREA SUPERFICIAL

A medida de área superficial de TPH foi obtida no medidor de área superficial da Micrometics, modelo Flowsorb II, usando a adsorção de nitrogênio gasoso sobre a superfície, a 77 K, o qual é conhecido como método de BET.¹²¹

POROSIDADE

A porosidade de TPH e dos compostos de intercalação foi obtida através de inclusão de mercúrio nos poros dos mesmos. O porosímetro de mercúrio utilizado foi um aparelho da Micrometrics, Modelo 932, no qual a porosidade é determinada pela diferença de volume na amostra causada pela entrada do mercúrio dentro dos poros dos materiais.

ANÁLISE ELEMENTAR

O composto TPBA foi submetido à análise elementar para a determinação da quantidade de amina existente no material. Para tanto, foi utilizado um analisador elementar PE-2400 da Perkin Elmer.

3.6. Calorimetria

3.6.1. Calorimetria de intercalação

O processo de intercalação das alquildiaminas em TPH foi acompanhado pelo sistema calorimétrico LKB 8700, através do procedimento de quebra de ampola. Neste sistema, o fosfato cristalino ácido (TPH) é colocado em uma ampola de vidro, a qual após termostatização, é quebrada em 0,10 dm³ de uma solução conhecida de alquildiamina. Os detalhes da quebra e do aparelho são descritos a seguir.

SISTEMA CALORIMÉTRICO LKB 8700

O sistema calorimétrico consiste de um vaso reacional de 0,10 dm³, tendo em seu interior um termistor, uma resistência de aquecimento e um agitador de ouro, como visto na Figura 5.

Primeiramente, a ampola contendo TPH foi fixada nas hélices do agitador, como indicado na Figura 5. A seguir, coloca-se 0,10 dm³ de uma solução conhecida de alquildiamina no vaso reacional, o qual é preso a uma tampa de bronze cromada que ajusta-se hermeticamente a um cilindro do mesmo material. Esse sistema é colocado em um banho termostatizado a $298,15 \pm 0,01$ K.

Após a termostatização, a ampola é abaixada, utilizando-se um dispositivo existente na tampa, até que atinja a ponta de safira existente no fundo do vaso calorimétrico e na quebra acontece uma uniformização da suspensão devido à agitação, ocorrendo a intercalação da alquildiamina no composto cristalino.¹²²⁻¹²⁵

Essa intercalação é seguida de efeito térmico, que é detectado pelo termistor, cujo sinal é ampliado e registrado através de um dispositivo acoplado ao calorímetro. A calibração desse efeito produzido é feita através de calibração elétrica, onde existe passagem de corrente conhecida sobre a resistência do vaso reacional, cujo efeito térmico é também registrado. As comparações destes efeitos possibilitam a determinação da entalpia de intercalação, como será visto a seguir.

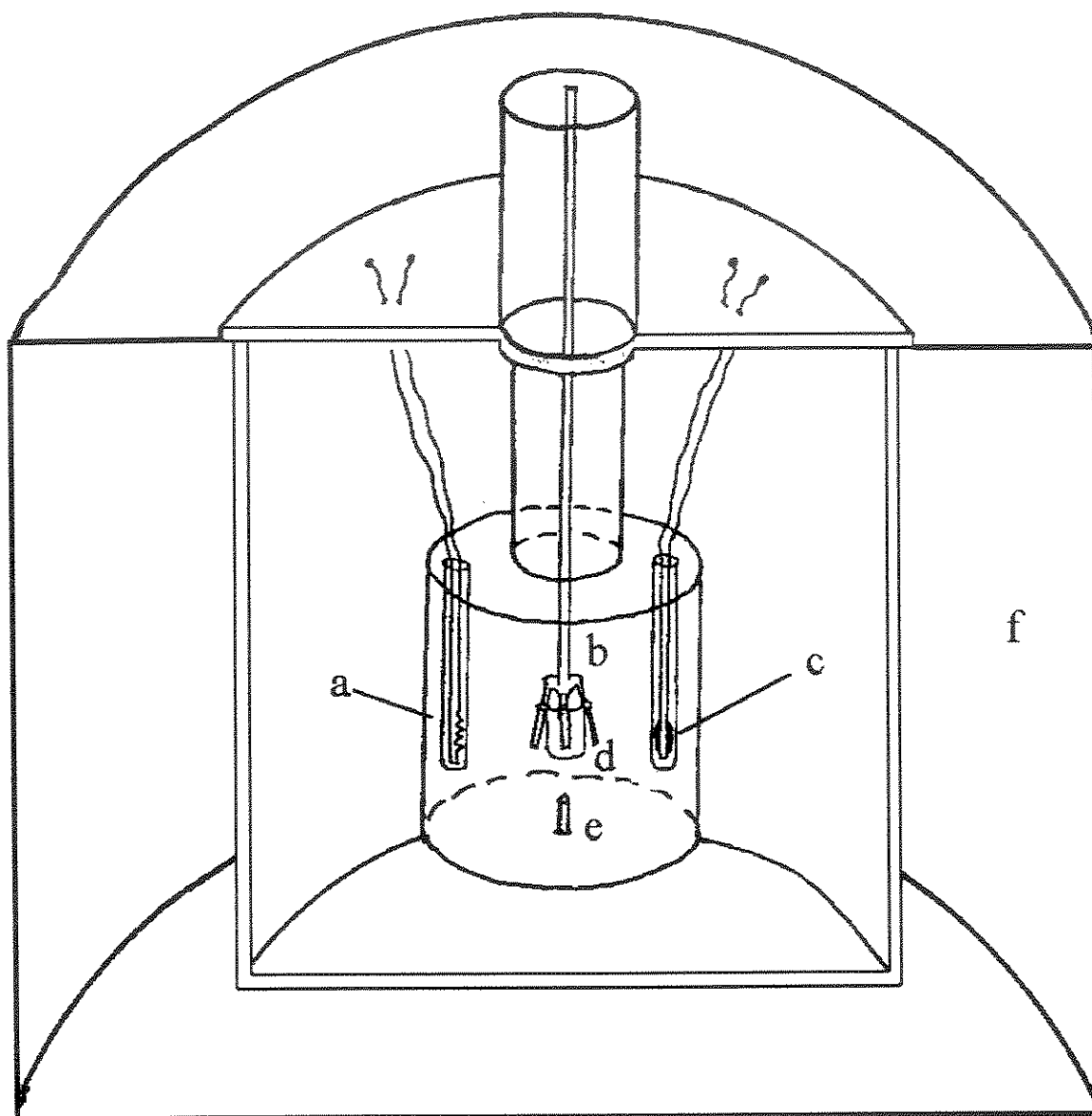


Figura 5. Esquema do vaso calorimétrico do sistema de precisão LKB-8700, sendo (a) resistor de calibração, (b) agitador e suporte da ampola, (c) termistor, (d) ampola de vidro, (e) ponta de safira e (f) banho de água termostatizado.

DETERMINAÇÃO DA ENTALPIA DE INTERCALAÇÃO

As entalpias de intercalação foram obtidas através da comparação entre o efeito térmico causado pelo processo de intercalação, após a quebra da ampola contendo o fosfato de titânio e o efeito térmico causado pela calibração elétrica.

O cálculo do efeito térmico é efetuado com o auxílio das tangentes das curvas tempo-efeito térmico.¹²⁶ Para melhor ilustrar o método, será utilizada a curva referente à intercalação de 0,97 mmol de *hmda* em 0,07524 g de TPH (Figura 6), exemplificando neste caso o efeito exotérmico da intercalação. A quantidade de alquildiamina intercalada foi determinado pela titulação de alíquotas do sobrenadante no final do processo. Para tanto, as mesmas foram pipetadas do sobrenadante após a centrifugação da suspensão obtida na quebra de ampola. Além da análise do sobrenadante, o material intercalado obtido foi seco para posterior análise via difratometria de raio-X.

As curvas obtidas, após a quebra da ampola e da calibração, podem ser interpretadas através de sua divisão em segmentos distintos, e que podem ser estendidos a todas as curvas obtidas. Na Figura 6 notam-se os segmentos:

\overline{AB} = linha base antes da quebra de ampola;

\overline{BC} deslocamento devido ao efeito térmico do processo de intercalação;

\overline{CD} = linha base após a quebra;

\overline{DE} = deslocamento devido à calibração elétrica;

\overline{EF} = linha base após calibração.

Os deslocamentos a e b são tomados quando as áreas de cada lado dos segmentos \overline{BC} e \overline{DE} são iguais ($1 = 2$ e $3 = 4$).

A calibração elétrica é feita através de aplicação de uma corrente i , por um período de tempo t , através de uma resistência R , o que resulta num efeito de dissipação térmica (Q_{cal}), que é dado por:

$$Q_{cal} = Ri^2t\varepsilon$$

onde ε é uma medida de resistência fornecida pelo aparelho, cujos valores estão no intervalo de 0,9900 a 1,01099 V. Desse modo, obtêm-se o valor do deslocamento b , em joule, e então é possível a determinação da variação da entalpia devido à intercalação:

$$Q_{obs} = Q_{cal} \frac{a}{b}$$

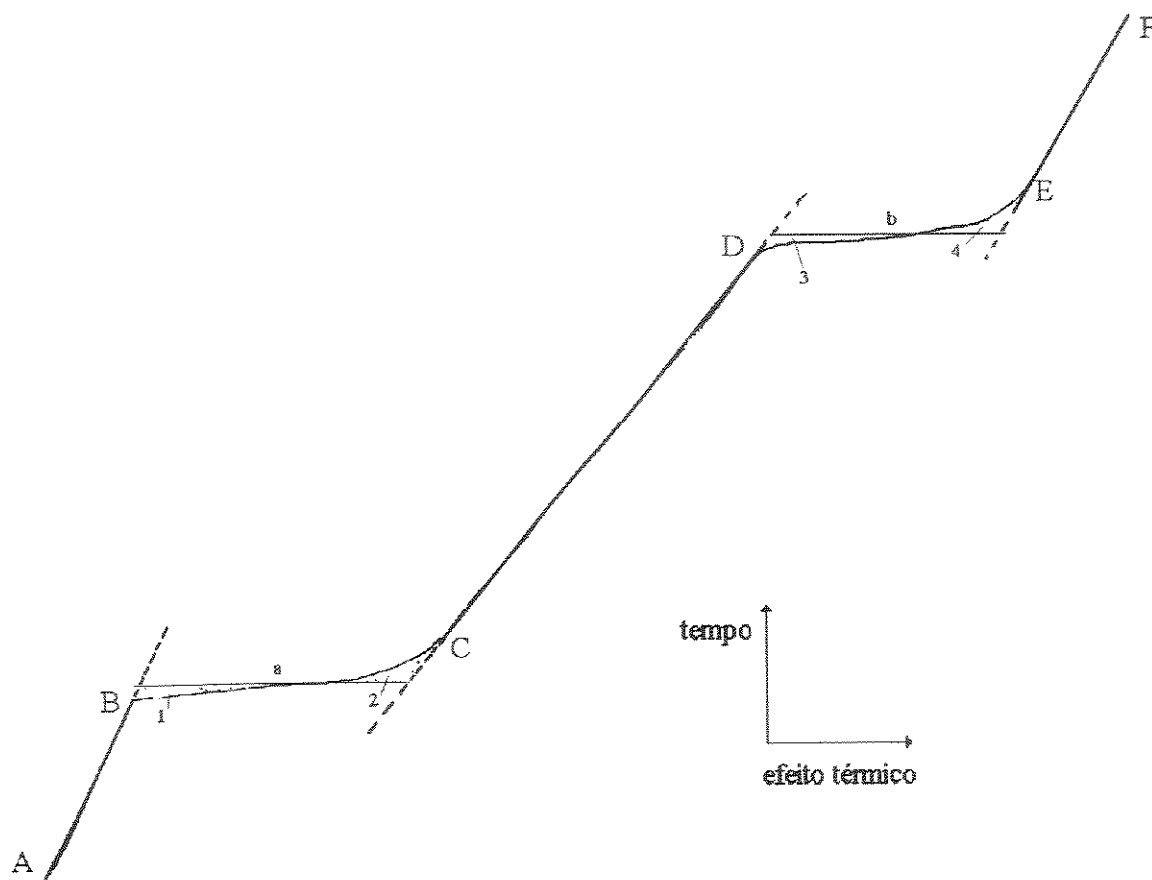


Figura 6. Efeito térmico da intercalação de 0,97 mmol de *hmda* em 0,07524 g de TPH.

Foram realizados também quebras de ampolas do fosfato sobre o solvente puro. Neste caso, o efeito térmico da hidratação do fosfato pelo solvente mostrou-se nulo. Assim, o efeito térmico observado na intercalação deve-se apenas à intercalação da alquildiamina no sólido.

Sabendo-se que $Q_{\text{obs}}/m = n_f \Delta H_{\text{int}}$, logo o gráfico do número de moles fixos (n_f) em função de Q_{obs}/m , onde m é a massa da amostra, é possível obter, através do coeficiente angular da reta, a entalpia de intercalação (ΔH_{int}), do processo genérico:



Para a obtenção do coeficiente angular fez-se uso do método dos mínimos quadrados.¹²⁷ Os valores experimentais obtidos, para a intercalação de todas as alquildiaminas encontram-se no apêndice I. Foram utilizadas de cinco a nove medidas calorimétricas para o cálculo de ΔH_{int} .

A Tabela 1 mostra os valores de n_f e Q_{obs}/m para a intercalação de *nmda* em TPH e a Figura 7 mostra o gráfico construído a partir desses dados. Nesse caso, o valor da entalpia de intercalação para o processo foi de $-(74,22 \pm 1,75)$ kJmol⁻¹.

Tabela 1. Dados calorimétricos da intercalação de *nmda*, em solução aquosa, em TPH a $298,15 \pm 0,01$ K.

Massa	$n_f \times 10^3$	$-(Q_{obs}/m)$
g	molg ⁻¹	Jg ⁻¹
0,07161	0,35	31,39
0,08380	0,50	48,87
0,07264	0,83	78,19
0,07446	1,26	97,52
0,05500	3,32	259,00
0,05404	3,37	257,19

3.6.2. Calorimetria de troca iônica

A troca iônica entre os cátions e o complexo de cobre-etilenodiamina e as superfícies TPA, TPH, TPNa e TPBA foi acompanhada calorimetricamente pelo sistema isotérmico do tipo LKB-2277, denominado Monitor de Atividade Térmica (Figura 8).

As amostras são introduzidas no aparelho através dos cilindros de medidas, os quais são mantidos à temperatura constante, com o auxílio um banho termostaticado, a $298,15 \pm 0,01$ K. As medidas, no cilindro, ocorrem através de um par de termopilhas de semicondutores, as quais atuam como sensores de calor e estão em contato direto com o bloco metálico termostaticado. A amostra é pré-termostaticada dentro do cilindro, no trocador de calor, antes de ser introduzida no copo de medida. Os cilindros são construídos em pares, sendo que um dos cilindros é utilizado na colocação do sistema de titulação e o outro, para a colocação de uma ampola metálica com a solução de referência, no caso água bidestilada.

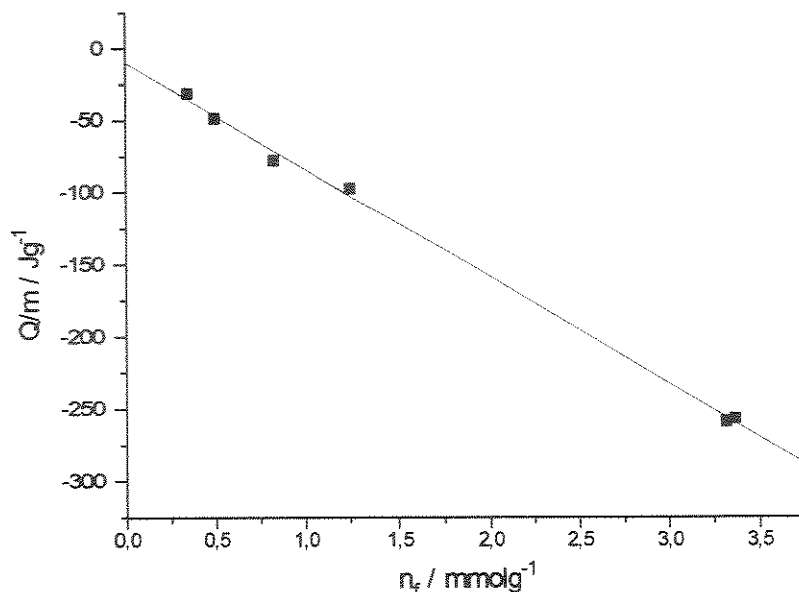


Figura 7. Intercalação de *nmda* em TPH, mostrando o efeito térmico Q_{obs}/m versus o número de moles fixos (n_f).

SISTEMA DE TITULAÇÃO CALORIMÉTRICA DO APARELHO LKB-2277

O sistema de titulação calorimétrico consiste de uma haste onde localizam-se um motor de agitação removível, três trocadores de calor e a cela de titulação propriamente dita, como pode ser visto na Figura 9.

A cela de titulação utilizada é um cilindro de aço inox revestido internamente de teflon, para evitar o ataque dos cátions metálicos. A agitação da solução ou suspensão é feita através de um agitador de vidro acoplado ao motor do aparelho.

No interior da cela é colocado cerca de 20 mg do trocador de interesse e acrescenta-se 2,0 cm³ de água bidestilada. A cela é então conectada à haste e o sistema é posto no cilindro de medidas para termostatar. A descida da haste de titulação calorimétrica até a posição de medidas é realizada em três etapas de descida, sendo que cada etapa demora cerca de 15 minutos.

Quando a cela encontra-se na posição de medida, ou seja entre as termopilhas, o motor da agitação é ligado, na velocidade de 90 rpm e a microbureta de adição adaptada ao sistema calorimétrico. A microbureta consiste em uma microseringa Hamilton, com capacidade para 1,0 cm³, conectada a um parafuso micrométrico Mitutoyo, e de uma cânula de ouro, como pode ser visto na Figura 9.

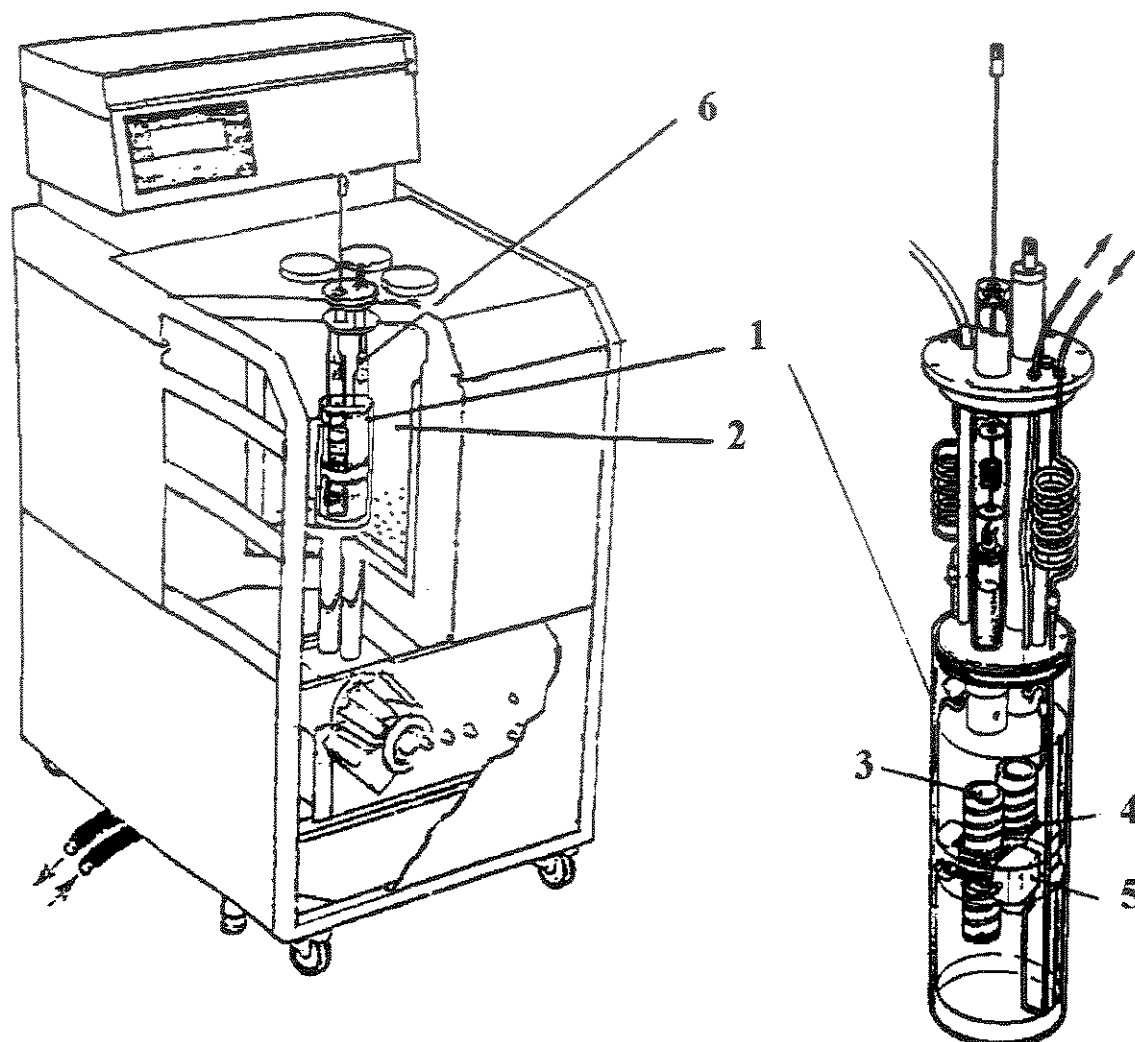


Figura 8. Diagrama do calorímetro isotérmico de condução de calor do tipo LKB-2277 sendo: (1) cilindros de medida, (2) banho de água termostatzada, (3) copo de medida, (4) termopilhas, (5) bloco metálico termostatzados, (6) trocador de calor.

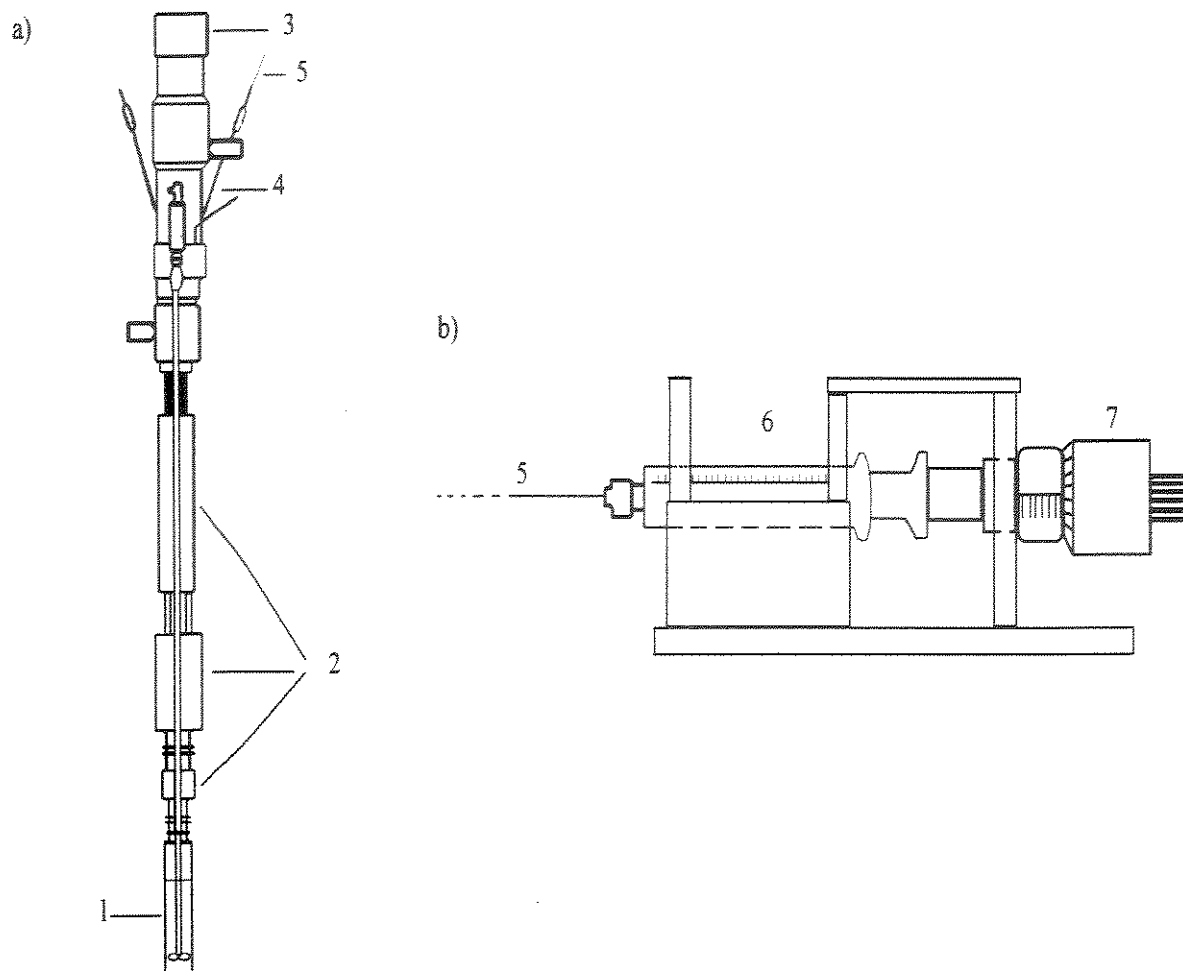


Figura 9. Sistema de titulação calorimétrica do sistema LKB-2277, sendo (a) haste de titulação, contendo (1) cela de titulação, (2) trocadores de calor, (3) motor de agitação removível, (4) cânula de colocação da microseringa, e (b) microbureta, onde (5) é a cânula de ouro, (6) a microseringa e (7) o parafuso micrométrico.

Após um tempo de termostatização da solução na cânula, são feitas as adições de titulante, sendo que o volume incremental é de $8,0$ a $24,0 \times 10^{-3} \text{ cm}^3$. A cada adição, a troca, ou dissolução, provoca um efeito térmico no sistema, que é sentido pelas termopilhas, que envia um sinal elétrico ao calorímetro. Este amplia o sinal e o envia a um registrador acoplado ao mesmo tempo.

A calibração do efeito térmico é feito através de efeito joule, com a utilização de um resistor de alta precisão existente em cada copo de medida no cilindro.

O mesmo procedimento foi utilizado para a determinação da entalpia de diluição da solução metálica em água. A diferença na descrição feita acima está na cela de titulação, onde apenas é colocado água bidestilada.

DETERMINAÇÃO DA ENTALPIA DE TROCA IÔNICA

A determinação do efeito térmico envolvido em cada ponto da titulação calorimétrica é obtida através da comparação da área sobre a curva de efeito térmico obtido experimentalmente ocasionado pela adição do titulante e a curva de calibração elétrica do aparelho. Para uma melhor compreensão, lembramos que a calibração e o efeito térmico da diluição e titulação são fornecidos pelo aparelho em termo de uma curva potência-tempo. Entretanto, é possível estabelecer a relação entre a potência fornecida e o efeito térmico da reação através da equação:

$$Q_{\text{cal}} = P t$$

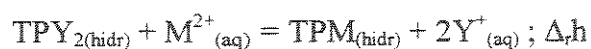
onde P é a potência observada, Q é obtido através da calibração e t é o tempo.

Como exemplo, na Figura 10 temos a curva de calibração, sendo o fundo de escala $300 \mu\text{W}$ e a velocidade do papel no registrador 2 mm min^{-1} . A área do retângulo R é calculada, sabendo-se que $1,0 \text{ cm}$ no eixo P correspondem a $15 \mu\text{W}$ de potência dissipada e $1,0 \text{ cm}$ no eixo t corresponde a 300 s , portanto a área de $1,0 \text{ cm}^2$ de R correspondem a $4500 \mu\text{J}$. As áreas de cada pico nos gráficos de efeito térmico, A , foram medidas com um planímetro e para o cálculo do efeito térmico observado (Q_{obs}) foi utilizada a relação:

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

Um exemplo do tipo de curva obtida na titulação calorimétrica está mostrado na Figura 11. Nela estão uma parte das curvas calorimétricas obtidas na titulação de 0,02020 g de TPBA com uma solução 0,701 mol dm^{-3} de CuCl_2 . Na mesma figura estão as curvas da diluição da mesma solução.

Para a obtenção da entalpia de troca, que pode ser descrito pela equação:



onde, TPY e TPM são as fases trocadora e trocada, respectivamente, M^{2+} e Y^{+} , são os cátions trocantes e trocado, respectivamente, é necessário, inicialmente, a obtenção de três titulações calorimétricas independentes, ou seja, a titulação de diluição, onde é adicionada uma solução do metal em 2,0 cm^3 de água, sem presença do trocador; a titulação de reação, onde a mesma solução metálica é adicionada sobre uma suspensão do trocador no mesmo volume de água; e a titulação de hidratação do trocador, onde apenas o solvente é adicionado na citada suspensão do trocador.

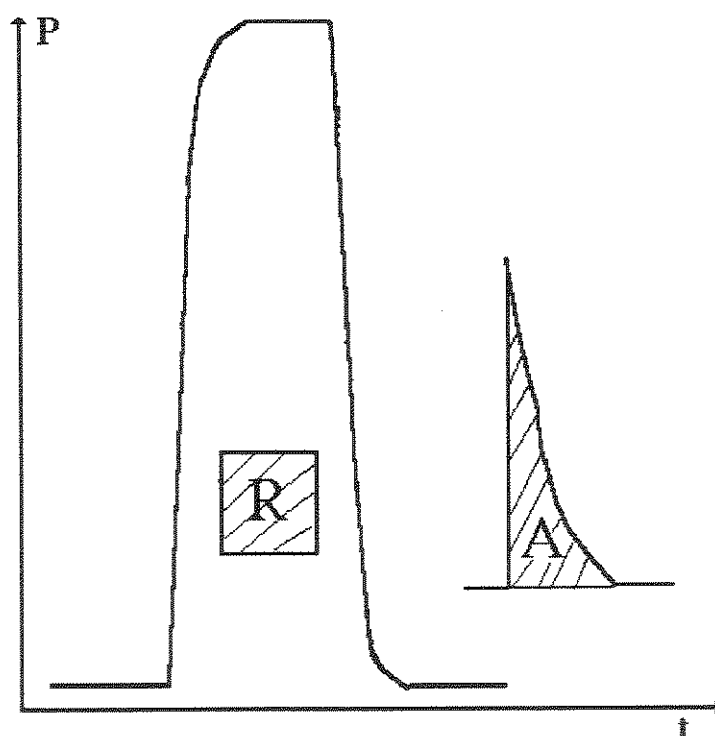


Figura 10. Curva do efeito térmico provocado pela calibração elétrica no sistema calorimétrico LKB 2277.

Esse procedimento é necessário para a eliminação dos efeitos térmicos devido às diluições da solução de metal e da hidratação do trocador pela água. Para todos os trocadores utilizados, a titulação de hidratação do trocador foi nula, então o efeito térmico resultante é obtido pelos valores das entalpias de reação menos os valores das entalpias de diluição em cada ponto da titulação, ou seja, $\Delta_{res}h$ é dado por: $\Delta_{res}h = \Delta_{tit}h - \Delta_{dil}h$. Um exemplo desse procedimento pode ser visto na Tabela 2, representado pela Figura 12, sendo que, a titulação de hidratação do trocador ($\Delta_{hidr}h$) tem efeito zero.

A seguir, os dados resultantes da titulação calorimétrica são ajustados à seguinte equação modificada de Langmuir:¹²⁸

$$\frac{X}{\Delta_r h} = \frac{1}{(K-1)\Delta_{mono} h} + \frac{X}{\Delta_{mono} h}$$

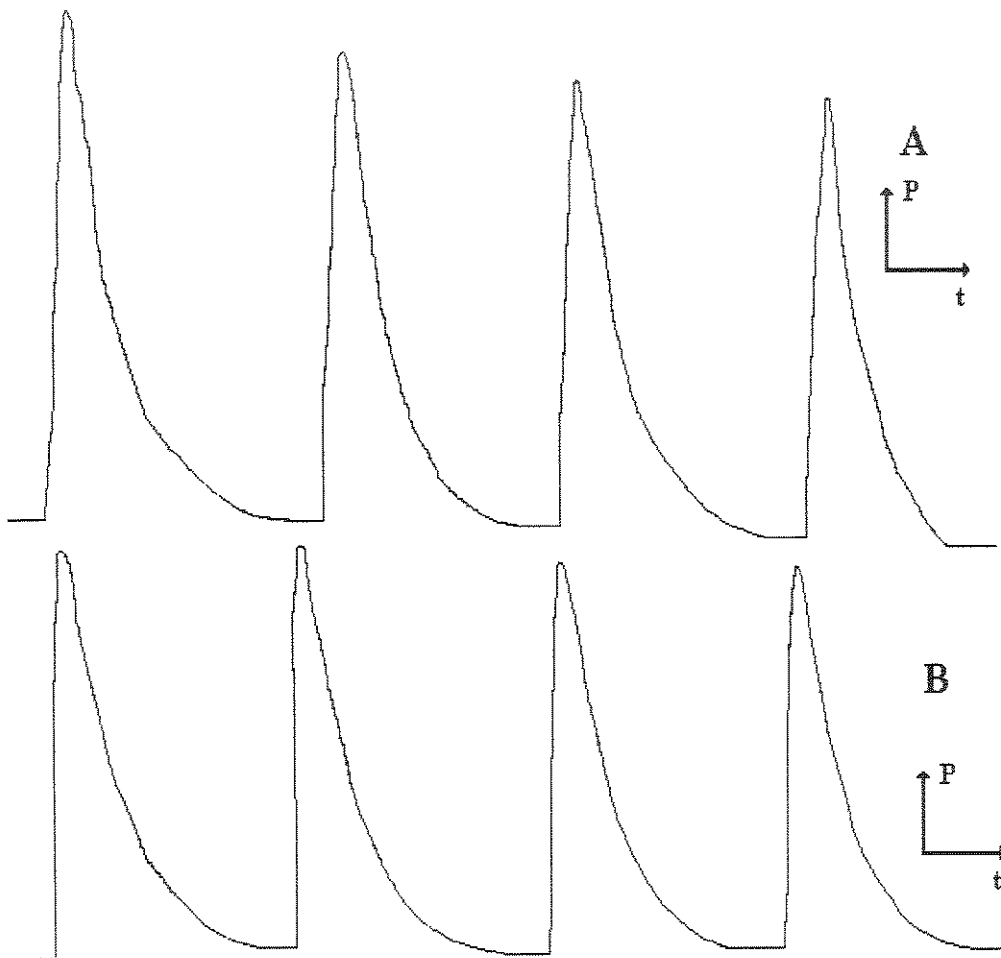


Figura 11. Curvas do efeito térmico provocado por: (A) titulação de 0,02020 g de TPBA com $0,701 \text{ mol dm}^{-3}$ de CuCl_2 e (B) pela diluição da mesma solução.

onde X é a fração molar do cátion em solução após a troca, $\Delta_i h$ é a entalpia integral de troca (Jg^{-1}), obtida através da divisão de $\Delta_{\text{res}} h$ pela massa de trocador utilizado, K é a constante de proporcionalidade, que inclui a constante de equilíbrio, e Δ_{monoh} é a entalpia integral de troca para formação de uma monocamada, por unidade de massa do trocador (Jg^{-1}).

Tabela 2. Somatório dos dados calorimétricos da diluição ($\Sigma\Delta_{\text{dil}} h$) de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ em $2,0 \text{ cm}^3$ de água, titulação em presença de $0,02096 \text{ g}$ de TPNa ($\Sigma\Delta_{\text{tit}} h$) com a mesma solução de zinco e o somatório do efeito térmico resultante ($\Sigma\Delta_{\text{res}} h$).

n_{ad}	$\Sigma\Delta_{\text{dil}} h \times 10^2$	$\Sigma\Delta_{\text{tit}} h \times 10^2$	$\Sigma\Delta_{\text{res}} h \times 10^2$
μmol	J	J	J
0	0	0	0
5,83	-0,54	7,92	8,46
11,65	-1,10	8,26	9,36
17,48	-1,43	10,06	11,48
26,22	-1,84	11,00	12,85
34,96	-2,05	11,53	13,58
43,70	-2,26	11,40	13,66
52,44	-2,63	11,23	13,86
61,19	-2,86	11,06	13,92
69,93	-3,09	10,85	13,94
82,31	-3,27	10,66	13,93
91,05	-3,42	10,53	13,96
99,79	-3,59	10,34	13,93
108,53	-3,76	10,22	13,98

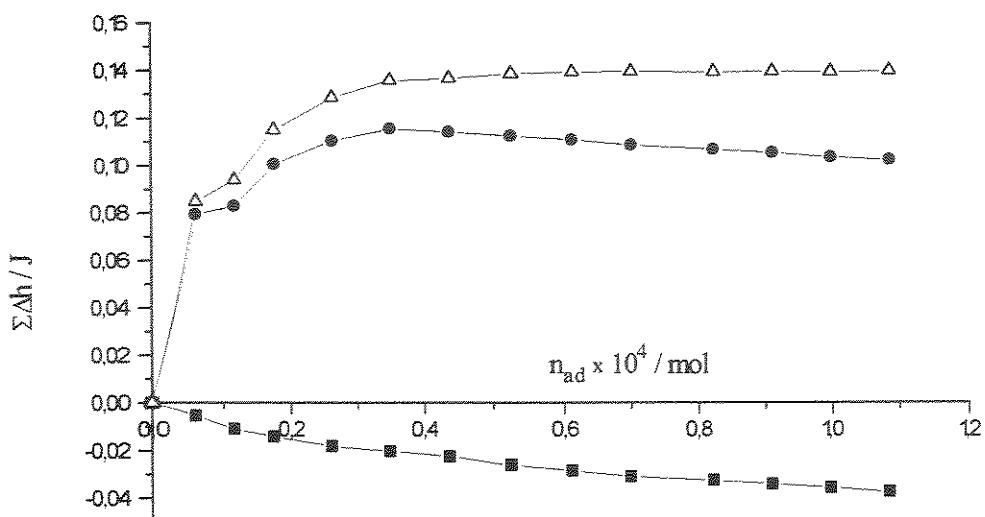


Figura 12. Curvas de titulação de 0,02096g de TPNa em 2,0 cm³ de água com Zn(NO₃)₂ 0,1350 moldm⁻³ a 298,15 ± 0,01 K: (■) diluição, (●) titulação e (Δ) resultante.

Para cada adição do soluto, o valor de X é estimado, pois devido ao pequeno volume de trabalho não é possível retirar aliquotas para a determinação do número de moles do metal no sobrenadante e, conseqüentemente, a fração molar. Por isso, foi utilizada outra equação modificada de Langmuir:¹²⁹

$$\frac{C_s}{n_f} = \frac{C_s}{n^s} + \frac{1}{n^s b}$$

onde C_s é a concentração no equilíbrio do cátion no sobrenadante (moldm⁻³), n_f foi definido na parte experimental (molg⁻¹), n^s é o número de moles máximos de cátion trocável por grama de trocador (molg⁻¹) e b é uma constante. Os dados de C_s e n_f são obtidos via o método de batelada, como citado anteriormente. O valor de n^s e b são obtidos através do coeficiente angular e linear, respectivamente, da forma linearizada da isoterma de troca, isto é, considerando o gráfico de C_s/n_f versus C_s , como ilustrado na Figura 13.

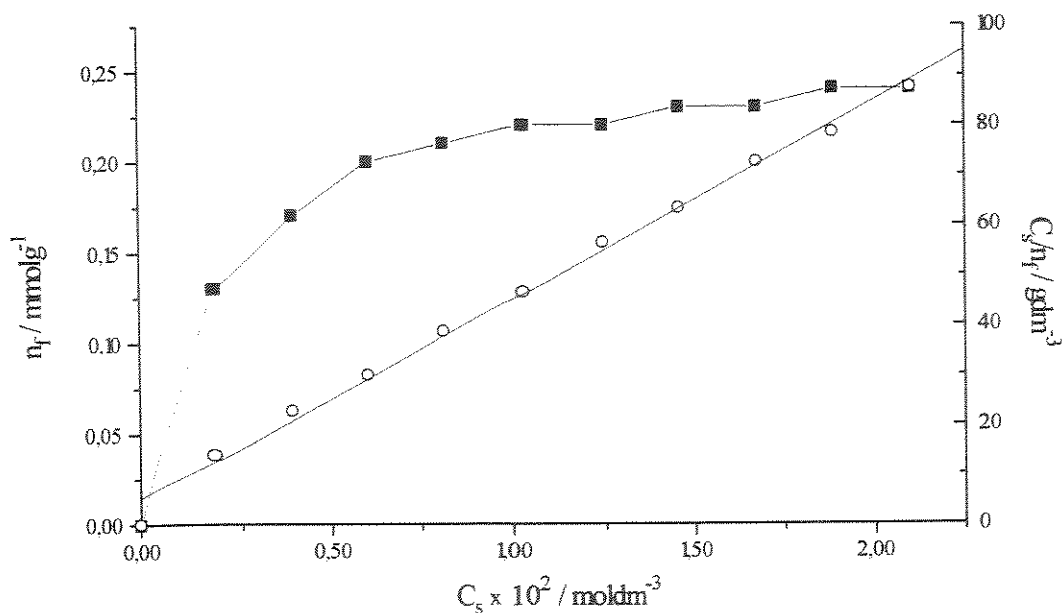


Figura 13. Isoterma de troca para $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ com fosfato de titânio amorfo. Número de moles fixos (n_f) *versus* a concentração no equilíbrio (C_s). A linha reta é a forma linearizada da isoterma.

Através de rearranjo da equação citada acima pode-se chegar a uma fórmula empírica para o cálculo do número de moles do metal no sobrenadante (n_{sob}) e, portanto, da fração molar. A equação, a ser aplicada a cada ponto da titulação, é expressa por:

$$\alpha n_{\text{sob}}^2 + (m - n_{\text{ad}}\alpha + \beta V)n_{\text{sob}} - \beta V n_{\text{ad}} = 0$$

onde α e β são os coeficientes angular e linear da linearização da curva de Langmuir, em g mol^{-1} e g dm^{-3} , respectivamente, n_{ad} é o somatório do número de moles adicionado no ponto da titulação e V , o volume total, em dm^3 .

Assim, com os dados de X , pode-se construir um gráfico de $X/\Delta_r h$ *versus* X , o qual fornece o valor de $\Delta_{\text{mono}} h$ e K , através do coeficiente angular e linear, respectivamente, como mostrado na Figura 14.

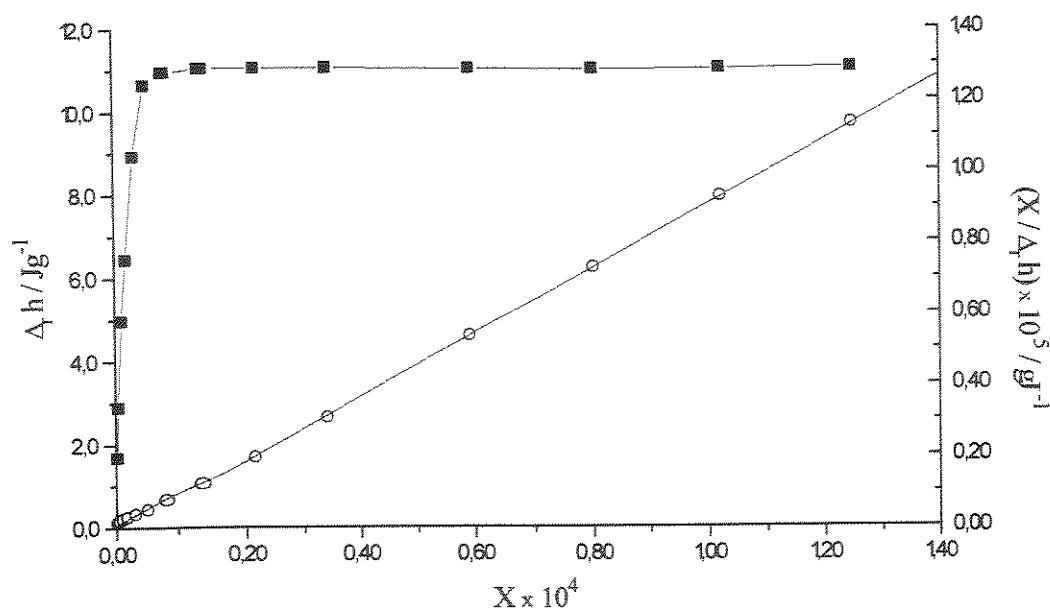


Figura 14. Isotherma Δ_h versus fração molar (X) da titulação calorimétrica de 0,01970 g de TPNa com solução aquosa de $ZnAC_2$ $0,1350 \text{ mol dm}^{-3}$ a $298,15 \pm 0,01 \text{ K}$. A reta é a forma linearizada da isoterma.

A variação de entalpia do processo (ΔH) é então calculada pela expressão $\Delta_{\text{mono}}h = n^s \Delta H$, onde n^s tem o mesmo significado anterior. A variação da energia livre do sistema é calculada através da expressão $\Delta G = -RT \ln K$, onde R é a constante dos gases, cujo valor é $8,314 \text{ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ e T a temperatura absoluta da reação, no caso $298,15 \text{ K}$. E, finalmente, é possível calcular a variação de entropia do sistema através da relação $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$.

3.7. Propagação de erros

Cada medida experimental obtida contém um erro, que advém da precisão do método utilizado para a medição. Isto implica que cada dado obtido através de cálculos possua uma variância, que pode ser determinada se for utilizado o tratamento matemático adequado.

O tratamento matemático da propagação de erros dos dados obtidos baseou-se na aplicação das equações analíticas de propagação das incertezas das medidas obtidas.¹³⁰ As incertezas dos dados conseguidos via regressão linear relaciona-se apenas com a dispersão dos dados da mesma.

Desse modo, os desvios do número de moles máximos de cátions trocáveis por grama de trocador (n^s), da constante b , da entalpia integral de troca ($\Delta_{\text{mono}h}$), da constante de proporcionalidade K e da entalpia do processo (ΔH), foram calculados considerando-se a propagação de erros de uma multiplicação ou divisão. Descrevendo a obtenção dos erros genericamente, será considerado o caso da propagação de erro para a equação:

$$y = \frac{ab}{c}$$

desse modo a equação de obtenção dos desvios é dado como:

$$\frac{S_y}{y} = \sqrt{\left(\frac{S_a}{a}\right)^2 + \left(\frac{S_b}{b}\right)^2 + \left(\frac{S_c}{c}\right)^2}$$

A obtenção dos desvios da energia livre é feito através da relação de desvios para um logaritmo, representado pela equação:

$$y = \log_{10} a$$

cujo desvio é dado por:

$$S_y = 0,434 \frac{S_a}{a}$$

No caso dos desvios da entropia do sistema, a relação de obtenção pode ser generalizada como uma subtração de termos, uma vez que o desvio na temperatura é desprezível. A relação entre os erros de uma soma ou subtração, no caso genérico de três termos, é dado por:

$$S_y = \sqrt{S_a^2 + S_b^2 + S_c^2}$$

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização dos fosfatos

FOSFATO DE TITÂNIO AMORFO

A caracterização do fosfato de titânio amorfo foi realizada anteriormente.¹ Neste tópico apenas serão descritas as principais características do trocador, além de dados complementares obtidos através da ressonância magnética nuclear do estado sólido do composto.

A análise elementar de fósforo e titânio foi realizada pela dissolução de uma amostra do composto em ácido clorídrico concentrado à quente, sendo o titânio determinado por precipitação com hidróxido e pesado na forma de óxido de titânio, pelo método descrito na parte experimental. O fósforo foi determinado pelo método de molibdato de amônio. O resultado obtido forneceu uma proporção molar entre titânio e fósforo de 2,8:1,0.^{5,115}

A curva termogravimétrica do material amorfo apresentou uma perda de massa de 20,5%, a qual se completa em torno de 923 K, o que nos indica a presença de 4,3 moléculas de água.^{5,115} O dado de perda de água, combinado com a proporção molar entre o fósforo e o titânio, pode estabelecer a fórmula mínima do composto como sendo 2,8 TiO₂. 0,5 P₂O₅. 4,3 H₂O ou, escrevendo em forma de pseudo-monoidrogenofosfato, como sendo Ti(HPO₄)_{0,35}.1,17H₂O.^{5,131}

O espectro de infravermelho do composto apresentou a banda característica dos estiramentos P-O na região de 1030 cm⁻¹.⁵

A capacidade de troca iônica foi obtida pelo equilíbrio da mistura de soluções aquosas 0,10 mol dm⁻³ de cloreto de sódio e hidróxido de sódio, na proporção 1:1 (v/v), através do método de batelada, indicando um valor de capacidade de troca iônica de 1,71 mmol g⁻¹.^{5,131,132}

O espectro de ressonância magnética nuclear de fósforo 31 (RMN de ³¹P) mostrou um único pico largo iniciado em 7,6 e terminando em -30,4 ppm, com um máximo em -9,6 ppm, como mostra a Figura 15. O formato do espectro indica que o fosfato está presente na amostra com diferentes ambientes em sua volta, não sendo, portanto, possível identificar os tipos de ligação fosfato envolvidos.^{117,118} Por exemplo, o espectro RMN de ³¹P de fosfato de zircônio amorfo apresentou três picos em -11,8,

-19,7 e -25,5 ppm que foram identificados como três tipos diferentes de fósforo, os quais correspondem a três diferentes ambientes de grupos fosfatos.¹³³

O espectro de RMN pode ser conclusivo quanto à não presença de grupos pirofosfatos na amostra, os quais ocorreriam em torno de -33 ppm, pico este não presente no espectro do material amorfo.¹³⁴

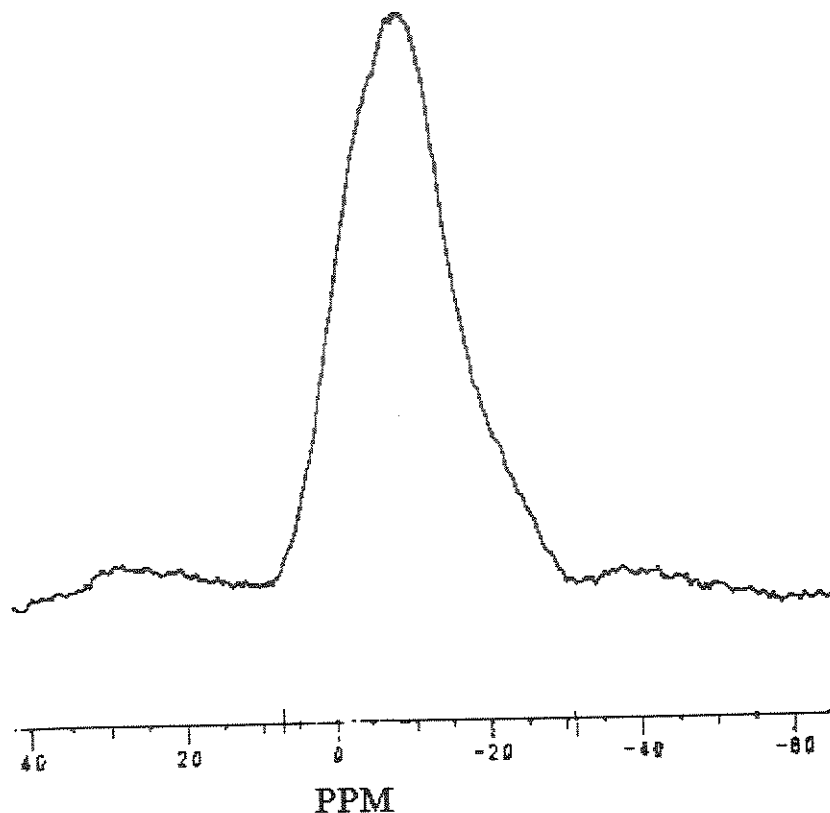


Figura 15. Espectro de ressonância magnética nuclear de fósforo-31 do fosfato de titânio amorfo.

α -FOSFATO ÁCIDO DE TITÂNIO

- Método 1

Este método de preparação já havia sido utilizado anteriormente na síntese do fosfato ácido de titânio.^{68,131} Por isso, a quantidade de fósforo em relação à quantidade de titânio, obtida através de análise elementar do material obtido, foi considerada igual à obtida na síntese anterior do fosfato cristalino, como tendo uma proporção de dois moles de fósforo para um mol de titânio.¹³¹

O espectro de infravermelho (Figura 16) do composto obtido mostrou duas bandas bem definidas em 3555 e 3010 cm^{-1} que podem ser atribuídas às vibrações de estiramento assimétrico e simétrico da ligação O-H, que é devido à presença de água no espaço interlamelar do composto obtido. O estiramento da ligação P-OH está presente em 3478 cm^{-1} e a deformação angular da mesma ligação aparece em 1617 cm^{-1} . A mesma ligação sofre deformações para dentro e fora do plano, que ocorrem em 1250 e 614 cm^{-1} . Além dessas bandas, aparecem outras que podem ser atribuídas ao grupamento PO_4 , como as que ocorrem em 1033 e 1010 cm^{-1} e ao estiramento simétrico da ligação P-O desse grupamento em 1116 e 970 cm^{-1} . O estiramento P-O-P aparece em 722 cm^{-1} .¹³⁵⁻¹³⁸

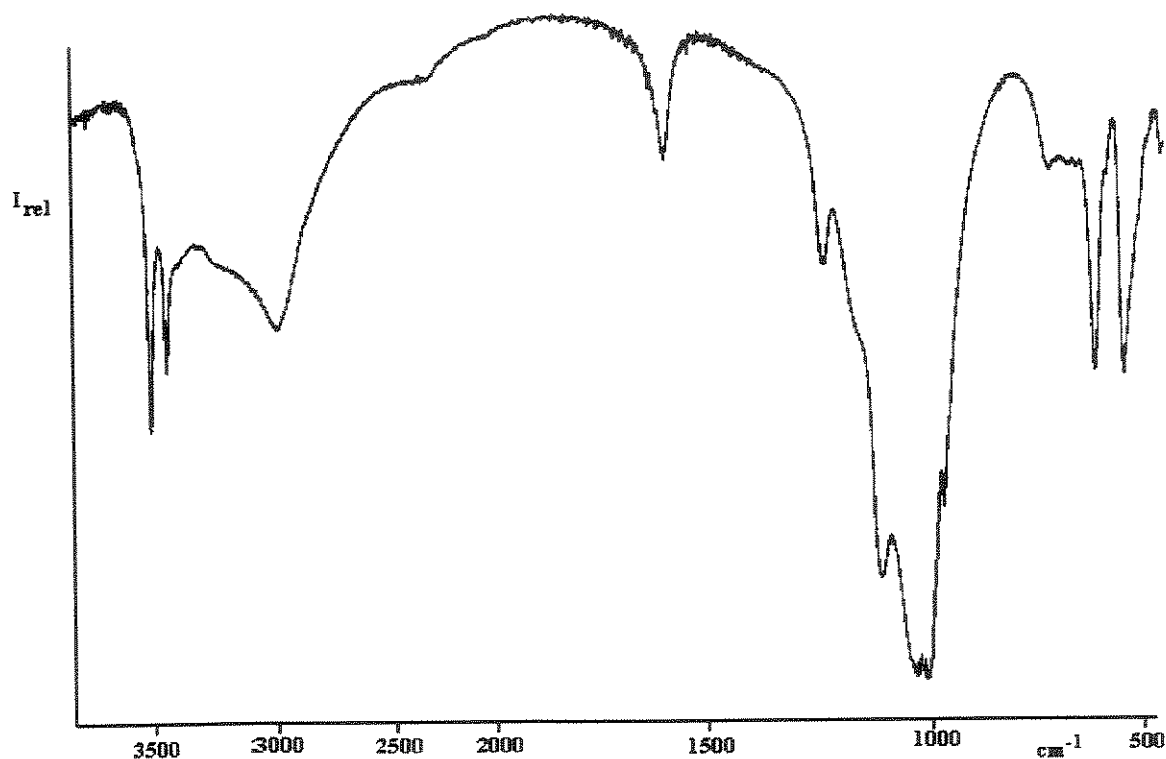


Figura 16. Espectro de infravermelho do α -fosfato ácido de titânio.

A quantidade de água no material foi determinada via termogravimetria. A curva termogravimétrica, como pode ser visto na Figura 17, apresentou duas perdas de água, uma de 9,1 %, na faixa de temperatura de 313 a 550 K e que é atribuída à perda de água de cristalização e outra de 4,2 %, na faixa de 670 a 790 K, que é atribuída à condensação do fosfato a pirofosfato, durante o processo de aquecimento.⁶⁸

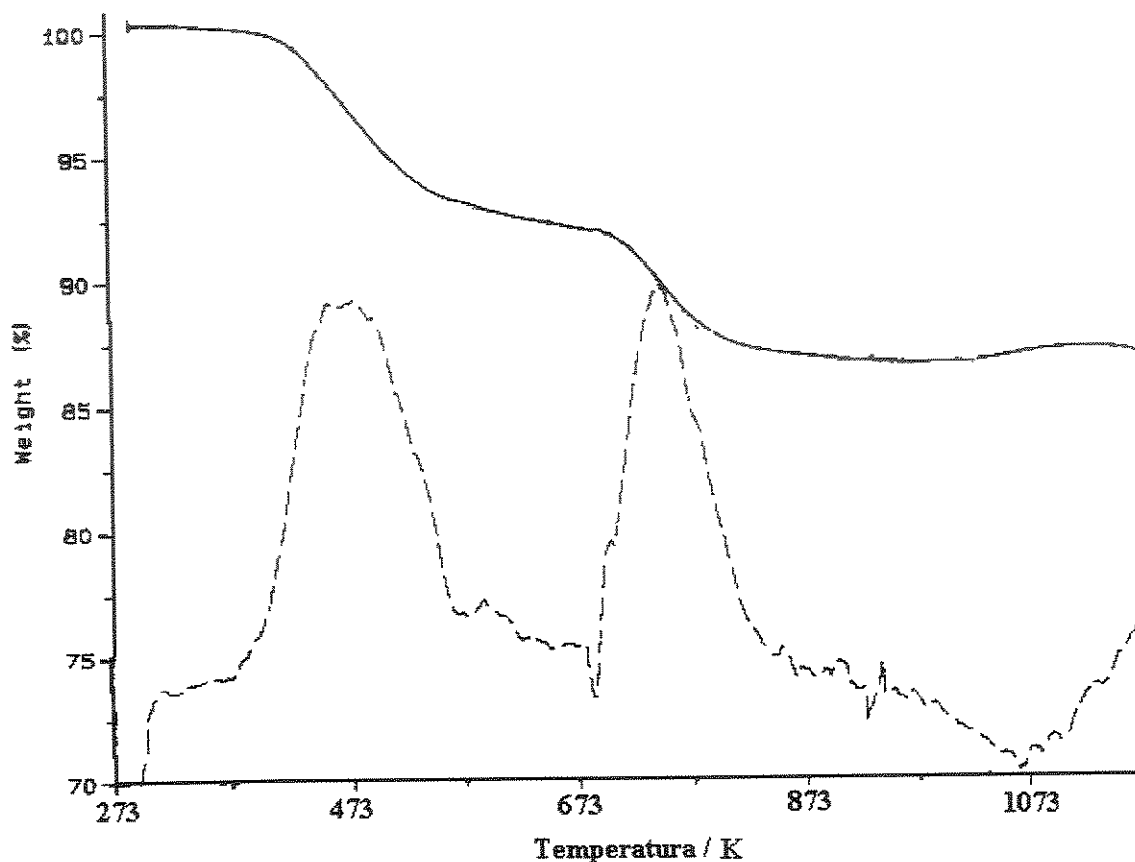


Figura 17. Curva termogravimétrica do α -fosfato ácido de titânio.

Considerando as perdas de água do material, através da curva termogravimétrica, podemos calcular o número de moles de água (n) existentes na fórmula mínima do material. Para tanto foi aplicada a fórmula:^{20,132}

$$\frac{18n}{M + 18n} = \frac{p}{100}$$

onde M é a massa molar do resíduo da termogravimetria, ou seja, $\text{TiO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ que dá a massa molar de 221,84 g, e p é a porcentagem total de perda de água. Com esses dados, obtêm-se que o número de moles de água no composto é dois. Dessa maneira podemos concluir que a fórmula mínima do trocador pode ser escrita como: $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Informações adicionais referentes à perda de massa e mudanças conformacionais do trocador podem ser obtidas através da curva do DSC. A curva do TPH mostrou dois picos endotérmicos largos entre 320 a 620 K. O primeiro pico em 370 K pode ser atribuído a um movimento na água zeolítica do composto, que modifica a forma do fosfato, transformando-a de alfa (α) para zeta (ζ). O segundo pico, com um máximo em 510 K, foi atribuído à saída de um mol de água de hidratação e da conversão da fase zeta (ζ) para a ni (η). Um terceiro pico endotérmico em 790 K foi também observado, sendo atribuído à saída de um mol de água proveniente da condensação dos grupos fosfatos que se convertem à pirofosfato.^{13,131,139,140}

A difratometria de raio-X foi utilizada para a determinação da distância interlamelar do composto obtido. A Figura 18 mostra o difratograma obtido, onde o pico em $2\theta = 11,7^\circ$, ou seja, a primeira reflexão, representa o plano (002) do fosfato, e conseqüentemente, a distância interlamelar do mesmo, que é 756 pm, valor idêntico ao encontrado em literatura para o fosfato de titânio na forma alfa.¹⁴¹

O espectro de RMN de fósforo-31 do material obtido mostrou apenas um único pico fino em -18,6 ppm, como pode ser visto na Figura 19. Esse pico indica que os grupos fosfatos estão na forma protonada e com uma vizinhança uniforme entre eles.¹⁴²

A área superficial do trocador encontrada, via adsorção de nitrogênio, foi de $13,1 \pm 0,2 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. O valor de área superficial desse fosfato foi apenas estimado na literatura, onde propõe-se um valor em torno de $10 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.⁵⁵ Esta estimativa foi feita baseando-se em valor experimental obtido para o composto análogo de zircônio, cuja área superficial encontrada foi de $11,6 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.¹³² Apesar de uma área superficial baixa, a área total dos poros presentes no fosfato foi de $33,12 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, com uma média do diâmetro dos poros de 0,119 μm .

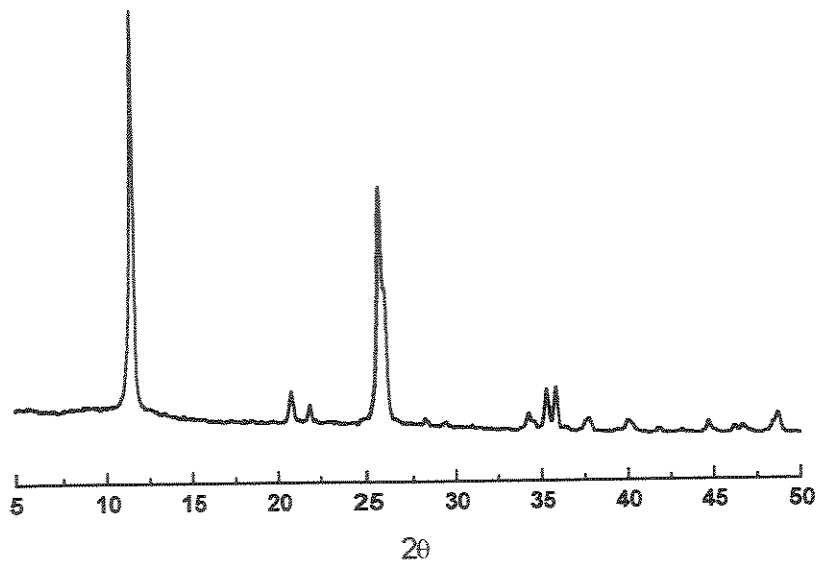


Figura 18. Difratoograma de pó de raio-X do fosfato ácido de titânio, lamelar na forma alfa.

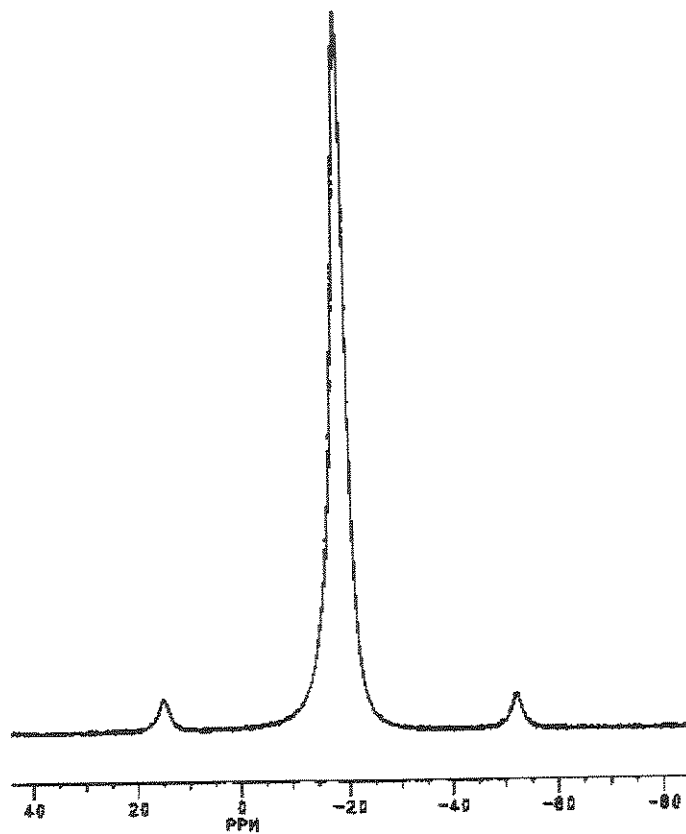


Figura 19. Espectro de ressonância magnética nuclear de fósforo-31 do fosfato de titânio cristalino ácido, obtido através de refluxo do material amorfo.

-Método 2.

Esse segundo método de preparação, utilizando o óxido de titânio como material de partida, resultou em um composto com as mesmas características citadas acima, com uma pequena diferença no difratograma, que mostrou um ligeiro aumento na linha base, em ângulos de incidência mais baixos, como pode ser visto na Figura 20. Esse aumento pode ser atribuído à presença de um pouco de material amorfo, que provocaria o aparecimento deste pequeno halo no difratograma.

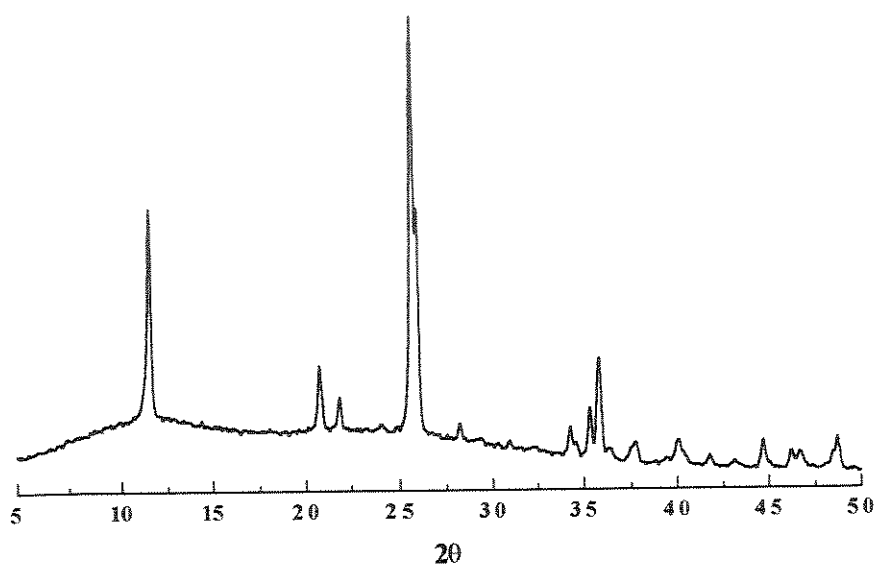


Figura 20. Espectro de difratometria de raio-X do fosfato de titânio cristalino ácido, obtido através de óxido de titânio.

-Método 3.

O material obtido a partir da precipitação em meio fluorídrico mostrou ser diferente daqueles obtidos pelos métodos 1 e 2. O espectro na região do infravermelho do material não apresentou bandas definidas na região de 3500 cm^{-1} , indicando um comportamento diferente em relação à água de cristalização.

O difratograma de raio-X mostrou um pico em $2\theta = 7,6^\circ$, o que fornece uma distância interlamelar de 1162 pm. Essa distância pode ser atribuída à formação do material cristalino na forma gama, o qual apresenta essa característica.¹⁹

A formação da forma cristalina gama foi uma surpresa uma vez que na literatura a formação através desse procedimento só ocorre em temperatura e concentração de ácido fosfórico superiores aos utilizados nesta síntese. Outra metodologia de obtenção do material na forma gama é através de refluxo com ácido fosfórico 16 mol dm⁻³ ou através de reação hidrotérmica do material a 513 K, com ácido fosfórico 6,0 mol dm⁻³.¹⁹

Apesar dos métodos 1 e 2 apresentarem resultados semelhantes, o método 1 foi o escolhido para a síntese do TPH, por fornecer um composto final com alto grau de cristalinidade. Desse modo, todo o material TPH utilizado nas sínteses dos materiais modificados, bem como na troca iônica e intercalação de alquildiaminas, foi preparado de acordo com o método 1.

FOSFATO DE TITÂNIO NA FORMA SÓDICA

O número de moles de sódio fixos sobre a superfície de TPH foi de 7,60 mmol g⁻¹. Essa quantidade foi determinada no sobrenadante do processo de batelada, como já mencionado na parte experimental, e pode ser considerado como a capacidade de troca máxima do material. Esse valor é concordante com dois valores descritos na literatura que são 7,76 e 7,56 mmol g⁻¹, sendo que o primeiro refere-se ao valor de troca com sódio e o segundo, ao valor de intercalação máxima de n-butilamina.^{19,68,131}

O difratograma de raio-X mostrou que existem três fases coexistentes neste material, como pode ser visto na Figura 21a. Nele temos uma fase com distância interlamelar a 837 pm (30 %), outra a 997 pm (39 %) e a última a 1057 pm (31 %). Este resultado indica que existem fases com diferente grau de hidratação ou que outro tipo de material pode ter sido formado.

A troca iônica de sódio em fosfato de zircônio, realizada a temperaturas superiores a 18°C, demonstrou a formação simultânea de diversas fases com diferentes distâncias interlamelares. Esse fato foi atribuído à presença em cada fase de um número de água de hidratação diferente. Desse modo, na fase contendo uma molécula de água de hidratação, a mesma apresentou uma distância interlamelar de 840 pm, enquanto que a fase contendo três moléculas de águas de hidratação, a distância interlamelar da mesma aumentava para 990 pm.^{19,44,117}

A existência de um único tipo de fosfato no material sintetizado pode ser comprovado pelo espectro de ressonância de ^{31}P , o qual mostrou apenas um pico em -15,1 ppm, que pode ser atribuído a grupos fosfatos desprotonados, não estando presente o pico em -18 ppm, que é característico da presença de grupos fosfatos protonados.¹⁴³ Desse modo, a diferença na distância interlamelar só pode ser atribuída à existência de fases diferentemente hidratadas.

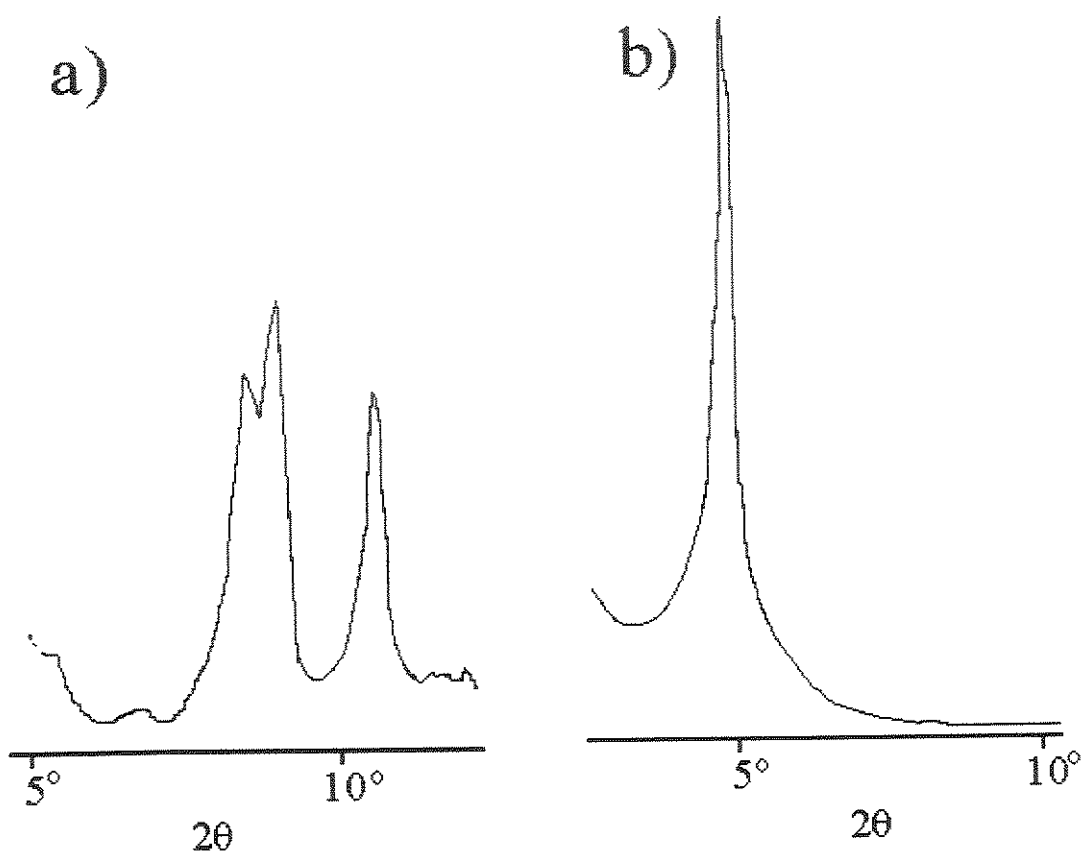


Figura 21. Difratoograma de raio-X de pó dos compostos modificados: a) fosfato sódico de titânio (TPNa) e b) fosfato de titânio intercalado com butilamônio (TPBA).

A curva termogravimétrica do material apresentou perda de água da ordem de 14,3 %, o que proporciona uma quantidade de 2,63 moléculas de água no composto. Considerando que as duas primeiras fases encontradas contêm uma e três moléculas de água de hidratação, respectivamente, como na troca em fosfato de zircônio, e as porcentagens de cada fase encontrada no difratograma de raio-X, podemos chegar ao

valor de quatro moléculas de água de hidratação para a fase mais afastada. Portanto, podemos admitir a coexistência dos seguintes compostos no material preparado: $\text{Ti}(\text{NaPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (30 %), $\text{Ti}(\text{NaPO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (39 %) e $\text{Ti}(\text{NaPO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (31 %).

A Figura 22 mostra a curva de DSC do composto sódico, a qual apresentou dois picos endotérmicos, um a 380 K, que pode ser atribuído à mudança de fase alfa-zeta, e outro a 500 K, que pode ser atribuído à saída das águas de hidratação do material. O pico em torno de 790 K não foi observado, como o esperado, uma vez que não há grupos fosfatos protonados presentes.

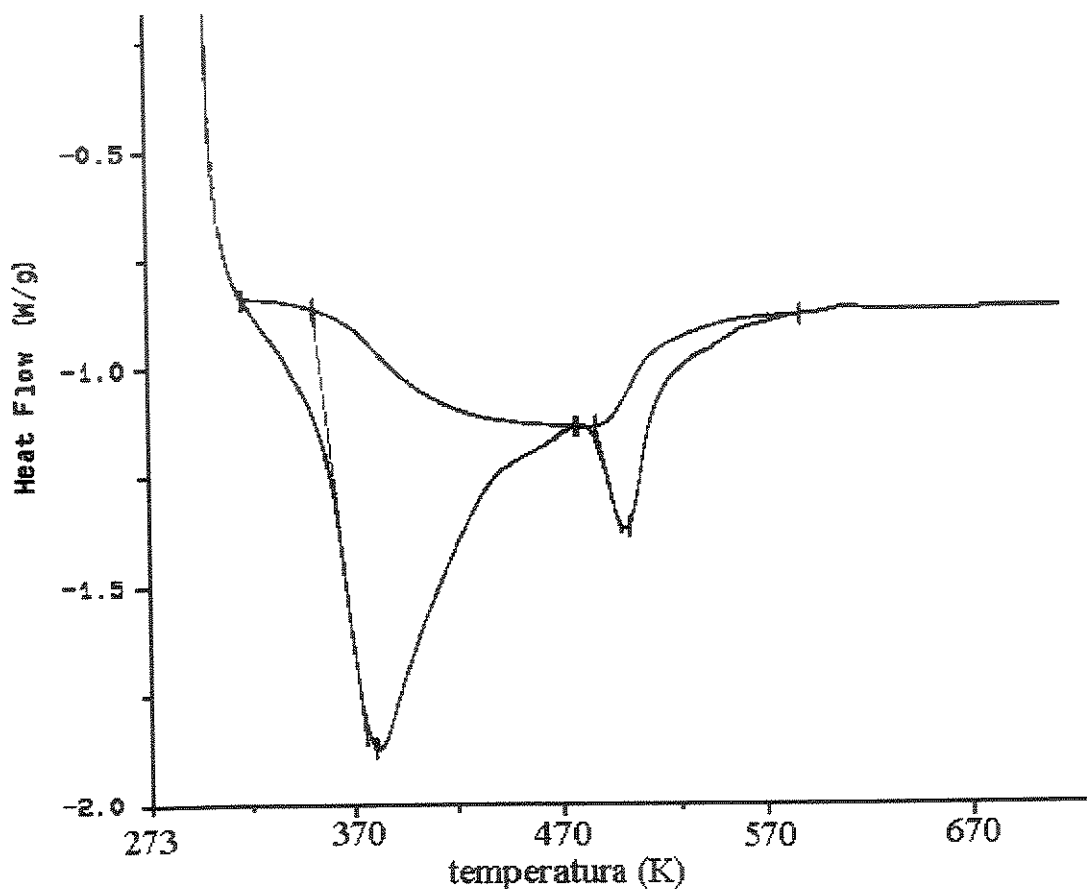


Figura 22. Curva da calorimetria exploratória diferencial do fosfato sódico de titânio.

O espectro de infravermelho do material não apresentou diferença significativa na região de 1100 a 720 cm^{-1} , onde aparecem os picos referentes ao grupamento PO_4 e às ligações P-O e P-O-P. Na região de 3500 a 3000 cm^{-1} temos a presença de um pico largo que pode ser atribuído às vibrações de estiramento assimétrico e simétrico da

ligação O-H. Há o aparecimento de um novo pico em 1653 cm^{-1} , que pode ser atribuído ao fosfato desprotonado. O pico referente a esse grupo protonado, em 1617 cm^{-1} , desapareceu no presente espectro, confirmando a troca total dos prótons pelo íon sódio.

α -FOSFATO DE TITÂNIO INTERCALADO COM ÍONS BUTILAMÔNIO

A quantidade de butilamônio intercalado foi determinado via análise elementar. Isto porque a solução inicial da intercalação era composta por uma mistura de butilamina/cloreto de butilamônio e a titulação direta do sobrenadante forneceria apenas a concentração da butilamina no mesmo, sem levar em conta a variação na concentração de butilamônio.

A análise obtida pelo analisador CHN indicou uma quantidade de 3,61 % de nitrogênio na amostra de TPBA, o que corresponde a 1,02 moles de butilamina por mol de TPH. O esperado para a saturação do trocador seria a presença de dois moles de butilamina por mol de TPH, mas a saturação não foi obtida na condição de realização do experimento, indicando que existe no espaço interlamelar do mesmo a presença de grupos fosfatos protonados e desprotonados.

A análise termogravimétrica mostrou uma perda de massa contínua de 37,2 %, sendo que o final da perda de massa ocorreu em torno de 700 K. Desse total, 14,0 % correspondem à perda de dois moles de água, restando portanto, 23,2 % de perda de massa devido à saída de butilamina. Essa quantidade resulta em 1,05 moles de butilamina por mol de TPH, o que está coerente com os valores obtidos via análise elementar.

O fosfato intercalado com butilamônio foi submetido à técnica calorimétrica DSC para obtenção de informação adicional a respeito do comportamento das moléculas de água. A análise da curva mostrou dois picos largos endotérmicos, com os máximos localizados a 384 K e a 620 K. O primeiro pico pode ser atribuído à perda de água de hidratação enquanto que o segundo pico está relacionado à perda de água de condensação de fosfato a pirofosfato e à perda da amina.^{68,144}

A distância interlamelar, obtida via difratometria de raio-X, do composto ácido sofreu um aumento para 1839 pm com a intercalação do butilamônio. Nesse caso, o afastamento das lamelas foi bastante amplo, como pode ser visto na Figura 21b, sem a presença de outras possíveis fases, o que formariam bolsões com distâncias interlamelares diversas, como aconteceu para TPNa.

O espectro de infravermelho do material apresentou bandas características coerentes com a presença de grupos NH_3^+ em 1515 e 1465 cm^{-1} , que são atribuídas à deformação angular dos mesmos. Também estão presentes bandas relativas ao estiramento da ligação de N-H, que aparecem na faixa de 3000 a 3400 cm^{-1} , provocando um alargamento das bandas nessa região.¹³⁸

Combinando os dados a respeito da quantidade de butilamônio presente no fosfato, obtidos através de análise elementar e termogravimetria, pode-se propor a fórmula mínima para o composto intercalado com butilamina como sendo: $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 1,02(\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$.

4.2. Intercalação de alquildiaminas em fosfato ácido de titânio, na forma alfa (TPH)

4.2.1. Influência do solvente

Esse tipo de experimento foi realizado com a finalidade de determinar a possível influência da polaridade do solvente na troca. Para tanto foram utilizados dois solventes polares, nos quais a 1,2-etilenodiamina (*en*) é bastante solúvel. Foram feitas isotermas variando-se o tempo, em uma concentração fixa, e variando-se a concentração, mantendo-se um tempo fixo, para ver o comportamento da intercalação com a variação desses parâmetros.

Na Tabela 3 estão expostos os valores de número de moles fixos de 1,2-etilenodiamina com o tempo para ambos os solventes e a Figura 23 está exposto a isoterma correspondente.

A concentração utilizada para a intercalação em meio aquoso ($0,160 \text{ moldm}^{-3}$) foi aproximadamente cinco vezes menor que a em meio metanólico ($0,764 \text{ moldm}^{-3}$), mas essa diferença não provocou uma melhor intercalação da alquildiamina no segundo meio. Pelo contrário, notou-se que a intercalação em meio aquoso é favorecida em relação ao segundo meio.

O favorecimento pode ser observado através do valor máximo de número de moles fixos da alquildiamina. No caso do meio aquoso, esse valor foi de $4,07 \text{ mmolg}^{-1}$, ao passo que no meio alcoólico, o valor obtido foi de $4,03 \text{ mmolg}^{-1}$. Apesar da pequena diferença, deve-se ressaltar que o valor em meio aquoso foi obtido com 24 h de contato entre a solução e o fosfato, enquanto que esse tempo para o caso do segundo solvente, foi de 263 h, ou seja, cerca de 11 dias de contato.

Tabela 3. Tempo de contato e número de moles fixos (n_f) de 1,2-etilenodiamina em TPH a partir de uma solução metanólica $0,764 \text{ mol dm}^{-3}$ e de uma solução aquosa $0,160 \text{ mol dm}^{-3}$, a 298 K.

tempo	$n_f(\text{metanol})$	$n_f(\text{água})$
h	mmol g^{-1}	mmol g^{-1}
0,5	0,53	0,57
2	1,45	0,84
4	1,98	1,65
6	2,26	2,32
8	2,64	3,67
12	3,12	3,67
18	3,47	3,67
24	3,75	4,07
72	3,86	4,07
96	3,86	-
168	3,97	-
263	4,03	-

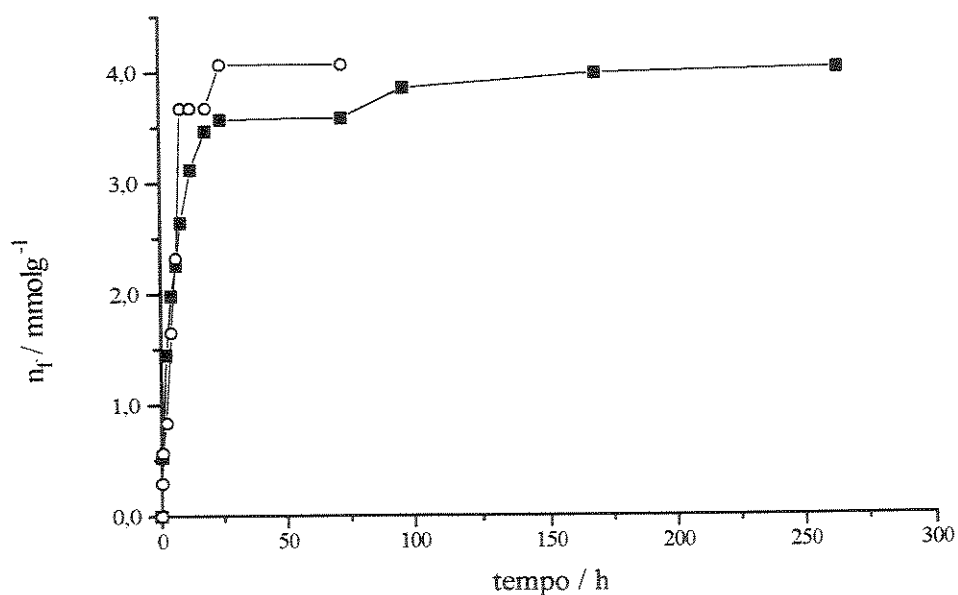


Figura 23. Variação do número de moles fixos (n_f) de 1,2-etilenodiamina, em solução aquosa (o) e metanólica (■), com o tempo de contato em fosfato ácido de titânio, a 298 K.

Embora o equilíbrio em meio aquoso fosse alcançado apenas em 24 h, o tempo utilizado para a obtenção da isoterma de variação de concentração foi obtido em 8 h. Com esse tempo menor foi alcançado um valor do número de moles intercalados de $3,67 \text{ mmol g}^{-1}$, que é apenas 10 % menor do que o máximo obtido, além do que existe um patamar definido entre 8 e 18 h de contato. Por outro lado, um contato por um tempo maior não propiciaria uma melhora significativa no estudo da intercalação com a concentração.

Uma variação de 10% entre o número de moles fixos máximos e o de trabalho foi o critério utilizado na determinação do tempo de contato para o meio metanólico. Nesse caso, o tempo que mais se adapta a essa condição é o tempo de 24 h.

Utilizando-se, então, o tempo de 8 e 24 h para o meio aquoso e metanólico, respectivamente, foi feita a isoterma com a variação da concentração da alquildiamina. A Figura 24 mostra o resultado obtido.

Novamente a intercalação foi favorecida em meio aquoso. O número de moles fixos máximo para a solução metanólica foi de $3,78 \text{ mmol g}^{-1}$, enquanto que em solução aquosa esse valor foi de $5,29 \text{ mmol g}^{-1}$. Além disso, a concentração necessária para que a saturação da isoterma ocorresse foi duas vezes maior em meio metanólico ($0,83 \text{ mol dm}^{-3}$) do que em meio aquoso ($0,38 \text{ mol dm}^{-3}$).

Um comportamento similar foi encontrado na intercalação de mono-alquilaminas em fosfato de zircônio e de titânio, na forma gama, onde houve uma melhor intercalação das mesmas em meio aquoso, do que em metanol ou benzeno.¹⁴⁵

4.2.2. Determinação do tempo de intercalação

Após a determinação de solvente de trabalho como sendo a água, foi determinado o tempo necessário para a obtenção da saturação da isoterma. As isotermas foram realizadas através da utilização das alquildiaminas com número de carbono par, ou seja, 1,2-etilenodiamina (*en*), 1,4-butilenodiamina (*buda*), 1,6-hexametilenodiamina (*hmda*) e 1,8-octametilenodiamina (*omda*). A opção por essas alquildiaminas baseou-se exclusivamente na maior quantidade disponível das mesmas para a realização do experimento.

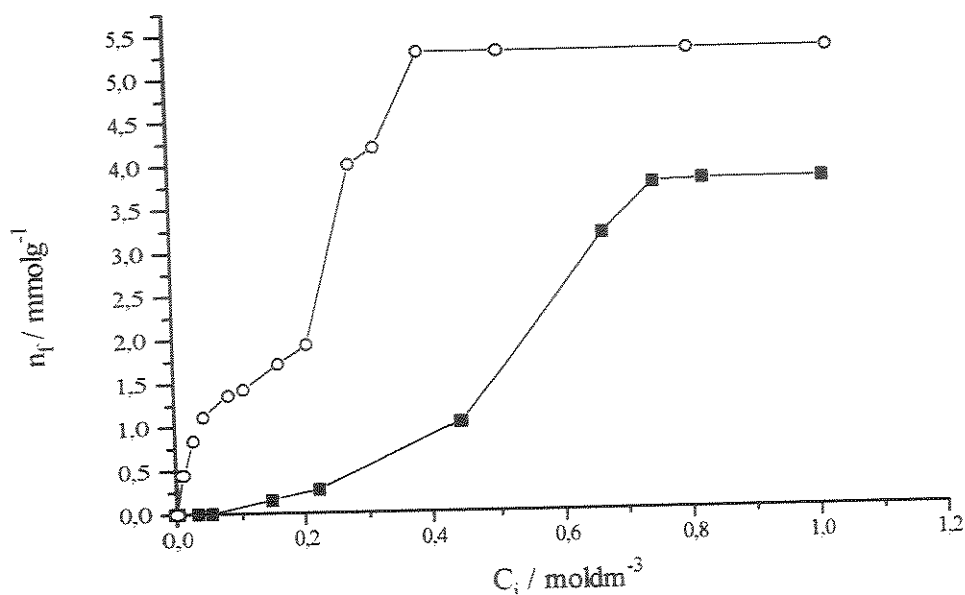


Figura 24. Variação do número de moles fixos (n_f) devido a intercalação de 1,2-etilenodiamina em TPH com a variação de concentração (C_i) em solução aquosa (○) e metanólica (■), a 298 K.

A Figura 25 ilustra os dados obtidos nas isotermas, sendo que cada alquildiamina mostrou um tempo diferente para a obtenção de uma adsorção constante, além de um comportamento diferente no início do processo de batelada. Por exemplo, a *en* mostrou uma curva de adsorção com uma inclinação suave no início da isoterma e seu patamar foi obtido a partir de 6 h. Já no caso da *omda*, a curva de adsorção apresentou uma subida brusca no início da isoterma e seu patamar foi obtido na primeira hora de contato.

Pode-se notar, através da Figura 25, que o aumento do número de carbonos das alquildiaminas provocou uma diminuição no tempo necessário para a obtenção do patamar da isoterma. Assim, com o aumento sucessivo de dois carbonos na cadeia alifática como nota-se na comparação entre a 1,4-butilenodiamina e 1,6-hexametileno-diamina tem-se uma redução no tempo de 6 para 4 h.

Através do patamar obtido pode-se considerar que o tempo ótimo para a realização da isoterma com a variação de concentração é de 8, 6, 4 e 1h para *en*, *buda*, *hmda* e *omda*, respectivamente.

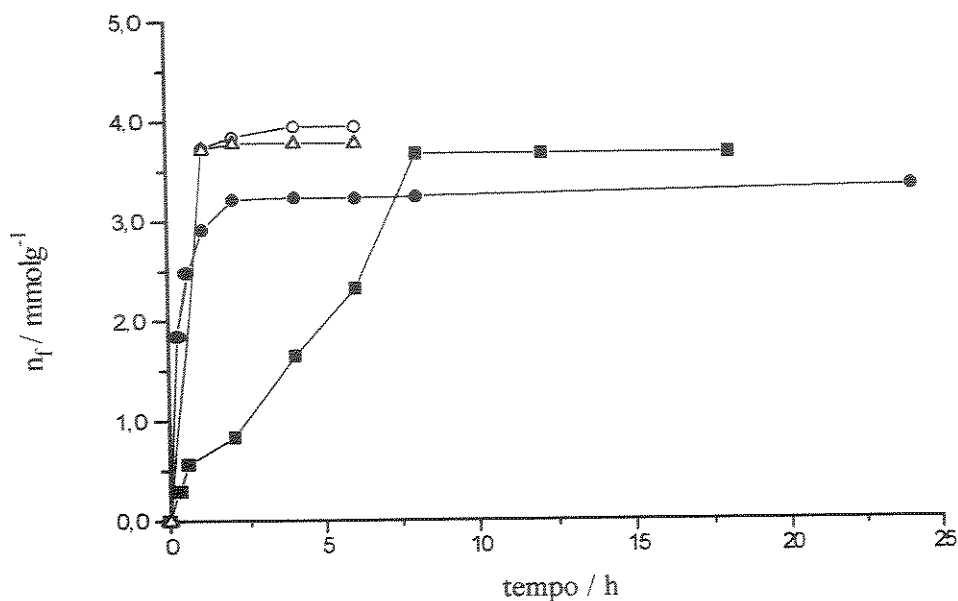


Figura 25. Isoterma de intercalação de alquildiaminas em TPH, com variação do tempo para: 1,2-etilenodiamina(■), 1,4-butilenodiamina (○), 1,6-hexametilenodiamina (●) e 1,8-octametileno-diamina (Δ), a 298 K.

Para as demais alquildiaminas, com número de carbonos ímpares, o tempo de contato foi estimado através dos valores propostos acima. Então, teremos que o tempo utilizado para *pda*, *pmda* e *nmda* será de 6, 4 e 1h, respectivamente.

4.2.3. Isotermas de concentração

As isotermas de intercalação das alquildiaminas em TPH estão mostradas nas Figuras 26 e 27, sendo que os resultados correspondentes a cada isoterma encontram-se no Apêndice I. O tempo de contato da solução aquosa para cada alquildiamina com o trocador foi variável e definido experimentalmente, como descrito anteriormente, estando no intervalo de 1 a 8 h, dependendo do intercalante, tendo como extremos *nmda* e *en*, respectivamente.

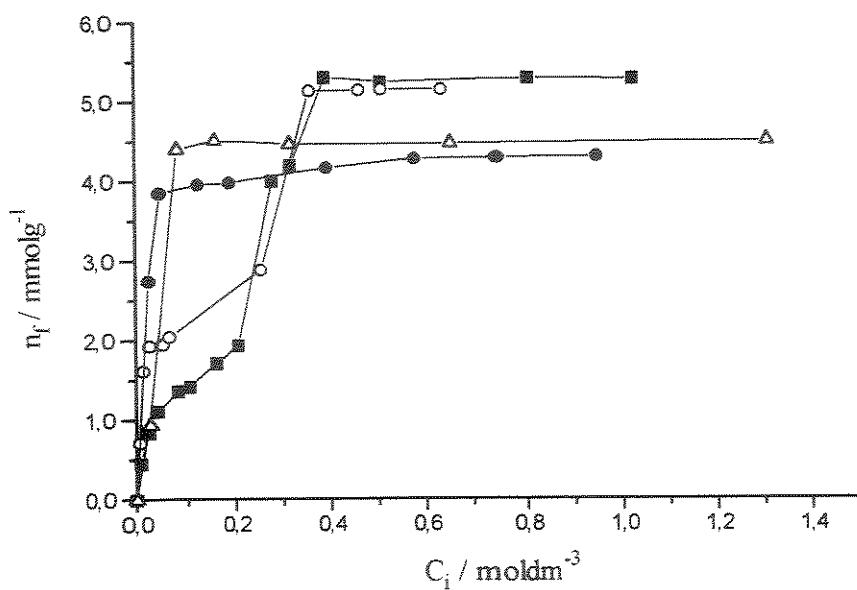


Figura 26. Isotermas de intercalação de alquildiaminas em solução aquosa para: 1,2-etilenodiamina (■), 1,3-propilenodiamina (○), 1,4-butilenodiamina (Δ) e 1,5-pentametilenodiamina(●), a 298 K.

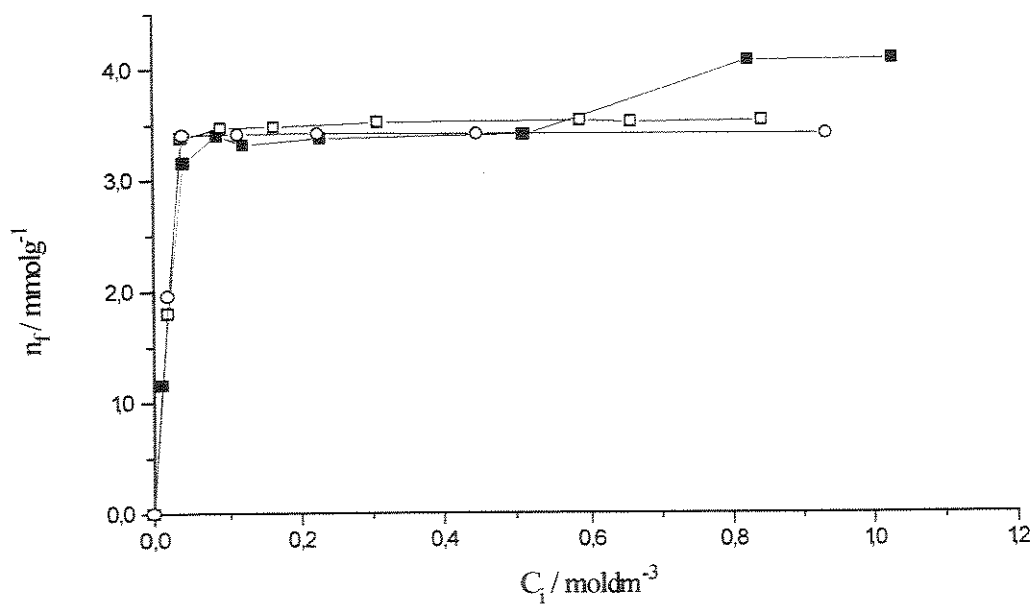


Figura 27. Isotermas de intercalação de alquildiaminas em solução aquosa para: 1,6-hexametilenodiamina (■), 1,8-octametilenodiamina (□) e 1,9-nonametilenodiamina (○), a 298 K.

Os compostos resultantes das intercalações foram submetidos à difratometria de raio-X, para a observação da variação da distância interlamelar com a entrada da alquildiamina, e à análise termogravimétrica, para a obtenção de dados sobre a quantidade de alquildiamina intercalada, obtido através da perda de massa.

A Figura 28 mostra um exemplo típico da variação da distância interlamelar do TPH provocado pela intercalação de 1,3-propilenodiamina, e na Figura 29, pode ser visto um exemplo ilustrativo da perda de massa ocorrida em uma análise termogravimétrica.

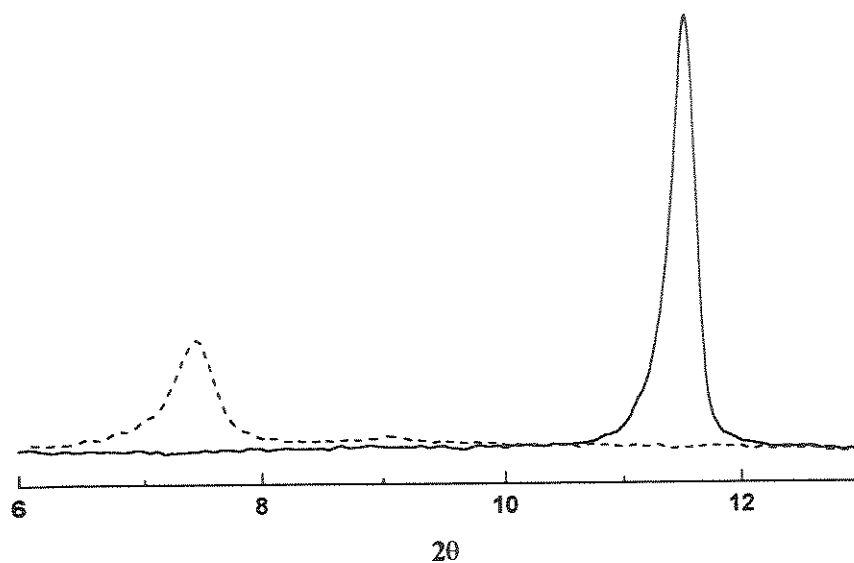


Figura 28. Variação na distância interlamelar de TPH devido à intercalação de 1,3-propilenodiamina. Os difratogramas de linha contínua e tracejada correspondem ao TPH e TPH intercalado com 1,3-propilenodiamina, respectivamente.

Através da curva termogravimétrica da Figura 29, pode-se ver que ocorre uma perda total de 41,6%, o que corresponde a dois moles de água e de 0,89 moles de 1,8-octametilendiamina. A curva demonstra, também, que existe uma perda inicial com um máximo em torno de 340 K que pode ser atribuído à perda de água de cristalização, e uma perda, sem definição que ocorre entre 480 e 700 K, que pode estar relacionada à perda de água de condensação juntamente com a perda da alquildiamina. Todas as curvas termogravimétricas assemelham-se à esta apresentada no Figura 29.^{64,65,146}

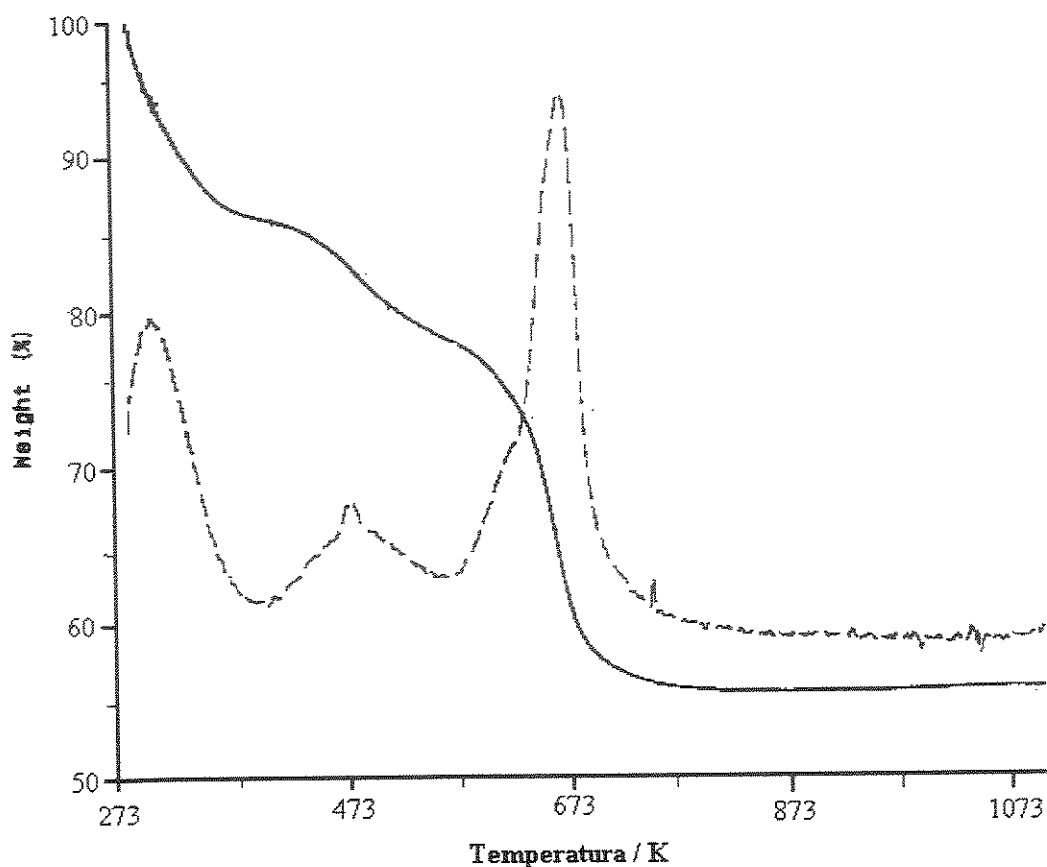


Figura 29. Curva termogravimétrica de fosfato ácido de titânio intercalado com 1,8-octametilenodiamina.

Na Tabela 4 estão resumidos os valores de número de moles fixos máximos, a distância interlamelar e o número de moles das alquildiaminas intercaladas por mol de trocador, obtidos através de titulação do sobrenadante e da curva termogravimétrica do material intercalado.

Tabela 4. Número de moles fixos (n_f) da alquildiamina, distância interlamelar (d) e mol de amina por mol de trocador, obtido através de titulação (am_{tit}) e método termogravimétrico (am_{term}).

Diamina	n_f	d	am_{tit}	am_{term}
	$mmol\ g^{-1}$	pm		
<i>en</i>	5,28	1091	1,36	1,38
<i>pda</i>	5,14	1210	1,33	1,30
<i>buda</i>	4,50	1318	1,16	1,13
<i>pmda</i>	4,29	1424	1,11	1,11
<i>hmda</i>	4,08	1549	1,05	1,04
<i>omda</i>	3,52	1766	0,91	0,89
<i>nmda</i>	3,41	1839	0,88	0,88

Pela Tabela 4 nota-se que os valores de número de moles fixos de alquildiamina por mol de trocador obtidos através da titulação do sobrenadante são confirmados pelos dados obtidos através da perda de massa da curva termogravimétrica.

Através das Figuras 26 e 27 e da Tabela 4, pode-se ver que o aumento no número de carbonos das alquildiaminas provoca uma diminuição em sua capacidade de intercalação, representado pelo número de moles fixos máximos. Por exemplo, no caso da 1,2-etilenodiamina, com dois carbonos na cadeia alifática, o valor máximo de n_f foi de $5,29\ mmol\ g^{-1}$, ao passo que para 1,6-hexametilenodiamina, com seis carbonos, mostrou um valor de $4,08\ mmol\ g^{-1}$.

Esse comportamento da diminuição do número de moles fixos (n_f) com o aumento do número de carbonos na cadeia alifática da alquildiamina (n_c) mostrou um comportamento linear, como podemos ver pela correlação abaixo e na Figura 30:

$$n_f = (5,79 \pm 0,13) - (0,28 \pm 0,02)n_c \quad (r = 0,995)$$

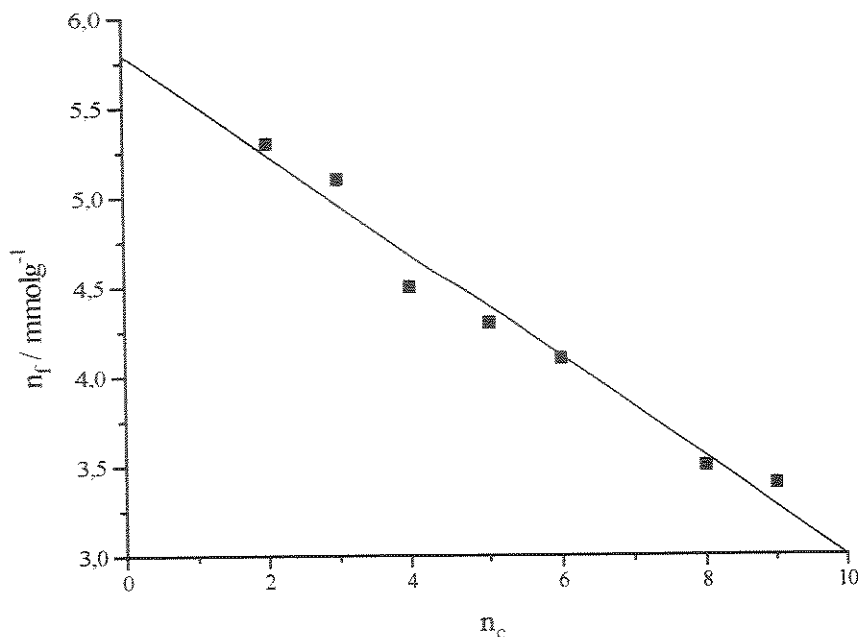
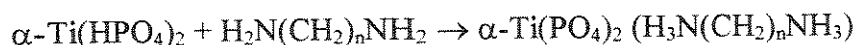


Figura 30. Correlação entre número de moles fixos (n_f) em TPH e número de carbono da cadeia alifática da alquildiamina (n_c).

O processo de intercalação das alquildiaminas em TPH pode ser descrito através da reação genérica:⁶⁴



Neste processo, esperava-se que a relação entre o número de moles da alquildiamina com o número de moles do trocador estivesse em torno de um. Pelos dados exibidos na Tabela 4, nota-se que o valor dessa relação varia de 1,38 a 0,88, que é claramente diferente do esperado. Mas, a variação dessa relação tem um comportamento linear com o número de carbonos, ou seja, com o aumento do número de carbonos na cadeia alifática há uma diminuição na relação entre o mol da alquildiamina intercalado com o mol do fosfato de titânio ($\text{mol}_{\text{DA}}/\text{mol}_{\text{TPH}}$), como pode ser visto na Figura 31 e a equação obtida é:

$$\text{mol}_{\text{DA}}/\text{mol}_{\text{TPH}} = (1,49 \pm 0,03) - (0,07 \pm 0,01) n_c \quad (r = 0,985)$$

onde n_c é o número de carbonos da cadeia alifática da alquildiamina. Para o caso de $n_c = 0$, teremos o valor da relação para o caso de íons amônio intercalados, ou seja, a relação entre o número de moles de amônio intercalado e o número de moles de TPH seria de 1,49. Para o caso da intercalação desses íons em fosfato ácido de zircônio, essa relação foi encontrada como sendo 1,3, o que é próximo ao valor aqui estimado.¹⁴³

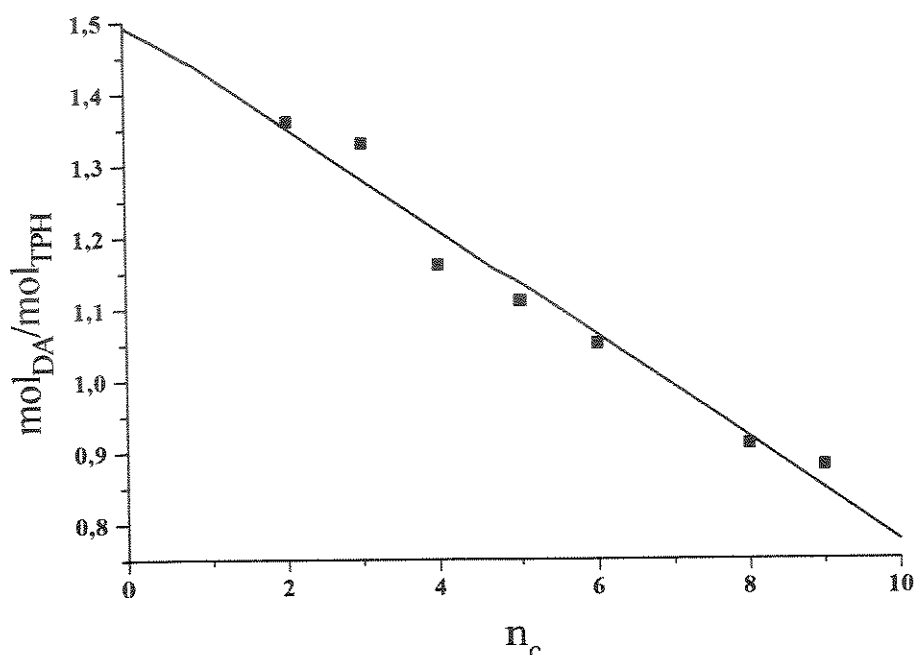


Figura 31. Correlação entre a relação dos moles de alquildiamina intercalada com os moles de TPH ($\text{mol}_{DA}/\text{mol}_{TPH}$) e o número de carbonos (n_c) da cadeia alifática da alquildiamina.

O aumento do número de carbonos também provoca uma variação na distância interlamelar do material. Nesse caso, o comportamento encontrado foi o inverso ao do número de moles fixos, ou seja, com o aumento do número de carbonos da alquildiamina houve um aumento na distância interlamelar do material intercalado, como pode ser visto na Figura 32. Como exemplo, podemos citar as distâncias interlamelares encontradas para *pmda* ($n_c = 5$) e *hmda* ($n_c = 6$), que foram 1424 e 1549 pm, respectivamente. A correlação para esse comportamento é descrita pela seguinte equação:

$$d = (883,14 \pm 12,76) + (108,51 \pm 2,20)n_c \quad (r = 0,999)$$

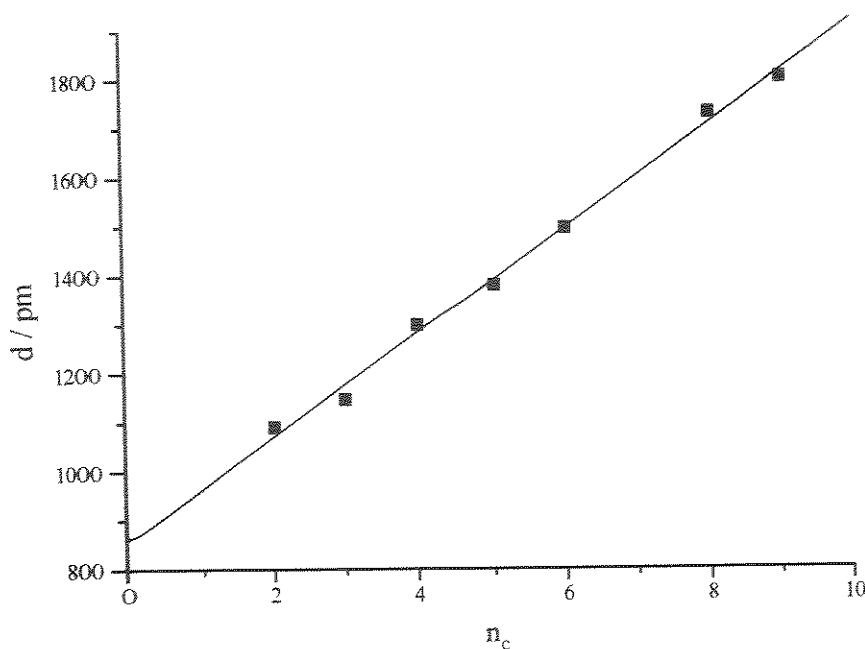


Figura 32. Correlação entre distância interlamelar do material intercalado (d) com o número de carbonos da cadeia alifática da alquildiamina (n_c).

O valor do coeficiente linear da relação acima possibilita inferir um possível valor para a distância interlamelar para a intercalação de uma alquildiamina sem a presença da cadeia carbônica alifática. Neste caso, este composto corresponderia à hidrazina (H_2N-NH_2). O espaço interlamelar do composto resultaria em uma distância de separação das lamelas de 883 pm. Dados concordantes foram encontrados em experimentos de intercalação realizados em fosfato de zircônio, onde a intercalação de hidrazina forneceu um composto de distância interlamelar 850 pm.⁶⁵

A diferença entre os valores experimental e estimado pode ser explicada pelo fato que no caso da molécula de hidrazina existe uma ligação química entre os grupos NH_2 , o que causa o aparecimento de uma distância menor e, conseqüentemente, necessitará de um espaço reduzido para que esta molécula possa se acomodar dentro do fosfato. Enquanto isso, no caso inferido, o valor de $n_c = 0$ corresponderia à existência de dois íons amônios ligados entre si, os quais necessitariam de um espaço maior para minimizar as repulsões entre ambos extremos catiônicos.

A correlação da distância interlamelar, através do coeficiente angular da reta, também fornece dados que relacionam a inclinação da molécula de alquildiamina no espaço interlamelar, bem como a disposição do arranjo das mesmas, o que leva a propor a disposição em mono ou bicamada.

O aumento provocado no comprimento em cadeias alifáticas de parafinas sólidas devido a um incremento de um grupo metileno, na configuração *trans-trans*, é de 127 pm.⁵⁸ A variação encontrada para o material é menor, ou seja, 108 pm por grupo adicionado, donde pode-se afirmar que a alquildiamina encontra-se organizada em monocamada, dentro do espaço interlamelar.

O valor menor indica, também, que as alquildiaminas estão inclinadas, em relação ao plano do metal, dentro do espaço interlamelar. A inclinação pode ser deduzida pela relação entre o valor do coeficiente angular da correlação encontrado na variação da distância interlamelar, com o número de carbonos da alquildiaminas alifáticas, cujo valor é de 108,51 pm, e o valor do aumento provocado pela adição de um grupo metileno em parafinas, que é de 127 pm. Assim, aplicando a relação $\text{sen}^{-1}(108,51/127)$ temos que a inclinação da alquildiamina em relação ao plano do metal é de 58,6°. Esse valor está muito próximo daquele encontrado para fosfato de zircônio, na forma alfa, quando intercalado com as mesmas alquildiaminas, que é de 58°.⁶⁴

O número de moles máximos de troca iônica 7,60 mmol g⁻¹ não foi alcançado com quaisquer alquildiaminas, indicando que existem no composto lamelar tanto grupos fosfatos protonados como desprotonados. A existência dos dois tipos de grupamento fosfato pode ser confirmado pela ressonância magnética nuclear de ³¹P do composto intercalado com alquildiamina.

Na Figura 33 estão sendo mostrados, como exemplo, os espectros de ressonância de ³¹P e ¹³C de TPH intercalado com *nmda*. No espectro de ³¹P da Figura 33a nota-se a presença de dois picos, além dos desdobramentos destes, um referente ao grupo fosfato protonado, em -18,9 ppm, e outro referente ao grupo fosfato desprotonado, em -16,1 ppm.¹⁴⁷ A presença de grupos fosfatos protonados e desprotonados foram anteriormente também detectados em intercalação de aminas e alquildiaminas em fosfato de zircônio.^{146,147}

O mesmo material intercalado submetido à ressonância magnética nuclear de ¹³C mostrou a existência de dois picos em 31,5 e 40,7 ppm, como mostra a Figura 33b. Estes picos podem ser atribuídos ao carbono do interior da alquildiamina e ao carbono ligado diretamente ao grupo amina protonado, respectivamente. Não foi encontrado nas amostras o pico referente a carbono ligado à amina desprotonada, em torno de 50 ppm, indicando que ambos os grupamentos aminas estão protonados.¹⁴⁸

Os materiais resultantes da intercalação foram analisados quanto à porosidade, sendo que os valores obtidos para todas as alquildiaminas, além dos dados do fosfato na forma ácida, encontram-se na Tabela 5.

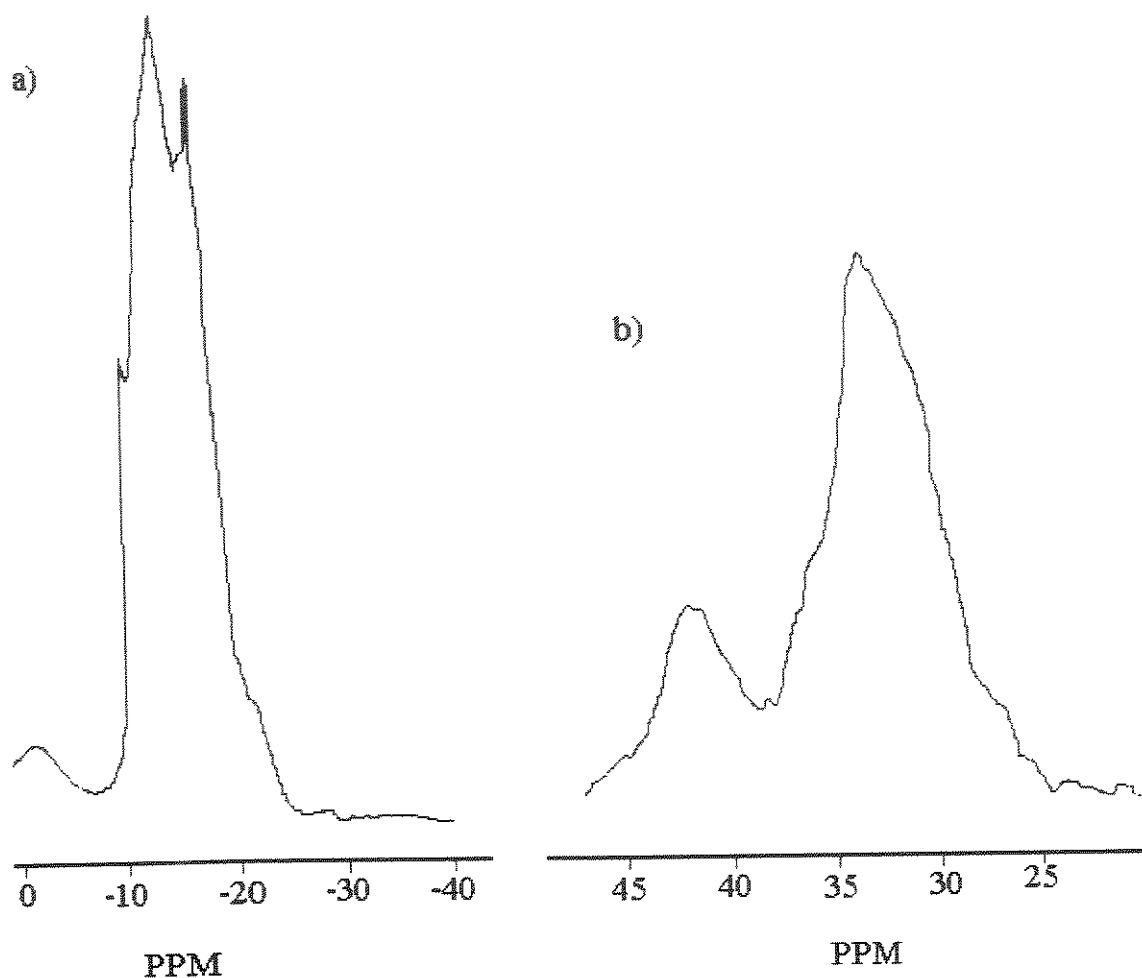


Figura 33. Espectro de ressonância magnética nuclear de fosfato ácido de titânio intercalado com 1,9-nonametilendiamina. a) espectro de ^{31}P e b) espectro de ^{13}C .

Tabela 5. Dados de porosidade do fosfato ácido de titânio (TPH) e do fosfato intercalado com alquildiamina.

Material	Área total dos poros	Diâmetro médio dos poros
	m^2g^{-1}	μm
TPH	33,12	0,221
TPH + <i>en</i>	14,20	0,220
TPH + <i>pda</i>	11,79	0,275
TPH + <i>buda</i>	15,42	0,134
TPH + <i>pmda</i>	14,83	0,096
TPH + <i>hmda</i>	11,25	0,151
TPH + <i>omda</i>	22,28	0,145
TPH + <i>nmda</i>	23,63	0,180

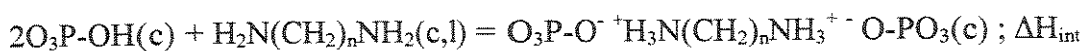
Na Tabela 5, vemos que a área total dos poros de quaisquer dos compostos intercalados é menor do que a do fosfato ácido cristalino, o que leva a se propor que muitos dos poros existentes foram bloqueados pela entrada da alquildiamina. Neste processo, a entrada de mercúrio é dificultada pela alquildiamina, a qual cobre parcialmente um espaço anteriormente livre. Por exemplo, a área do fosfato de titânio intercalado com 1,4-butilenodiamina é $15,42 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, ao passo que o fosfato ácido apresenta uma área de $33,12 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.

Em relação ao diâmetro médio dos poros, vê-se que as alquildiaminas de menor número de carbono não afetaram muito em relação ao composto ácido, que é $0,221 \text{ }\mu\text{m}$, ocorrendo até um aumento no valor do diâmetro médio para o caso do 1,3-propileno-diamina, cujo valor é de $0,275 \text{ }\mu\text{m}$. Por outro lado, as alquildiaminas com número de carbono superior a quatro provocaram uma redução no diâmetro dos poros, indicando que a presença desses materiais contraíram os volumes dos mesmos.

4.2.4. Calorimetria da intercalação

Com a finalidade de se obter informações a respeito da energética da intercalação, o processo foi acompanhado via calorimetria de reação-solução em meio aquoso através do qual foram obtidos os valores entálpicos.

A intercalação pode ser interpretada como uma reação ácido-base do estado sólido entre os sítios ácidos $\text{O}_3\text{P-OH}$, do hospedeiro TPH, e as bases de Lewis do hóspede. Neste caso, por ser bifuncional vai exigir a participação de dois centros ácidos do suporte inorgânico, situados em diferentes lamelas, para cada molécula de alquildiamina, de acordo com o esquema:⁶⁸



Os dados calorimétricos obtidos para cada alquildiamina estão exibidos no Apêndice I e a entalpia padrão de intercalação das mesmas estão listadas na Tabela 6, bem como o coeficiente de correlação da obtenção de cada valor entálpico e o número de experimentos para todas as medidas.

Tabela 6. Valores da entalpia de intercalação (ΔH_{int}), e do coeficiente de correlação (r) para as alquildiaminas.

diamina	$-\Delta H_{\text{int}}$	r	número de experimentos
	kJmol^{-1}		
<i>en</i>	$60,37 \pm 1,99$	0,997	7
<i>pda</i>	$61,91 \pm 4,99$	0,992	5
<i>buda</i>	$63,81 \pm 2,07$	0,998	6
<i>pmda</i>	$66,70 \pm 4,31$	0,992	9
<i>hmda</i>	$69,85 \pm 3,16$	0,993	6
<i>omda</i>	$72,39 \pm 1,70$	0,993	8
<i>nmda</i>	$74,22 \pm 1,75$	0,999	6

Como nota-se nos valores da Tabela 6, o aumento no número de carbonos na cadeia alifática induziu um acréscimo na exotermicidade dos valores da entalpia de intercalação. Por exemplo, para *en* e *nmda*, os valores da entalpia de intercalação são $-60,37 \pm 1,99$ e $-74,22 \pm 1,75 \text{ kJ mol}^{-1}$, respectivamente.

Os valores da entalpia padrão de intercalação mostraram estar correlacionadas linearmente com o número de carbonos (n_c) na cadeia alifática da alquildiamina. Essa correlação pode ser vista na Figura 34, sendo que a equação da linearização da alquildiamina pode ser escrita como:

$$\Delta H_{\text{int}} = -(56,17 \pm 0,67) - (2,06 \pm 0,12) n_c \quad (r = 0,992)$$

A equação acima mostra, através do coeficiente angular, que a cada carbono adicionado na cadeia alifática da alquildiamina, o valor da entalpia de intercalação sofre um acréscimo de $-2,06 \text{ kJ mol}^{-1}$.

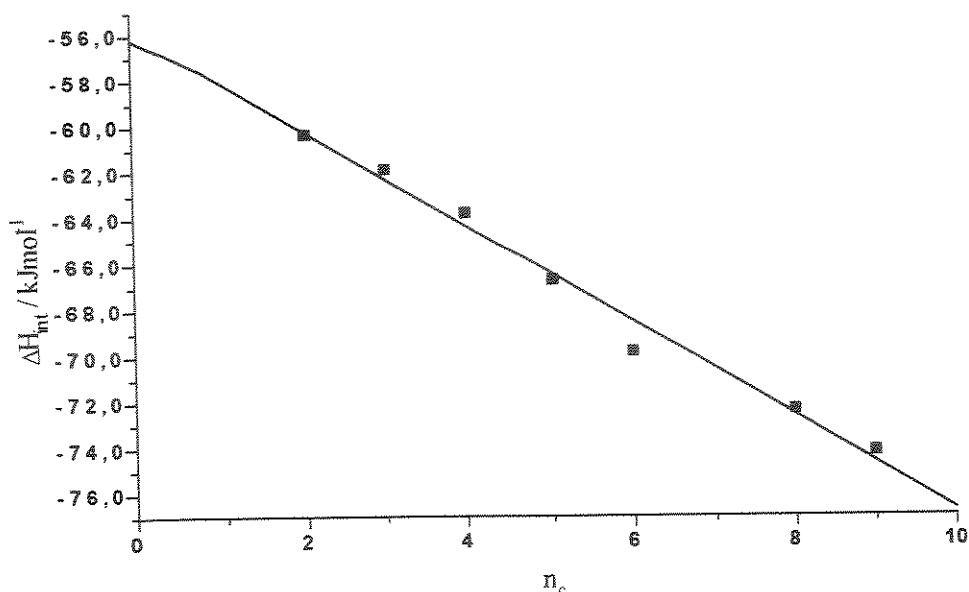


Figura 34. Correlação entre a entalpia de intercalação (ΔH_{int}) e o número de carbonos da cadeia alifática da alquildiamina (n_c).

O coeficiente linear, fornece o valor estimado da entalpia de intercalação de dois moles de grupamento amina protonada no espaço interlamelar, que é de $-56,17 \pm 0,67$ kJ mol⁻¹. Esse fato poderia ser considerado como a intercalação de um mol de hidrazina ou então, de dois moles de cátions amônios no espaço interlamelar do fosfato ácido de titânio. Entretanto, não podemos comparar com a intercalação de hidrazina, uma vez que esse dado não é disponível para tal. Porém, a entalpia de intercalação do cátion amônio dentro do espaço interlamelar de TPH foi anteriormente obtida como $-28,04 \pm 0,88$ kJmol⁻¹ sendo que o procedimento utilizado foi o mesmo da obtenção da entalpia de intercalação da alquildiamina.⁶⁸

Deve-se lembrar que no caso da alquildiamina, o valor obtido através da linearização do gráfico de entalpia de intercalação *versus* o número de carbonos da mesma é o da intercalação de dois moles de amônio, portanto, o valor para a intercalação de um só mol de amônio é de $-28,09$ kJ mol⁻¹, que nestas condições seria $-56,18$ kJmol⁻¹, o que é bem próximo ao valor encontrado experimentalmente.

Do mesmo modo que o número de carbonos apresentou uma correlação com a entalpia de intercalação, este fato também é observado entre a entalpia do processo com a distância interlamelar do fosfato intercalado. Assim, com o aumento da distância interlamelar há um aumento na exotermicidade da entalpia, como mostra a Figura 35.

Igualmente, a relação mostrou um excelente comportamento linear, como pode ser visto na equação abaixo, como representado na Figura 35:

$$\Delta H_{\text{int}} = -(39,41 \pm 1,41) - (1,89 \times 10^{-2} \pm 0,09 \times 10^{-2}) d \quad (r = 0,994)$$

A partir da equação que relaciona a distância interlamelar e o valor da entalpia de intercalação podemos estimar o valor da intercalação de outra alquildiaminas alifáticas em fosfato ácido de titânio sabendo apenas a distância interlamelar do composto orgânico intercalado. Por exemplo, para o caso da intercalação de hidrazina, sabe-se que a distância interlamelar do composto formado é de 850 pm, portanto, aplicando a equação acima, chega-se a entalpia de intercalação estimada de $-55,48 \pm 1,41 \text{ kJmol}^{-1}$.

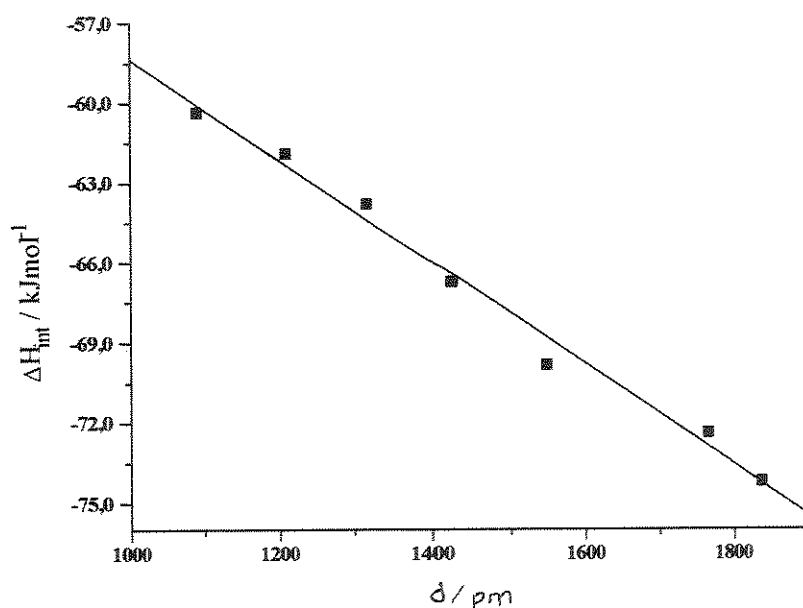


Figura 35. Correlação entre a entalpia de intercalação (ΔH_{int}) e a distância interlamelar (d).

A utilização de todas as equações apresentadas no texto acima também podem ser utilizadas na determinação de dados de número de moles fixos, distância interlamelar e entalpia de intercalação, entre outras, para uma suposta alquildiamina de número de carbonos superior ao aqui testados.

4.3. Calorimetria da Troca iônica de metais divalentes em fosfato de titânio amorfo (TPA)

A capacidade de troca do fosfato de titânio deve-se à disponibilidade que possui o próton da matriz ($\overline{\text{TH}}$) em ser deslocado pelos cátions metálicos em solução aquosa (M^{n+}), como expressa a equação geral:



donde o equilíbrio pode ser caracterizado pelo número de moles que são presos à matriz durante o desenvolver do processo.

O composto amorfo apresentou uma boa troca com vários metais divalentes (cobalto, níquel, cobre, zinco, cádmio, mercúrio e chumbo), como mostram as isotermas das Figuras 36 e 37, obtidas anteriormente através do método de batelada.¹³⁰ Na Tabela 7 estão exibidos os número de moles fixos máximos obtidos através das isotermas.

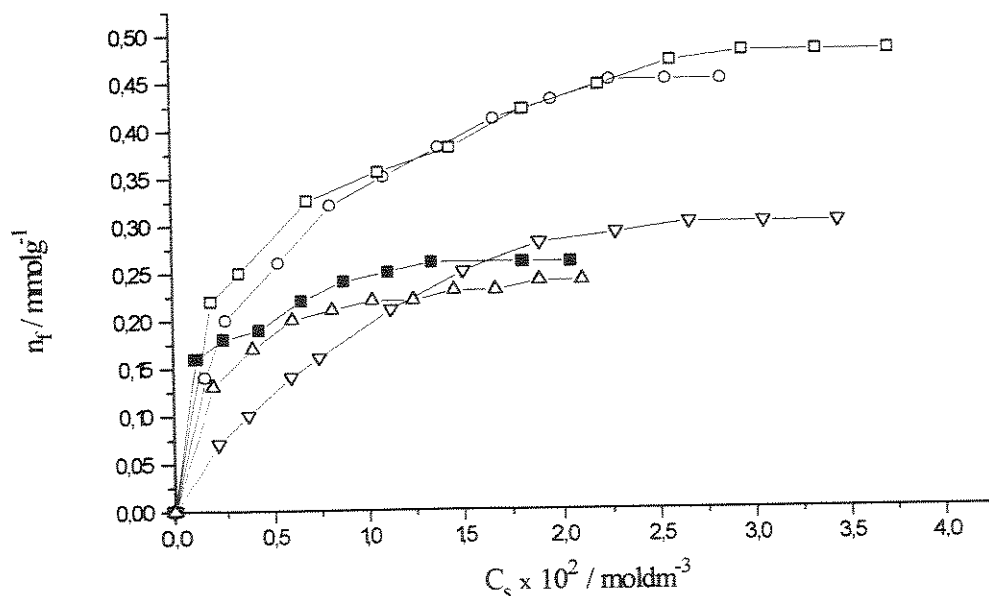


Figura 36. Isotermas de troca iônica de metais divalentes: cobre (\square), cobalto (\circ), níquel (∇), cádmio (\blacksquare) e zinco (\triangle), com fosfato ácido de titânio amorfo a 298 K.

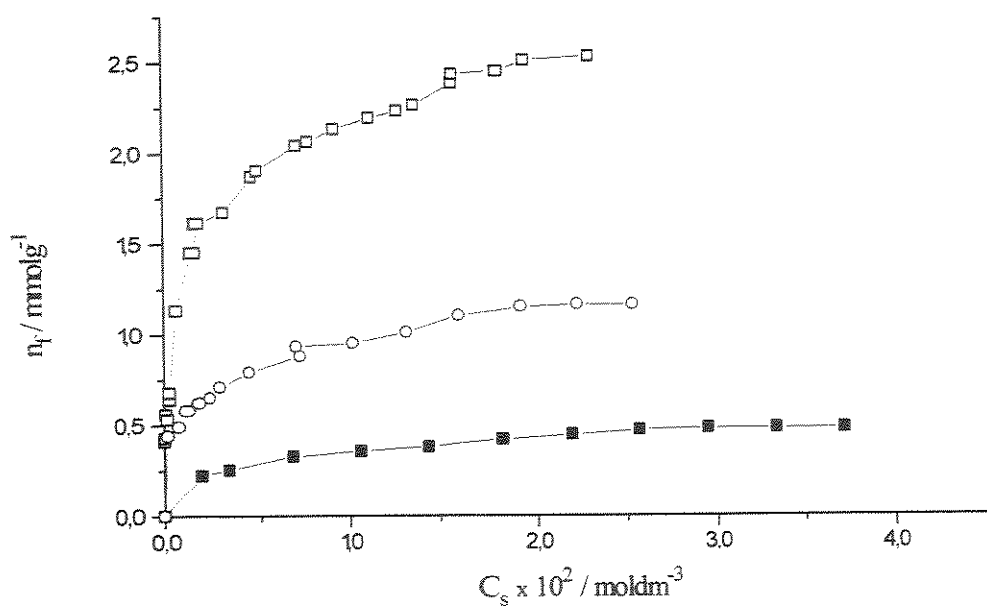


Figura 37. Isotermas de troca iônica de metais divalentes: mercúrio (□), chumbo (○) e cobre (■) com fosfato de titânio amorfo a 298 K.

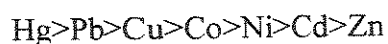
Tabela 7. Número de moles fixos (n_f) e volume de hidratação (V_{hidr}) para a interação metal (II) com fosfato de titânio amorfo a 298 K.

M (II)	n_f	V_{hidr}
	mmol g^{-1}	$\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$
Zn	0,24	178,2
Cd	0,26	173,2
Ni	0,30	-
Co	0,46	169,6
Cu	0,48	147,8
Pb	1,16	143,4
Hg	2,03	-

Os valores obtidos de número de moles fixos dos íons divalentes mostraram estar abaixo do valor de capacidade de troca iônica experimental do fosfato de titânio amorfo, que é $1,7 \text{ mmol g}^{-1}$. Uma exceção à regra é o valor de n_f obtido para o caso do mercúrio, o qual apresentou uma troca superior à capacidade do fosfato amorfo.

Esse comportamento pode ser atribuído à baixa hidratação desse íon em solução aquosa, devido ao seu grande raio iônico, que facilitaria assim sua mobilidade e conseqüente interação com os sítios de troca da matriz.¹⁴⁹ Além disso, as estruturas formadas nos trocadores amorfos não possuem uma distribuição regular no que concerne à proporção dos fosfatos e o íon metálico Ti^{4+} , o que resultaria em competição entre as espécies aniônicas e as moléculas de água. Conseqüentemente, a formação de possíveis grupos hidroxilas ligados diretamente ao titânio, os quais, embora possuam os seus prótons com características menos ácidas, podem ser trocados por cátions tais como o mercúrio(II).¹⁵⁰

Além do mercúrio, com $n_f = 2,03 \text{ mmol g}^{-1}$, outro metal que mostrou uma grande capacidade de troca foi o chumbo, resultando em uma troca de $1,16 \text{ mmol g}^{-1}$. No extremo oposto, encontra-se o zinco, o qual apresentou uma pequena afinidade pelo fosfato amorfo, com o número de moles fixos de $0,24 \text{ mmol g}^{-1}$. A seqüência obtida para a troca iônica dos metais divalentes com o fosfato de titânio amorfo foi:



Os dados de troca iônica de sais de metais divalentes com fosfato de zircônio amorfo, tendo este composto uma proporção fósforo:zircônio de 0,9:1, observa-se uma seqüência de troca muito similar àquela acima relacionada.¹⁵¹ A adsorção preferencial de cobre sobre níquel e zinco foi igualmente observada com a utilização de fosfato de zircônio semi-cristalino.¹⁵²

A seqüência de troca iônica pode ser explicada através da utilização dos raios de hidratação do metal divalente, os quais encontram-se listados na Tabela 7.^{152,153} Nota-se que os íons que tem um volume de hidratação maior apresentaram uma troca iônica menor do que aqueles de volume de hidratação menor. A explicação se baseia no fato de que íons de volume de hidratação maior, ao serem trocados na matriz polimérica, bloqueariam os sítios vizinhos o que causa, conseqüentemente, um decréscimo no número de moles fixos do mesmo.

Um exemplo claro pode ser visto quando comparamos os íons zinco e chumbo. O primeiro íon tem o volume de hidratação de $178,2 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ e apresentou um valor de número de moles fixos de $0,24 \text{ mmol g}^{-1}$, enquanto que o chumbo, com um volume de hidratação menor $143,4 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, realizou uma troca quase cinco vezes maior, ou seja, de $1,16 \text{ mmol g}^{-1}$.

A partir dos dados das isotermas de concentração apresentadas nas Figuras 36 e 37, podemos aplicar a equação da isoterma de Langmuir modificada e, então, calcular o número de moles máximo de cátions trocáveis por grama de trocador (n^s) e a constante b , como foi descrito na parte experimental. Para a obtenção desses valores foram utilizados de dez a vinte e quatro pontos experimentais, sendo que os valores obtidos, para os cátions utilizados, encontram-se na Tabela 8.

Tabela 8. Número de moles máximos de cátions trocáveis (n^s), constante (b), coeficiente de correlação da linearização (r) e energia livre do processo de troca ($\Delta_b G$).

M (II)	n^s mmol g ⁻¹	b	r	$-\Delta_b G$ kJmol ⁻¹
Zn	$0,25 \pm 0,01$	$759,78 \pm 26,31$	0,998	$26,39 \pm 0,01$
Cd	$0,27 \pm 0,01$	$138,56 \pm 5,25$	0,999	$22,74 \pm 0,01$
Ni	$0,41 \pm 0,01$	$95,65 \pm 6,91$	0,995	$21,26 \pm 0,01$
Co	$0,53 \pm 0,01$	$208,62 \pm 17,05$	0,999	$23,19 \pm 0,01$
Cu	$0,51 \pm 0,02$	$328,13 \pm 13,60$	0,995	$24,31 \pm 0,01$
Pb	$1,20 \pm 0,03$	$669,51 \pm 22,16$	0,996	$26,08 \pm 0,01$
Hg	$2,52 \pm 0,05$	$1105,50 \pm 22,58$	0,997	$27,32 \pm 0,01$

Comparando os valores de número de moles fixos, encontrados experimentalmente e mostrados na Tabela 7, com os valores de número de moles máximos de cátions trocáveis, encontrados através da isoterma modificada de Langmuir e mostrados na Tabela 8, vê-se que ambos os resultados, em geral, são muito próximos. Isso indica que o método de batelada é efetivo quanto à capacidade de troca. Como exemplo da proximidade dos valores encontrados podemos citar o caso do cádmio, onde os valores de n_f e n^s são $0,26$ e $0,27 \text{ mmol g}^{-1}$, respectivamente.

Através dos valores de n^s pode-se, também, chegar a uma seqüência de afinidade do fosfato amorfo pelo cátion divalente. Nesse caso, a seqüência obtida é similar àquela encontrada com n_c , embora ocorra uma inversão entre cobre e cobalto.

Os valores de b , da Tabela 8, não mostraram relação alguma entre as propriedades dos cátions. Entretanto, esse valor é útil para a obtenção da energia livre do sistema, uma vez que b pode ser relacionado com a constante termodinâmica K através da expressão:

$$b = \frac{K \cdot MM}{\rho}$$

onde MM e ρ são a massa molar e a densidade do solvente, respectivamente.¹²⁸ Assim, uma vez obtida a constante termodinâmica é possível calcular a energia livre do sistema. O símbolo da energia livre obtida através desse processo será denominada como $\Delta_b G$, para diferenciar da energia livre obtida via calorimetria, como será mostrado a seguir. Os resultados obtidos de energia livre estão na Tabela 8.

Com o objetivo de se obter maiores informações a respeito da troca próton-cátion, todos os sistemas descritos acima foram submetidos à titulação calorimétrica. Os dados calorimétricos para todos os sistemas encontram-se tabelados no Apêndice II.

A Tabela 9 mostra os valores obtidos de $\Delta_{mono}h$, K e do coeficiente de correlação (r) para todos os sistemas, sendo os mesmos obtidos da linearização do gráfico da fração molar versus a entalpia integral de troca, como foi mostrado na parte experimental. O valor de cada entalpia de troca iônica (ΔH) foi calculado através da expressão $\Delta H = \Delta_{mono}h/n^s$, considerando os valores de n^s listados na Tabela 8. As incertezas de ΔH foram obtidas considerando a propagação das incertezas dos valores experimentais de $\Delta_{mono}h$ e n^s .

As entalpias encontradas na troca iônica para todos os cátions são endotérmicas e mostraram a seguinte seqüência de cátions:



Tabela 9. Valores termodinâmicos da interação de metal (II) com fosfato de titânio amorfo a $298,15 \pm 0,01$ K.

M (II)	Δ_{monoh}	ΔH	lnK	$-\Delta G$	ΔS	r
	Jg^{-1}	kJmol^{-1}		kJmol^{-1}	$\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$	
Zn	$3,42 \pm 0,06$	$13,62 \pm 0,43$	7,66	$18,98 \pm 0,01$	109 ± 1	0,999
Cd	$1,46 \pm 0,06$	$5,36 \pm 0,25$	8,39	$20,81 \pm 0,01$	88 ± 1	0,995
Ni	$1,61 \pm 0,04$	$3,94 \pm 0,17$	8,28	$20,53 \pm 0,01$	82 ± 1	0,998
Co	$1,96 \pm 0,01$	$3,71 \pm 0,08$	8,18	$20,28 \pm 0,01$	80 ± 1	0,998
Cu	$1,96 \pm 0,02$	$3,81 \pm 0,14$	12,45	$30,86 \pm 0,01$	116 ± 1	0,999
Pb	$2,40 \pm 0,04$	$1,99 \pm 0,06$	9,87	$24,47 \pm 0,01$	89 ± 1	0,999
Hg	$19,01 \pm 0,25$	$7,55 \pm 0,17$	8,91	$22,09 \pm 0,01$	99 ± 1	0,999

A seqüência acima é a oposta à encontrada para o número de moles fixos, com a exceção do mercúrio, ou seja, há um decréscimo no valor da entalpia com o aumento do número de moles fixos. Esse comportamento é ilustrado, por exemplo, para Cu e Ni, os quais apresentam valores de n_f de 0,48 e 0,30 mmolg^{-1} , sendo que as entalpias obtidas são 3,71 e 3,94 kJmol^{-1} , respectivamente, como mostrado na Tabela 9.

A visualização do comportamento é facilitada através da Figura 38, onde termos a variação de ΔH e dos valores de n_f para a seqüência de troca dos cátions divalentes, onde observa-se o decréscimo da entalpia de troca iônica com o aumento do número de moles fixos.

Na Figura 38, vê-se com nitidez a exceção do comportamento do mercúrio em relação aos demais cátions. Esperava-se que o valor da entalpia para esse metal fosse menor que o encontrado para o chumbo, que tem valor de n_f de 1,16 mmolg^{-1} e ΔH igual a 1,99 kJmol^{-1} . Entretanto, a representação gráfica dos valores de ΔH para a seqüência de cátions revela que a entalpia correspondente ao mercúrio, 7,55 kJmol^{-1} , está localizado num ramo da parte superior do fim da curva descendente. Considerando que o mercúrio tem um valor alto de n_f , conseqüentemente, seria esperado um pequeno valor de ΔH .

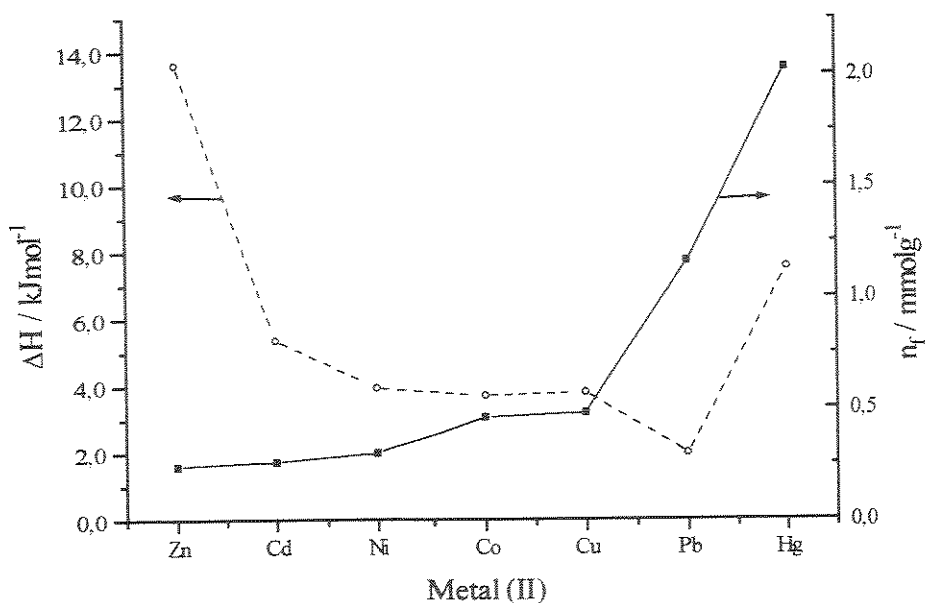


Figura 38. Variação da entalpia de troca iônica (ΔH , - - o - -) e do número de moles fixos (n_f , —■—) em função da sequência de troca iônica dos cátions divalentes em fosfato de titânio amorfo.

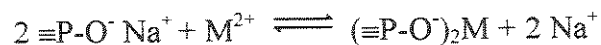
Em relação aos valores de energia livre, encontrados através de estimativa pelo método de batelada (Tabela 8) e através da titulação calorimétrica (Tabela 9), nota-se que os primeiros valores são geralmente maiores, com exceção ao encontrado para o cobre, que foram obtidos através do segundo método. Apesar da diferença, os valores encontrados via titulação calorimétrica são considerados mais confiáveis, uma vez que são obtidos por um método considerado direto.

Os valores encontrados para cádmio, níquel, cobalto e chumbo mostraram uma concordância nos valores, com uma variação entre 4 a 14 %, para níquel e cobalto, respectivamente. Entretanto, para zinco, cobre e mercúrio, a discrepância entre os valores obtidos via batelada e via titulação calorimétrica, superaram os 20 % de diferença entre eles.

4.4. Troca iônica de metais divalentes em fosfato de titânio cristalino ácido (TPH), sódico (TPNA) e intercalado com butilamônio (TPBA)

4.4.1. Isotermas de concentração

A troca iônica nessas superfícies ocorre envolvendo a troca de prótons, sódio ou butilamônio com os metais divalentes, de acordo com as equações abaixo:



A primeira equação refere-se à troca efetuada utilizando o trocador TPH, a segunda ao TPNA e, no caso do composto cristalino modificado com butilamônio, tanto a primeira quanto a terceira equações se aplicam à troca iônica neste sistema, uma vez que, como foi visto na caracterização desse material, coexistem no mesmo sítios modificados e ácidos.

Foram utilizados na troca iônica os íons cobre e zinco, provenientes de três diferentes sais: acetato, cloreto e nitrato. Os sais diferentes foram utilizados para a observação de possíveis influências do ânion do metal no comportamento da troca iônica.

A Figura 39, mostra o comportamento de troca iônica dos sais de cobre em TPH, sendo que os dados referentes a elas encontram-se no Apêndice III. Nota-se que a altas concentrações de cobre, acima de $0,40 \text{ mol dm}^{-3}$, a influência do ânion é anulada, sendo que os valores de troca máxima são idênticos e iguais a $1,33 \text{ mmol g}^{-1}$.

A influência do ânion sobre a troca iônica só foi observado em concentrações baixas, sendo inferior a $0,15 \text{ mol dm}^{-3}$, como pode ser visto na Figura 40, que é a ampliação da faixa de interesse da Figura 39.

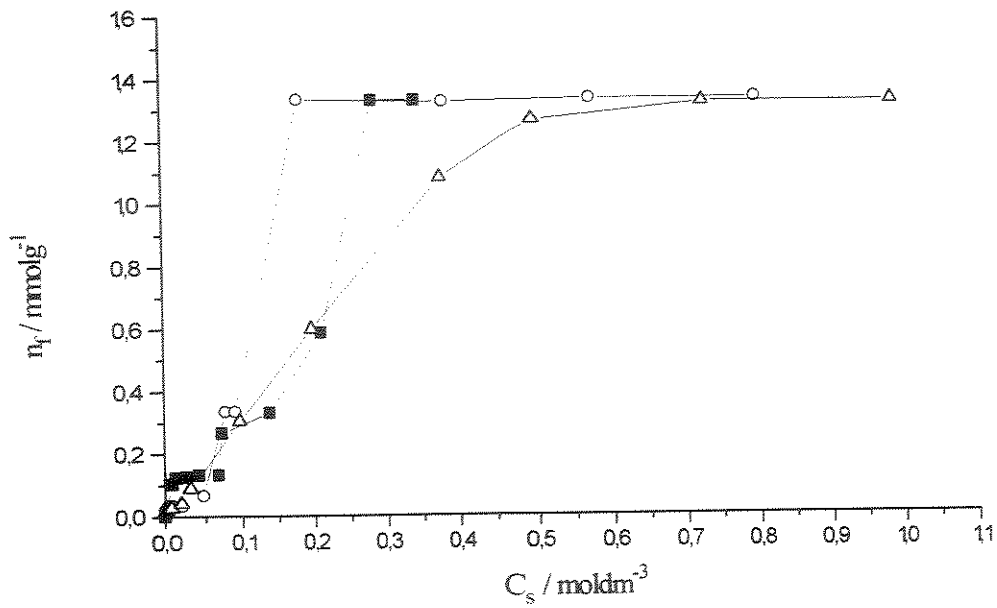


Figura 39. Isotermas de troca iônica com TPH para: (■) CuAc₂, (○) CuCl₂ e (Δ) Cu(NO₃)₂.

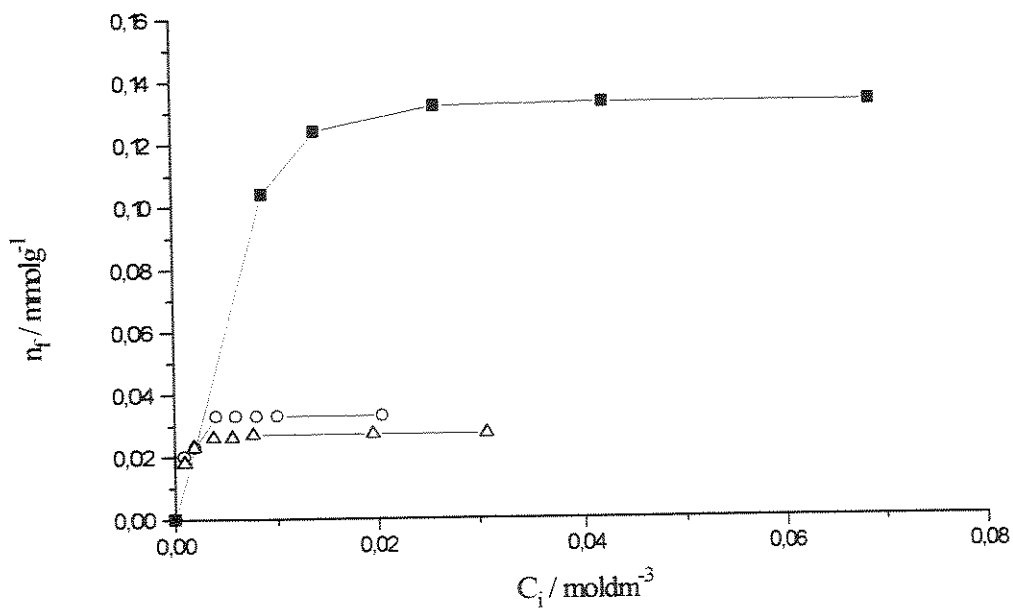
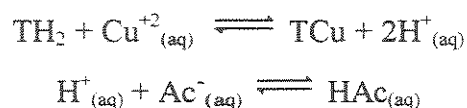


Figura 40. Ampliação na faixa de zero a 0,15 mol dm⁻³ das isotermas exibidas na Figura 39 para: (■) CuAc₂, (○) CuCl₂ e (Δ) Cu(NO₃)₂.

No caso de concentrações baixas, o acetato de cobre realizou uma troca quatro vezes superior àquelas ocorridas quando foram utilizados os sais de cloreto ou nitrato de cobre. Essa troca preferencial pode ser explicado pelo fato de que o ânion acetato retira da solução o próton liberado do trocador, por ser base conjugada forte, deslocando o equilíbrio da reação de troca:



onde TH₂ e TCu, indicam o trocador na forma ácida e trocado com cobre.

Apesar de concentrações altas fornecerem uma troca mais efetiva, as demais trocas foram realizadas em concentrações baixas. Os motivos que influenciaram na decisão foram as condições calorimétricas a serem utilizadas, uma vez que é necessário que a condição de troca iônica seja semelhante à utilizada na titulação microcalorimétrica, para que possa ser aplicada a equação modificada de Langmuir no cálculo do número de moles fixos em cada ponto da titulação.

Considerando hipoteticamente a utilização de uma solução aquosa 1,0 mol dm⁻³ de um dos sais, o volume máximo que pode ser adicionado pela microseringa à ampola onde será realizada a titulação será de apenas 0,3 cm³, o que resultaria na adição de 0,3 mmol do sal. Como o volume inicial de água contida na ampola será de 2,0 cm³, o volume máximo alcançado seria de 2,3 cm³, o que resultaria em uma concentração de 0,13 mmol g⁻¹ de cátion metálico no sobrenadante.

Assim, na Tabela 10 encontram-se reunidos os valores de troca máximo para a troca iônica dos sais acetato, cloreto e nitrato de cobre e de zinco em TPH, TPNa e TPBA, em concentrações baixas dos sais. Os dados das isotermas encontram-se tabelados no Apêndice III.

Pela Tabela 10 pode-se notar que o fosfato na forma ácida apresentou a menor troca iônica entre os fosfatos utilizados, sendo que a troca apenas atingiu entre 0,7 e 3,5 % da capacidade máxima de troca do material.

Tabela 10. Número de moles fixos (n_f) para a interação metal (II) com fosfato de titânio ácido (TPH), sódico (TPNa) e modificado com butilamônio (TPBA) a 298 ± 1 K.

Sal	n_f (TPH)	n_f (TPNa)	n_f (TPBA)
	mmol g ⁻¹	mmol g ⁻¹	mmol g ⁻¹
CuAc ₂	0,133	1,91	3,13
CuCl ₂	0,033	1,98	1,50
Cu(NO ₃) ₂	0,027	1,52	1,52
ZnAc ₂	0,131	1,25	1,97
ZnCl ₂	0,057	1,40	0,85
Zn(NO ₃) ₂	0,028	1,36	1,40

Esse comportamento pode ser explicado pelas cavidades existentes no trocador. As cavidades são criadas pelo empacotamento das lamelas e contêm em seu centro uma molécula de água. Esse tipo de arranjo permite a difusão, sem nenhuma obstrução, de moléculas com diâmetro de hidratação inferior a 261 pm.⁷ No caso de zinco e cobre, considerando que as águas estão distribuídas esfericamente em torno dos cátions e utilizando os raios de hidratação indicados na Tabela 7, estima-se para os metais um diâmetro de 340 e 320 pm, respectivamente, indicando que a troca iônica com esses cátions é dificultada. A diferença de troca iônica entre o zinco e o cobre sobre TPH não mostrou ser significativa, o que indica que a troca sobre o material é igualmente dificultada.

Os difratogramas de raios-X dos sais de zinco e do nitrato e cloreto de cobre não apresentaram mudanças na distância interlamelar, sendo que os difratogramas obtidos são idênticos aquele do composto original. Já no sistema TPH-CuAc₂, o difratograma, visto na Figura 41, registrou a presença de um novo pico, indicando a presença de um pico em $2\theta = 12,7^\circ$, que corresponde a uma fase com um afastamento de 699 pm, correspondendo a 25 % do total. Essa nova distância pode ser atribuída tanto a uma fase do trocador na forma ácida sem a água de hidratação da matriz como a uma fase contendo o metal.^{19,154}

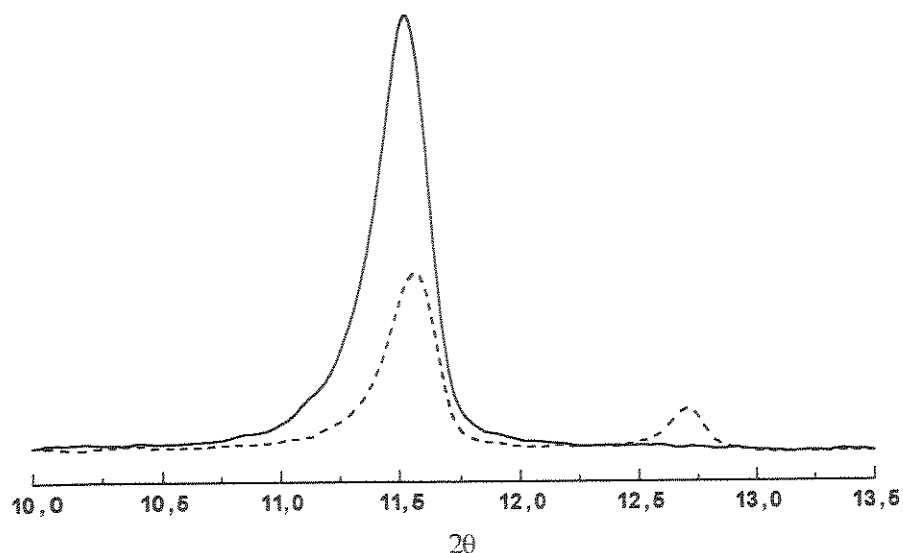


Figura 41. Difratoograma de raio-X da troca iônica de acetato de cobre com TPH (---), em relação ao TPH puro (—).

A dificuldade na troca iônica da forma ácida foi anteriormente observado com fosfato de zircônio, na forma alfa, sendo que uma troca maior foi conseguida modificando as condições de troca, ou seja, realizando a troca com tempo de contato maior ou em temperatura superior a 298 K.^{155,156} Outras alterações foram utilizadas para promover a troca iônica entre fosfatos e metais, mono e divalentes, como a utilização de uma solução mista do cloreto metálico e seu hidróxido correspondente^{20,157} ou a utilização de fosfatos com maior espaço interlamelar, através da forma sódica ou modificada com espaçadores orgânicos.^{119,158}

O estudo do aumento do número de moles fixos de metais divalentes utilizando fosfatos com distância interlamelar maior foi aqui também realizado, como pode ser visto nos dados exibidos na Tabela 10, sendo utilizados os fosfatos na forma sódica (TPNa) e intercalado com butilamônio (TPBA).

Em ambos os fosfatos modificados foi observado que houve um aumento nos valores de número de moles fixos em todos os sais de zinco e cobre, indicando que o aumento na distância interlamelar realmente auxilia na difusão do cátion hidratado, facilitando, conseqüentemente, a troca iônica. Por exemplo, para o cloreto de zinco, a

troca em TPH foi de $0,057 \text{ mmol g}^{-1}$, enquanto que em TPNa, esta troca aumentou consideravelmente para $1,40 \text{ mmol g}^{-1}$.

Apesar da melhora na troca iônica, não foi observada uma troca maior em TPBA, que apresenta uma distância interlamelar maior que TPNa, indicando que mesmo uma difusão mais facilitada em TPBA não promove uma troca mais intensa.

Os fosfatos modificados reagiram de forma diferente à influência do ânion na troca iônica. No caso do TPNa, essa influência não é tão marcante como o observado na troca em TPH. Isso pode ser explicado pela inexistência de sítios protonados na superfície de TPNa, fazendo com que a troca com acetato não seja favorecida em relação aos demais sais. Já a troca dos metais em TPBA, em presença de acetato, principalmente no caso de acetato de cobre, mostrou um favorecimento em relação aos demais ânions. Isso pode ser atribuído à presença de prótons nessa matriz, o que facilita a troca através da formação de ácido acético, como foi descrito anteriormente.

Na troca com a superfície TPNa observa-se uma troca maior para o cloreto em relação ao acetato e nitrato, em ambos os metais utilizados. Esse efeito pode ser atribuído a uma geometria achatada da esfera de hidratação dos cátions que é provocada pela existência de cloretos na mesma. Essa distorção pode facilitar a difusão dos cátions proveniente do sal cloreto no espaço interlamelar.¹⁵⁹

As trocas com acetato e cloreto de cobre em TPNa atingiram um valor em torno de 50% da capacidade de troca desse fosfato, que é de $7,60 \text{ mmol g}^{-1}$, o que revela uma troca bem favorável, comparáveis a dados obtidos com troca de sais de alcalinos terrosos sobre fosfato de zircônio na forma sódica.¹⁵⁸

A troca iônica sobre fosfato de zircônio modificado com butilamônio foi anteriormente realizado.¹⁶⁰ Esse trabalho mostra que a troca obtida com cloreto de cobre e nitrato de zinco foi maior e menor, respectivamente, àquela obtida neste trabalho, sendo que a diferença ultrapassa os 25% para o caso do nitrato de zinco.

Nas matrizes TPNa e TPBA, pode ser observada uma pequena diferença na troca iônica entre os sais de cobre e de zinco. Essa diferença pode ser atribuída ao raio de hidratação (Tabela 7), e conseqüentemente ao diâmetro de hidratação, que é menor no caso do cobre, o que facilita sua difusão pelo espaço interlamelar das matrizes.

Todos os difratogramas dos materiais trocados provenientes de TPNa mostraram um pico correspondente à distância de 975 pm e outro, correspondente a 756 pm. Isso indica a coexistência das fases sódica e com cobre sobre a matriz, respectivamente.

No caso do TPBA, os produtos formados não apresentaram o pico correspondente à intercalação de butilamônio, em 1839 pm, aparecendo apenas o pico em 756 pm, indicando que a amina foi removida do espaço interlamelar, cedendo espaço para os íons metálicos.

Os espectros de FTIR de todos os fosfatos trocados com ambos os metais a partir de sais de nitrato apresentaram um pico agudo e fino em 1385 cm^{-1} , que pode ser atribuído tanto à presença de grupos nitrato quanto à presença de fosfato desprotonado.^{135,161} Entretanto, nos demais compostos de troca iônica, não foi observado esse pico em particular, indicando que o mesmo é devido realmente a presença de grupos nitrato.

Tendo em mãos as isotermas de troca iônica, podemos aplicar a equação modificada de Langmuir sobre elas a fim de obtermos o número de moles máximo de cátion trocado e a constante b, como foi descrito na parte experimental, e o valor da energia livre, calculado a partir da constante b. Para a obtenção desses valores foram utilizados de cinco a nove pontos experimentais, sendo que os valores obtidos, para os cátions utilizados, encontram-se na Tabela 11.

Observando os valores de n_f (Tabela 10) e os valores de n^s , exibidos na Tabela 11, nota-se uma concordância muito boa entre os resultados, como os exibidos entre os mesmos valores no material amorfo. Por exemplo, na troca iônica entre nitrato de cobre e o prótons do TPH, os valores obtidos para n_f e n^s são 0,027 e 0,028 mmol g^{-1} , respectivamente. Dois dados, o nitrato de zinco com TPH e com TPBA, apresentaram flutuações mais significativas entre os valores, mostrando diferença de até 15%.

4.4.2. Calorimetria de troca iônica

Após a obtenção dos dados a respeito da isoterma de concentração, maiores informações a respeito da energética da interação de troca iônica cátion-próton foram obtidas através da titulação calorimétrica dos sistemas estudados.

Todos os dados calorimétricos dos sistemas encontram-se no Apêndice III e a Tabela 12 mostra os valores obtidos na linearização do gráfico da entalpia integral de troca versus a fração molar ($\Delta_{\text{mono}h}$, K e do coeficiente de correlação (r)), como foi mostrado na parte experimental. O valor de ΔH foi calculado através da expressão $\Delta H = \Delta_{\text{mono}h}/n^s$, considerando os valores de n^s listados na Tabela 11. As incertezas de ΔH

foram obtidas considerando a propagação das incertezas dos valores experimentais de Δ_{monoh} e n° .

Tabela 11. Número de moles máximos de cátions trocáveis (n°), constante (b), coeficiente de correlação da linearização (r) e energia livre do processo de troca ($\Delta_b G$), para os cátions cobre e zinco, utilizando as superfícies TPH, TPNa e TPBA.

Sal	Trocador	n°	b	r	$-\Delta_b G$
		mmol g^{-1}			kJ mol^{-1}
CuAc ₂	TPH	0,14 ± 0,01	766,96 ± 39,40	0,999	26,42 ± 0,01
	TPNa	1,92 ± 0,01	3775,38 ± 318,79	0,999	30,37 ± 0,01
	TPBA	3,14 ± 0,01	2496,23 ± 203,84	0,999	29,34 ± 0,01
CuCl ₂	TPH	0,035 ± 0,001	2253,51 ± 139,69	0,996	29,10 ± 0,01
	TPNa	2,00 ± 0,02	2265,20 ± 142,25	0,999	29,10 ± 0,01
	TPBA	1,50 ± 0,01	1009,86 ± 25,13	0,999	27,10 ± 0,01
Cu(NO ₃) ₂	TPH	0,028 ± 0,001	3797,76 ± 203,43	0,998	30,38 ± 0,01
	TPNa	1,53 ± 0,01	1618,74 ± 108,49	0,999	28,27 ± 0,01
	TPBA	1,52 ± 0,01	3351,17 ± 298,52	1,000	30,07 ± 0,01
ZnAc ₂	TPH	0,13 ± 0,01	693,70 ± 23,90	0,999	26,17 ± 0,01
	TPNa	1,30 ± 0,02	3055,13 ± 97,19	0,999	29,84 ± 0,01
	TPBA	1,97 ± 0,02	703,26 ± 27,34	0,999	26,20 ± 0,01
ZnCl ₂	TPH	0,059 ± 0,002	1247,13 ± 61,10	0,998	27,62 ± 0,01
	TPNa	1,43 ± 0,02	3531,07 ± 159,50	0,999	30,20 ± 0,01
	TPBA	0,85 ± 0,01	1706,53 ± 104,60	0,999	28,40 ± 0,01
Zn(NO ₃) ₂	TPH	0,032 ± 0,002	622,91 ± 46,31	0,995	25,90 ± 0,01
	TPNa	1,35 ± 0,002	766,96 ± 39,40	0,999	26,42 ± 0,01
	TPBA	1,54 ± 0,03	604,01 ± 29,30	0,999	25,82 ± 0,01

Tabela 12. Valores termodinâmicos da interação de metal (II) com fosfato de titânio cristalino ácido (TPH), sódico (TPNa) e intercalado com butilamônio (TPBA) a $298,15 \pm 0,01$ K.

Sal	Trocador	Δ_{monoh}	ΔH	lnK	$-\Delta G$	AS	r
		Jg^{-1}	kJmol^{-1}		kJmol^{-1}		
CuAc ₂	TPH	0,54 ± 0,02	4,02 ± 0,14	13,42	33,26 ± 0,01	125 ± 1	0,993
	TPNa	14,58 ± 0,34	7,61 ± 0,20	11,48	28,45 ± 0,01	121 ± 1	0,996
	TPBA	18,40 ± 0,24	5,86 ± 0,09	13,13	32,54 ± 0,01	129 ± 1	0,999
CuCl ₂	TPH	-0,083 ± 0,002	-2,40 ± 0,12	9,01	22,35 ± 0,01	67 ± 1	0,997
	TPNa	1,87 ± 0,06	0,94 ± 0,03	8,69	21,54 ± 0,01	75 ± 1	0,994
	TPBA	-1,52 ± 0,02	-1,01 ± 0,01	9,02	22,35 ± 0,01	70 ± 1	0,999
Cu(NO ₃) ₂	TPH	0,21 ± 0,01	7,52 ± 0,28	9,56	23,69 ± 0,01	105 ± 1	0,997
	TPNa	6,68 ± 0,04	4,36 ± 0,05	11,40	28,26 ± 0,01	117 ± 1	0,999
	TPBA	4,24 ± 0,06	2,79 ± 0,04	10,80	26,78 ± 0,01	99 ± 1	0,999
ZnAc ₂	TPH	0,74 ± 0,02	5,52 ± 0,16	9,87	22,46 ± 0,01	94 ± 1	0,997
	TPNa	11,12 ± 0,04	8,59 ± 0,14	14,06	34,86 ± 0,01	154 ± 1	0,999
	TPBA	0,93 ± 0,02	0,47 ± 0,01	12,55	31,12 ± 0,01	106 ± 1	0,996
ZnCl ₂	TPH	0,51 ± 0,03	8,58 ± 0,54	7,82	19,39 ± 0,01	94 ± 1	0,990
	TPNa	0,14 ± 0,01	0,011 ± 0,001	10,68	26,47 ± 0,01	89 ± 1	0,999
	TPBA	2,66 ± 0,03	3,13 ± 0,03	11,84	29,35 ± 0,01	109 ± 1	0,999
Zn(NO ₃) ₂	TPH	-0,40 ± 0,03	-12,26 ± 0,14	9,22	22,85 ± 0,01	36 ± 1	0,980
	TPNa	0,14 ± 0,01	0,010 ± 0,001	12,79	31,69 ± 0,01	106 ± 1	0,999
	TPBA	4,22 ± 0,02	3,00 ± 0,01	12,21	30,26 ± 0,01	91 ± 1	0,999

Os estudos envolvendo a técnica calorimétrica para detectar os efeitos térmicos existentes na troca de íons em superfícies trocadoras são praticamente inexistentes. Os resultados calorimétricos aqui apresentados são os primeiros obtidos com superfícies lamelares utilizando cátions de metais divalentes. Neste processo, os cátions divalentes em questão se alojam no espaço interlamelar que antes era ocupado por próton, sódio ou butilamônio.

Os valores entálpicos obtidos foram em sua maioria, endotérmicos e baixos, tendo como extremos os valores $-12,26 \pm 0,14 \text{ kJmol}^{-1}$, na troca de nitrato de zinco com TPH, e $8,59 \pm 0,14 \text{ kJmol}^{-1}$, na troca de acetato de zinco com TPNa.

A troca dos cátions sódio por metais divalentes apresentaram uma entalpia endotérmica para todos os casos, sendo que as entalpias relacionadas à troca com acetato de cobre ($7,61 \pm 0,20 \text{ kJmol}^{-1}$) ou zinco ($8,59 \pm 0,14 \text{ kJmol}^{-1}$) apresentaram valores superiores aos encontrados para os demais sais, em ambos os casos.

Na troca ocorrida na superfície do TPBA, os valores da entalpia de troca iônica foram endotérmicos, com exceção para o caso da troca com cloreto de cobre, onde a entalpia obtida foi exotérmica ($-1,01 \pm 0,01 \text{ kJmol}^{-1}$), porém mesmo assim muito baixa.

As trocas realizadas com TPH foram as que apresentaram uma maior flutuação em relação ao comportamento da exo ou endotermicidade do processo. Os casos endotérmicos foram encontrados nos casos de acetato de cobre e zinco, nitrato de cobre e cloreto de zinco, enquanto que as trocas que ocorreram com cloreto de cobre e nitrato de zinco foram exotérmicas.

Utilizando metais alcalinos volumosos, como potássio, cézio e rubídio, foram obtidas, através de método indireto, ou seja, via isotermas com variação de temperatura, as entalpias de troca iônica desses íons com prótons de fosfato de zircônio, na forma alfa.¹⁷ No caso de fosfato de zircônio as entalpias de troca foram todas exotérmicas, sendo encontrado $-10,5$, $-14,2$ e $-9,2 \text{ kJmol}^{-1}$ para as trocas realizadas com potássio, cézio e rubídio, respectivamente.^{135,162,163} Observa-se que os valores obtidos para cobre e zinco são similares, sendo na sua maioria endotérmicos ou menores que os obtidos para os metais monovalentes.

Os dados de entalpia com relação à troca de metais divalentes apenas são disponíveis para o caso da troca com fosfato de titânio, na forma gama, o qual apresenta uma distância interlamelar maior que o mesmo fosfato na forma alfa. As trocas foram realizadas com os metais alcalinos terrosos estrôncio e bário, utilizando como método de cálculo dados obtidos através de variação de temperatura, os quais exibiram um valor de entalpia de troca de 9,31 e 30,0 kJmol⁻¹, respectivamente.^{164,165}

O fosfato de titânio na forma gama também recebeu um tratamento a respeito da termodinâmica da troca iônica entre os seus prótons e os metais cobalto e cobre.^{2,103} Os valores de entalpia encontrados para os processos, via variação de temperatura, foram 42,7 e 35,5 kJmol⁻¹, respectivamente. Os valores encontrados são bem superiores aos aqui determinados, mas cabe ressaltar que a troca desses materiais com o próton foi de 50 %, o que aumenta o valor da entalpia, além disso, o trocador sofreu mudanças na distância interlamelar, o que, também, provoca uma variação da entalpia encontrada.

As energias livres encontradas via calorimetria mostraram que seus valores seguiam uma seqüência idêntica para todos os trocadores, ou seja, a energia é crescente do acetato para o cloreto, tanto para os sais de cobre como para os sais de zinco. Por exemplo, para o caso da troca com o TPNa, a energia livre obtida para o acetato de cobre foi de $-28,45 \pm 0,01$ kJmol⁻¹, passando para $-28,26 \pm 0,01$ kJmol⁻¹ com o nitrato e chegando ao valor de $-21,54 \pm 0,01$ kJmol⁻¹ para o caso do cloreto de cobre.

Os valores de energia livre obtidos via dados de batelada, mostrados na Tabela 10, são da mesma ordem de grandeza daqueles obtidos via calorimetria, entretanto seus valores flutuaram em torno de 17,5% acima e abaixo dos valores obtidos calorimetricamente. Essa discrepância também foi observada com relação ao material amorfo, como pode ser constatado a partir das Tabelas 8 e 9.

Os valores entrópicos encontrados mostram que a reação é favorável, indicado os valores endotérmicos. Isso pode ser explicado que para ser realizada a troca, como foi descrito na introdução, o cátion necessita dessolvatar-se para melhor difundir no espaço interlamelar, liberando moléculas do solvente para o meio. Desta forma, esse processo provoca um distúrbio na estrutura do solvente em sua volta, causando um aumento na entropia.¹⁶⁶⁻¹⁶⁸

4.5. Troca iônica do complexo cobre-etilenodiamina em fosfato de titânio cristalino ácido (TPH), sódico (TPNA) e intercalado com butilamônio (TPBA)

4.5.1. Isotermas de concentração

Como descrito na introdução, os macroíons e as macromoléculas despertam grande interesse de pesquisadores quanto à intercalação em trocadores inorgânicos. Esse interesse deve-se ao fato que essas moléculas podem servir como material formador de colunas dentro do espaço interlamelar do trocador.

Em nosso trabalho foi realizada a troca iônica entre os três materiais cristalinos, TPH, TPNa e TPBA, com o complexo de nitrato de bis(etilenodiamina) cobre(II) ($[\text{Cu}(\text{en})_2](\text{NO}_3)_2$), em solução aquosa.

O complexo de cobre com etilenodiamina é um composto de cor roxa intensa, que foi caracterizado através da espectroscopia na região do infravermelho, sendo que foram atribuídas as principais bandas observadas. Assim, os estiramentos devido à presença de NH_2 estão localizadas em 3309, 3217 e 3138 cm^{-1} , além das bandas em 1164 e 976 cm^{-1} . A presença dos grupos metilas do complexo encontram-se em 2964 e 2884 cm^{-1} , sendo estas bandas atribuídas ao estiramento assimétrico e simétrico do grupo. Além dessas bandas, outras podem ser atribuídas ao mesmo grupo em 1276, 1384, e 825 cm^{-1} . Além dessas bandas estão presentes também bandas características do grupo nitrato em 1582 cm^{-1} , devido ao estiramento da ligação $\text{N}=\text{O}$, e em 1104 cm^{-1} , que é atribuído ao estiramento da ligação $\text{N}-\text{O}$.¹⁶¹

Após a caracterização do complexo formado, o mesmo foi utilizado no processo de troca, utilizando o tempo de contato de 4 h para atingir o equilíbrio das isotermas, que foram obtidas com os três diferentes fosfatos como mostra a Figura 42. Os dados do número de moles fixos (n_f), obtidos experimentalmente, o número de moles máximo de cátion trocado (n^s), a constante b , obtidos através da utilização da equação de Langmuir modificada e o valor da energia livre, calculado a partir da constante b , encontram-se agrupados na Tabela 13. Para a obtenção desses valores foram feitos de sete a oito pontos experimentais, sendo que os valores utilizados para tanto encontram-se no Apêndice III.

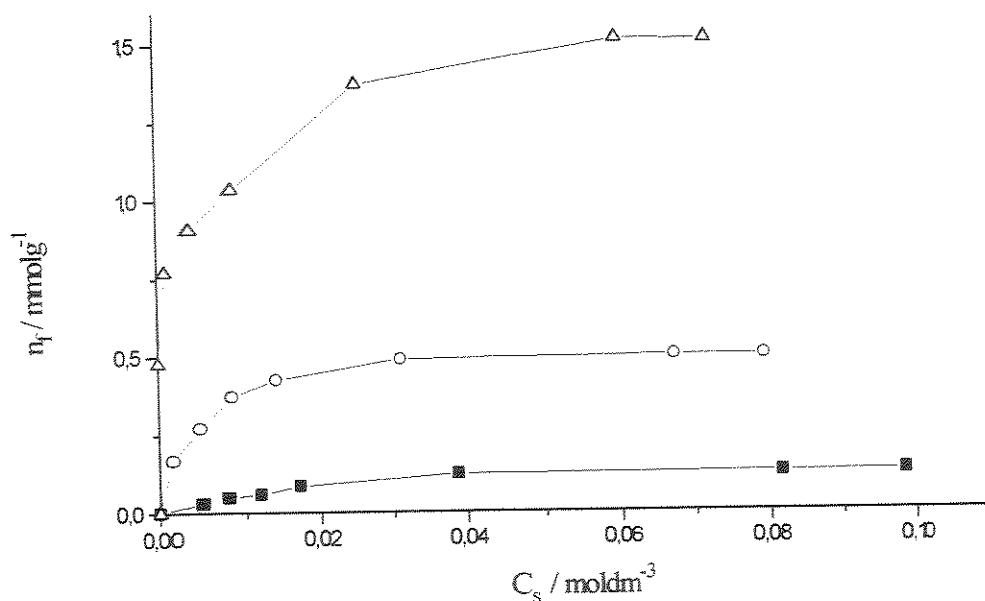


Figura 42. Isotermas de troca iônica com o complexo de nitrato de bis(etilenodiamina) cobre (II) nos fosfatos: (■) TPH, (○) TPNa e (Δ) TPBA.

Tabela 13. Número de moles fixos (n_f), número de moles máximos de cátions trocáveis (n^s), constante (b), coeficiente de correlação da linearização (r) e energia livre do processo de troca ($\Delta_b G$), para o complexo catiônico cobre-etilenodiamina, utilizando as superfícies TPH, TPNa e TPBA.

Trocador	n_f	n^s	b	r	$-\Delta_b G$
	mmol g^{-1}	mmol g^{-1}			kJ mol^{-1}
TPH	0,14	$0,15 \pm 0,01$	$61,09 \pm 0,86$	0,995	$20,14 \pm 0,01$
TPNa	0,50	$0,52 \pm 0,01$	$379,35 \pm 11,47$	0,999	$24,67 \pm 0,01$
TPBA	1,51	$1,54 \pm 0,03$	$604,01 \pm 29,30$	0,999	$25,82 \pm 0,01$

Novamente, houve uma concordância de valores entre o número de moles fixos, encontrado experimentalmente, e o número de moles máximo de cátion trocável, obtido através da linearização da isoterma. Entretanto, os valores obtidos através da linearização foram sempre superiores ao encontrado experimentalmente, sem contudo, haver uma discrepância muito grande entre os valores.

A troca catiônica foi sempre facilitada e cresceu com o aumento do espaço interlamelar. Assim para efeitos comparativos a troca ocorrida em TPH, cuja distância interlamelar é 756 pm, apresentou apenas 0,14 mmol g^{-1} de cátions trocados. Já a troca efetuada com TPNa e TPBA, com distâncias interlamelares de 960 e 1890 pm, respectivamente, apresentaram um aumento gradativo nos valores de número de moles fixos que passaram de 0,50 para 1,50 mmol g^{-1} de cátions trocados, respectivamente.

A quantidade adsorvida do complexo de cobre foi superior àquela encontrada na adsorção de complexo análogo de cobalto (III) e crômio (III).¹¹⁹ Essa diferença pode ser atribuída à presença de três moléculas da diamina nos complexos de cobalto e crômio, o que implica em uma molécula de volume maior, o qual obstrui os sítios de troca adjacentes ao utilizado, por outra molécula do complexo a ser trocada.

A quantidade de complexo intercalado pode ser perceptível pela cor que os fosfatos adquiriram após a troca. No caso do TPH a cor branca permaneceu invariável. No caso de TPNa, que era branco, mudou sua cor para uma tonalidade azulada após a troca. O caso mais evidente de mudança é observado no TPBA, que de amarelo passou a um azul-roxeadado intenso após a troca iônica com o complexo.

Os difratogramas de raio-X dos compostos obtidos também indicaram mudanças perceptíveis para cada composto. Assim, após a baixa troca em TPH, este fosfato não sofreu variação do espaço interlamelar, permanecendo em 759 pm. O composto de troca com TPNa apresentou dois picos no difratograma, um correspondente a 826 pm e outro, a 1039 pm, os quais podem ser atribuídos ao TPNa triidratado e tetraidratado, como visto anteriormente na seção 4.1, sem que haja um pico característico da presença do complexo, que era esperado em 1130 pm.¹¹⁹ Por fim, o difratograma do composto de troca com TPBA, indicou a presença um pico correspondente a uma distância interlamelar de 759 pm, evidenciando que o composto de partida sofreu uma diminuição do espaço interlamelar, que era de 1800 pm.

O espectro de infravermelho do material proveniente da troca do complexo em TPH, não apresentou mudança alguma quando comparado com o mesmo espectro do fosfato de partida. Esse efeito pode ser atribuído à pequena concentração do complexo no fosfato.

Por outro lado, os espectros dos materiais provenientes da troca com TPNa e TPBA, os quais apresentam uma quantidade maior de complexo trocado, mostraram picos referentes ao grupo CH_2 do complexo em 1458 e 1384 cm^{-1} .¹⁶¹ Além disso, houve um alargamento nos picos na região de 3500 a 3000 cm^{-1} , devido ao estiramento da ligação N-H.

4.5.2. Calorimetria de troca iônica

Após a caracterização dos materiais de troca iônica, os sistemas foram submetidos à titulação calorimétrica. A seguir, na Tabela 14, estão apresentados os dados calorimétricos das três superfícies obtidos da linearização do gráfico da fração molar versus a entalpia integral de troca (Δ_{monoh} , K e do coeficiente de correlação (r)). Todos os dados calorimétricos dos sistemas em questão encontram-se no Apêndice III.

Tabela 14. Valores termodinâmicos da interação do complexo cobre-etilenodiamina com os trocadores, a $298,15 \pm 0,01 \text{ K}$.

Trocador	Δ_{monoh}	ΔH	$\ln K$	$-\Delta G$	ΔS	r
	Jg^{-1}	kJmol^{-1}		kJmol^{-1}	$\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$	
TPH	$0,08 \pm 0,01$	$0,50 \pm 0,01$	9,39	$23,28 \pm 0,01$	80 ± 1	0,997
TPNa	$1,22 \pm 0,02$	$2,35 \pm 0,06$	10,22	$25,33 \pm 0,01$	93 ± 1	0,998
TPBA	$1,17 \pm 0,01$	$0,76 \pm 0,02$	11,73	$29,09 \pm 0,01$	100 ± 1	0,999

Novamente, os valores obtidos da entalpia de intercalação não mostraram dependência com o número de moles fixos. Assim, no caso da troca com TPNa, o valor do número de moles fixos foi de $0,50 \text{ mmol g}^{-1}$ (Tabela 13) e o valor da entalpia de intercalação foi de $2,35 \pm 0,06 \text{ kJ mol}^{-1}$ (Tabela 14) enquanto que no caso de TPBA, cuja troca foi de $1,54 \text{ mmol g}^{-1}$, o valor da entalpia obtida foi de $0,76 \pm 0,02 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Essas diferenças podem ser atribuídos à variação na distância interlamelar do composto final. No caso de TPH, o trocador não sofreu nem afastamento nem aproximação das lamelas com a troca com o complexo. O TPNa também não sofreu nenhuma influência quanto à sua distância interlamelar. Nesses dois casos, o aumento do número de moles fixos resultou em um aumento no valor da entalpia de troca.

Entretanto, no caso de TPBA, o trocador sofreu uma diminuição na sua distância interlamelar com a troca iônica. Essa diminuição provoca uma variação da entalpia do processo, o que pode vir a influenciar o valor final da entalpia de troca.

Os valores da energia livre do sistema obtidos foram todos exotérmicos indicando uma troca energeticamente favorecida. Os valores mostraram um comportamento linear com o número de moles fixos, como pode ser visto na Figura 43, e que pode ser descrito pela equação:

$$\Delta G = -(22,90 \pm 0,37) - (4074,61 \pm 389,81) n_f; (r = 0,995)$$

Comparando-se os valores de energia livre obtidos através da titulação calorimétrica, vistos na Tabela 14, e os obtidos via processo de batelada, Tabela 13, nota-se que os valores obtidos pelo último método são sempre inferiores os obtidos experimentalmente.

A diferença entre os valores obtidos pode ser explicado através do fato que os valores estimados são menos precisos que os valores encontrados através de dados experimentais, sendo portanto, os dados obtidos através da linearização dos dados de titulação calorimétricos mais precisos.

Como na troca iônica com cátions divalentes, a entropia de troca com o complexo de cobre-etilenodiamina mostrou-se favorável, sendo que quanto maior a troca, mais favorável foi o processo. A entropia favorável pode ser explicada também pela desidratação e desarranjo do solvente, provocando uma contribuição entrópica no sistema.¹⁶⁶⁻¹⁶⁸

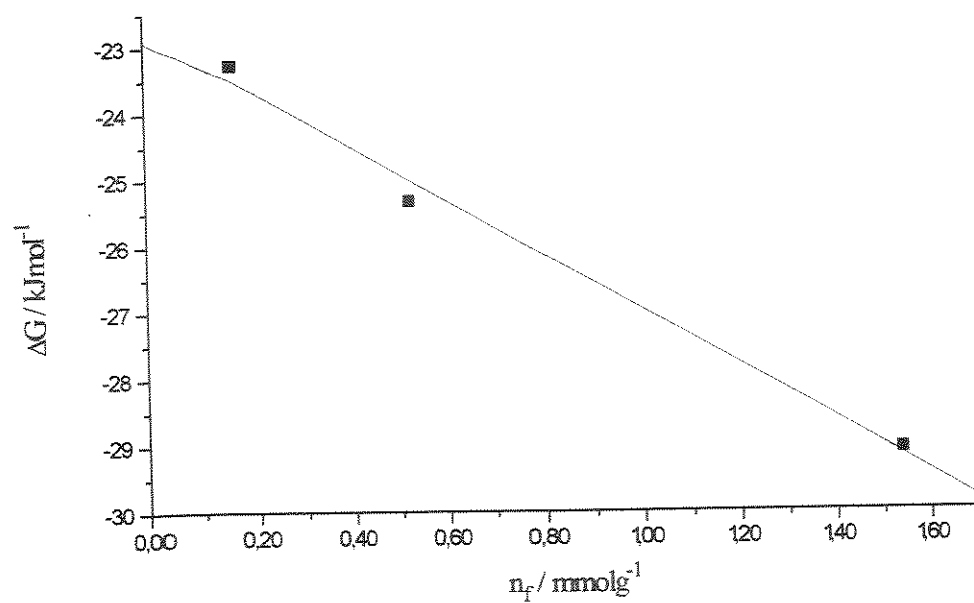


Figura 43. Correlação entre a energia livre do sistema (ΔG) e o número de moles fixos (n_f) para a troca iônica entre nitrato de bis(etilenodiamina)cobre(II) e fosfatos de titânio.

5. CONCLUSÕES

O fosfato ácido de titânio na forma amorfa obtido foi caracterizado como um polímero de pseudo-monohidrogenofosfato de fórmula mínima de $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_{0,35} \cdot 1,17\text{H}_2\text{O}$, onde os fosfatos apresentam-se desordenados na matriz polimérica, como demonstrado pelo espectro de ressonância magnética de fósforo-31. Identicamente, o fosfato ácido de titânio cristalino foi caracterizado e apresentou a fórmula mínima $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, sendo que seus fosfatos estão presentes na forma de grupos protonados localizados abaixo e acima do plano dos átomos de titânio e tendo como distância interlamelar 756 pm.

O fosfato sódico de titânio mostrou-se como um composto no qual os grupos fosfatos estão 100% desprotonados. Neste fosfato coexistem espaços interlamelares de três fases distintas em 837, 997 e 1057 pm, que são diferenciadas entre si apenas pela diferença de número de moléculas de águas de hidratação em cada fase.

O fosfato de titânio intercalado com íons butilamônio foi caracterizado como um composto contendo espaçamento interlamelar de 1839 pm. Esse fosfato, entretanto, apresenta apenas 50% de seus sítios ocupados por íons butilamônio, sendo o restante dos sítios constituídos de grupos fosfatos protonados remanescente do processo de intercalação.

A intercalação de n-alquildiaminas, ocorrida no fosfato ácido de titânio, na forma cristalina alfa, mostrou que a intercalação foi favorecida pelo solvente de maior polaridade, quando comparados processos realizados nos meios aquoso e metanólico.

O tamanho da cadeia alifática da alquildiamina provocou uma variação no tempo necessário para a intercalação dessas moléculas dentro da matriz. Por exemplo, para 1,2-etilenodiamina, o tempo de contato necessário para o equilíbrio foi de 8 h, enquanto que para 1,8-octametilendiamina, esse tempo reduziu-se para 1 h.

O número de carbonos (n_c) na cadeia alifática da alquildiamina pode ser correlacionado linearmente com o número de moles fixos da alquildiamina e com a distância interlamelar do composto intercalado. O comportamento frente ao aumento de n_c foi diferenciado para o número de moles fixos e para a distância interlamelar. A distância interlamelar necessária para uma melhor acomodação das moléculas de diamina dentro do espaço interlamelar provoca um acréscimo no valor, já o comportamento oposto foi verificado para o número de moles fixos.

O aumento na distância interlamelar devido ao aumento de um grupo metileno na cadeia foi de 108 pm. Esse valor foi utilizado na determinação do arranjo das moléculas de alquildiamina dentro do espaço interlamelar, que pode ser considerado como sendo em monocamada, com uma inclinação, em relação ao plano do metal, de $58,6^\circ$. Essa inclinação foi a mesma obtida na intercalação de alquildiamina no composto análogo de zircônio.

Os coeficientes lineares das relação de número de moles fixos e de distância interlamelar com o número de carbono da alquildiamina foram de $5,79 \text{ mmol g}^{-1}$ e 883 pm, respectivamente. Esses dados estão muito próximos aos valores encontrados anteriormente na intercalação de hidrazina, $\text{H}_2\text{N-NH}_2$, em fosfato ácido de zircônio, na forma alfa.

Os resultados entálpicos das intercalações das alquildiaminas na matriz lamelar de titânio mostraram-se todos exotérmicos. Os valores de entalpia de intercalação também foram influenciados pelo número de carbonos na cadeia alifática, sendo que seu aumento provocou um acréscimo na exotermicidade do processo, que pôde ser expressa pela equação: $\Delta H_{\text{int}} = -(56,16 \pm 0,67) - (2,06 \pm 0,12)n_c$.

A partir da relação acima, podemos inferir que, para $n_c = 0$, ou seja, para a intercalação de dois moles de íon amônio, o valor da entalpia de intercalação é de $-(56,16 \pm 0,67) \text{ kJ mol}^{-1}$. O valor obtido na intercalação de um mol de íon amônio no mesmo fosfato lamelar foi de $-28,04 \text{ kJ mol}^{-1}$, que é muito próximo ao valor encontrado neste trabalho.

Os valores de entalpia de intercalação também mostraram ter uma relação linear com a distância interlamelar do composto final, o que possibilita inferir o valor da entalpia de intercalação de uma amina alifática qualquer sabendo sua distância interlamelar após a intercalação, ou através do conhecimento de seu número de carbono.

A troca iônica de metais divalentes em fosfato de titânio mostrou uma dependência do volume de hidratação do cátion utilizado. Assim, a seqüência de troca obtida, $\text{Hg} > \text{Pb} > \text{Cu} > \text{Co} > \text{Ni} > \text{Cd} > \text{Zn}$, é a seqüência inversa daquela observada no volume de hidratação do cátion.

Através de titulação calorimétrica dos sistemas M^{2+} -TPA, obtivemos as entalpias de troca iônica. Todos os valores obtidos foram endotérmicos, sendo que a seqüência de valores das entalpias foi: $Zn > Hg > Cd > Ni > Cu > Co > Pb$. Observou-se que esta ordem de troca foi a inversa da obtida para os valores da entalpia, com exceção do mercúrio, cujo valor entálpico de troca iônica superior foi superior aquele esperado.

A troca iônica dos metais divalentes zinco e cobre nos fosfatos cristalinos ácido e intercalado com butilamônio mostrou-se influenciado positivamente pela presença dos íons acetato em solução, o que é explicado pelo fato do ânion formar ácido acético com os prótons liberado pela matriz, auxiliando assim a troca. Esse comportamento não foi observado na troca com a matriz na forma sódica indicando que a inexistência de próton em solução provoca uma igualdade na troca nessa matriz.

A distância interlamelar do fosfato também influenciou da mesma forma a troca iônica, ou seja, com o aumento na distância interlamelar houve uma melhora nos valores de número de moles fixos de ambos os metais divalentes. Entretanto, a diferença da distância interlamelar entre o fosfato sódico e intercalado com butilamônio não provocou um aumento significativo na troca com a utilização desse último fosfato.

Os compostos resultantes da troca iônica com TPH não demonstraram um aumento na distância interlamelar, mas no caso da troca com acetato de cobre, houve uma diminuição da distância interlamelar. Os difratogramas de raio-X dos compostos provenientes da troca com TPNa apresentaram picos em 975 pm e em 756 pm, que podem ser atribuídos à forma sódica e forma com cobre, respectivamente. Os compostos da troca com TPBA exibiram uma distância interlamelar de 756 pm, o que indica que todos os íons butilamônio foram retirados da matriz, que sofreu uma contração na distância interlamelar.

Os dados calorimétricos de troca iônica dos materiais divalentes, obtidos pela primeira vez, mostraram-se, em sua maioria, como processos endotérmicos e de pequeno valor energético, variando de $-12,26 \pm 0,14 \text{ kJmol}^{-1}$, para o sistema de troca nitrato de zinco com TPH, a $8,59 \pm 0,14 \text{ kJmol}^{-1}$, para o sistema acetato de zinco com TPNa.

No caso dos dados termodinâmicos para a troca nos fosfatos cristalinos, os valores obtidos de entalpia, ou de energia livre do sistema, não demonstraram estar dependendo do número de moles fixos do metal sobre a superfície.

O estudo do comportamento do tamanho do íon na troca iônica foi realizado pela utilização do complexo de cobre-etilenodiamina no processo. Nesse caso, observou-se novamente que o aumento na distância interlamelar provocou um aumento no número de moles fixos do complexo. Mas, ao contrário do que ocorreu com os metais divalentes, o valor do número de moles fixos na troca com fosfato sódico, de distância média de 960 pm, foi menor do que o observado para o caso da troca em fosfato intercalado com butilamônio, de distância interlamelar 1890 pm.

A troca do complexo em todas as matrizes não provocou um aumento na distância interlamelar como o esperado, mas, alterações visuais de cor do material de partida, pode ser indicativo da presença do complexo, após a realização da troca.

Os valores de entalpias encontrados nesse sistema mostraram-se todos endotérmicos, sem uma relação com o número de moles fixos do complexo. Os valores de energia livre, entretanto, demonstraram um comportamento linear com o número de moles fixos do complexo, mostrando que quanto maior a troca, ou seja, o número de moles fixos, mais favorecido energeticamente será o sistema.

Os valores de entropia para todos os sistemas realizados neste trabalho foram endotérmico, indicando que todas as trocas são favorecidas entropicamente.

A energética de intercalação ou de troca abre um novo campo de investigação bastante promissor, cuja contribuição poderá em muito esclarecer estes fenômenos, que ocorrem nas superfícies destes suportes inorgânicos, de características amorfa ou cristalina.

6. BIBLIOGRAFIA

1. A. Clearfield, *Chem. Rev.*, 88 (1988) 125.
2. F. Menéndez, M.L. Rodríguez, C. Trobajo, M. Suárez, J.R. García and J. Rodríguez, *Solv. Extr. Ion Exch.*, 13 (1995) 179.
3. H. Kaneko, A. Abe, T. Tsuji and Y. Takamura, *Chromatographia*, 35 (1993) 193.
4. M. Tsuji, H. Kaneko and Y. Takamura, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 89 (1993) 851.
5. C. Airoidi and S.F. Oliveira, *J. Braz. Chem. Soc.*, 3 (1992) 47.
6. R.P. Singh and E.R. Pambid, *Analyst*, 115 (1990) 3647.
7. D.K. Singh and P. Mehotra, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 63 (1990) 3647.
8. M. Abe and K. Kasai, *Sep. Sci. Technol.*, 14 (1979) 895.
9. A.L. De and A.K. Sen, *Sep. Sci. Technol.*, 13 (1978) 517.
10. G. Alberti and G. Grassini, *J. Chromatog.*, 4 (1960) 83.
11. Y.D. Dolmatov, Z.N. Bulavina and M.Y. Dolmatov, *Radiochim. Acta*, 14 (1972) 562.
12. F. Gonzales, R. Llavona, J.R. García and J. Rodríguez, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1989) 829.
13. A. Clearfield and J.A. Stynes, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 26 (1964) 117.
14. G.H. Nancollas and V. Pekárek, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 27 (1965) 1409.
15. A. Clearfield, R.H. Blessing and J.A. Stynes, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 30 (1968) 2249.
16. G. Alberti, U. Costantino, S. Allulli, M.A. Massucci and M. Pelliccioni, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 35 (1973) 1347.
17. H. Hamzaoui and H. Batis, *J. Phys. Chem.*, 89 (1992) 85
18. A. Clearfield, *J. Mol. Catal.*, 27 (1984) 251.
19. A. Clearfield, *Inorganic Ion Exchange Materials*, CRC Press, Inc. Boca Raton, Florida 1982.
20. G. Alberti, P.C. Galli, U. Costantino and E. Torracca, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 29 (1967) 571.
21. J.M. Troup and A. Clearfield, *Inorg. Chem.*, 16 (1977) 3311.
22. M. Suárez, J.R. García and J. Rodríguez, *J. Phys. Chem.*, 88 (1984) 159.
23. M. Ogawa and K. Kuroda, *Chem. Rev.*, 95 (1995) 399.
24. S. Bruque, M.A.G. Aranda, E.R. Losilla, P.O.- Pastor and R.M.- Torres, *Inorg. Chem.*, 34 (1995) 893.

25. A.N. Christensen, E.K. Andersen, I.G.K. Andersen, G. Alberti, M. Nielsen and M.S. Lehmann, *Acta Chem. Scand.*, 44 (1990) 865.
26. G. Alberti, U. Costantino and M. Pelliccioni, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 35 (1973) 1327.
27. A. Clearfield and J.M. Kalnins, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 40 (1978) 1933.
28. C.G. Guarido, M. Suárez, J.R. García, R. Llavona and J. Rodrigues, *J. Chem. Thermodyn.*, 17 (1985) 63.
29. H. Kaneko, M. Tsuji and Y. Tamaura, *Solv. Extr. Ion Exch.*, 11 (1993) 693.
30. M.J. Hudson and A.D. Workman, *Solv. Extr. Ion Exch.*, 13 (1995) 171.
31. U. Costantino, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 43 (1981) 1895.
32. E.R.- Castellón, P.O.- Pastor, A.J.- López, P.M.- Torres and M.J. Hudson and P. Sylvester, *Can. J. Chem.*, 67 (1989) 2095.
33. M.J. Hudson, A.D. Workman, D.J. Jones, B. Bonnet and J. Tomkinson, *J. Mater. Chem.*, 1 (1991) 923.
34. Y. Kanzaki and M. Abe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 64 (1991) 2292.
35. K.G. Varshney, A.A. Khan, U. Gupta and S.M. Maheshwari, *Colloids Surface*, 69 (1993) 265.
36. Y. Ding, D.J. Jones, P.M.- Torres and J. Rozière, *Chem. Mater.*, 7 (1995) 562.
37. M.E. Garcia, J.L. Naffin, N. Deng and T.E. Mallouk, *Chem. Mat.*, 7 (1995) 1968.
38. M. Iwamoto, Y. Nomura and S. Kagawa, *J. Catal.*, 69 (1981) 234.
39. K. Segawa, Y. Kurusu, Y. Nakajima and M. Kinoshita, *J. Catal.*, 94 (1985) 491
40. A. Clearfield and D.S. Thakur, *Appl. Catal.*, 26 (1986) 1.
41. G. Alberti, *Acc. Chem. Res.*, 11 (1978) 163.
42. F. Mounier and L. Winand, *Bull. Soc. Chim. France*, (1968) 1829.
43. A. Clearfield and G.D. Smith, *Inorg. Chem.*, 8 (1969) 431.
44. A. Clearfield, W.L. Duax, A.S. Medina, G.D. Smith and J.R. Thomas, *J. Phys. Chem.*, 73 (1969) 3424.
45. S.J. Harvie and G.H. Nancollas, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 32 (1970) 3923.
46. A. Clearfield and G.D. Smith, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 30 (1968) 327.
47. G. Alberti, M.G. Bernasconi, M. Casciola and U. Costantino, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 42 (1980) 1637.
48. C. Alvarez, R. Llavona, J.R. García, M. Suárez and J. Rodrigues, *Mat. Res. Bull.*, 23 (1988) 487.
49. C. Trobajo, R. Llavona and J. Rodrigues, *Mat. Res. Bull.*, 26 (1991) 197.
50. S. Ahrland and J. Albertsson, *Acta Chem. Scand.*, 18 (1964) 1861.
51. S. Ahrland, A. Oskarsson and A. Niklasson, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 32 (1970) 2069.

52. J.W. Johnson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1980) 263.
53. C.F. Lee, L.K. Myers, K.G. Valentine and M.E. Thompson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1992) 201.
54. D.J. Jones, J. Rozière, P.M.- Torres, A.J.- López, P.O.- Pastor, E.R.- Castellón and A.A.G. Tomlinson, *Inorg. Chem.*, 34 (1995) 4611.
55. A. Clearfield and B.D. Roberts, *Inorg. Chem.*, 27 (1988) 3237.
56. P.O.- Pastor, A.J. López, P.M. Torres E.C. Rodrigues, A.A.G. Tomlinson and L. Alagna, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1989) 751.
57. G. Alberti, M. Casciola and U. Costantino, *J. Colloid Interf. Sci.*, 107 (1985) 256.
58. A.I. Kitaigorodsky, *Molecular Crystals and Molecules*, Academic Press, New York, 1973.
59. F. Menéndez, A. Espina, C. Trobajo and J. Rodrigues, *Mat. Res. Bull.*, 25 (1990) 1531.
60. M. Casciola, E.K. Andersen and I.G.K. Andersen, *Acta Chem. Scand.*, 44 (1990) 459.
61. U. Costantino, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1979) 402.
62. A. Clearfield and R.M. Tindwa, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 41 (1979) 871.
63. R.M. Tindwa, D.K. Ellin, G.-Z. Peng and A. Clearfield, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, 81 (1985) 545.
64. M. Casciola, U. Costantino, L. DiCroce and F. Marmottini, *J. Incl. Phenom.*, 6 (1988) 291.
65. M. Casciola, U. Costantino and F. Marmottini, *Solid State Ionics*, 35 (1989) 67.
66. L.E. Depero, M. Zocchi, A. La Ginestra and M.A. Massucci, *Struct. Chem.*, 4 (1993) 317.
67. A.L. Blumenfeld, A.S. Golup, G. Protsenko, Y.N. Novikov, M. Casciola and U. Costantino, *Solid State Ionics*, 68 (1994) 105.
68. C. Airoidi and S.F. Oliveira, *Struct. Chem.*, 2 (1991) 41.
69. F. Menéndez, A. Espina, C. Trobajo, J.R. García and J. Rodrigues, *J. Incl. Phenom. Mol. Recogn. Chem.*, 15 (1993) 215.
70. F. Menéndez, A. Espina, C. Trobajo and J. Rodrigues, *Mat. Res. Bull.*, 25 (1990) 1531.
71. C. Airoidi and S. Roca, *J. Mat. Chem.*, submetido para publicação.
72. A. Menedéz, M. Bárcena, E. Jaimez, J.R. García and J. Rodriguez, *Chem. Mat.*, 5 (1993) 1078.
73. Y. Kanzaki and M. Abe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 65 (1992) 180.

74. M. H.- Cance, D.J. Jones, R.E. Mejjad and J. Rozière, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 88 (1992) 2275..
75. J.P. Gupta and K.V. Nowell, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1979) 1178.
76. C. Ferragina, A. La Ginestra, M.A. Massucci, P. Cafarelli and R. Di Rocco, *J. Thermal Anal.*, 41 (1994) 1469.
77. L.E. Depero, M. Zocchi, F. Parmigiani, A. La Ginestra and M.A. Massucci, *Struct. Chem.*, 5 (1994) 15.
78. C. Ferragina, A. La Ginestra, M.A. Massucci, G. Mattogno, P. Patrono, P. Giannoccaro, P. Cafarelli and M. Arfelli, *J. Mater. Chem.*, 5 (1995) 461.
79. G. Alonzo, N. Bertazzi, P. Cafarelli, C. Ferragina, A. La Ginestra, M.A. Massucci and P. Patrono, *Ann. Chim.*, 81 (1991) 655.
80. R.M. Kim, J.E. Pillion, D.A. Burwell, J.T. Groves and M.E. Thompson, *Inorg. Chem.*, 32 (1993) 4509.
81. M.J. Hudson, W.J. Locke and P.C.H. Mitchell, *Solid State Ionics*, 61 (1993) 131.
82. L. Alagna and A.A.G. Tomlinson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1990) 1183.
83. T. Kijima, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1990) 425.
84. T. Kijima and K. Ohe, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1992) 2877.
85. G. Cao, M.E. Garcia, M. Alcalá, L.F. Burgess and T.E. Mallouk, *J. Am. Chem. Soc.*, 114 (1992) 7574.
86. H.E. Katz, G. Scheller, T.M. Putvinski, M.L. Schilling, W.L. Wilson and C.E.D. Chidsey, *Science*, 254 (1991) 1485.
87. P. Dutta, *Nature*, 358 (1992) 621.
88. L.A. Vermeulen and M.E. Thompson, *Nature*, 358 (1992) 656.
89. C.F. Lee and M.E. Thompson, *Inorg. Chem.*, 30 (1991) 4.
90. P. Sylvester, R. Cahill and A. Clearfield, *Chem. Mat.*, 6 (1994) 1890.
91. L. Li, X. Liu, Y. Ge, L. Li and J. Klinowski, *J. Phys. Chem.*, 95 (1991) 5910.
92. D.J. Jones, T. Cassagneau and J. Rozière, *Multifunctional Mesoporous Inorganic Solids*, C.A.C Siqueira and M.J. Hudson Eds., Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 1983.
93. T. Cassagneau, D.J. Jones and J. Rozière, *J. Phys. Chem.*, 97 (1993) 8678.
94. J. Rozière, D.J. Jones and T. Cassagneau, *J. Mater. Chem.*, 1 (1991) 1081.
95. M.C.C. Costa, R.A.W. Johnstone and D. Whittaker, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 103 (1995) 155.
96. H. Hamzaoui and H. Batis, *J. Chim. Phys.*, 89 (1992) 111.
97. M. Iwamoto, Y. Nomura and S. Kagawa, *J. Catal.*, 69 (1981) 234.

98. G.L. Rosenthal, J. Caruso and S.G. Stone, *Polyhedron*, 13 (1994) 1311.
99. T. Chang, S. Ho and K. Chao, *J. Phys. Org. Chem.*, 7 (1994) 371.
100. Y. Liu and M.G. Kanatzidis, *Chem. Mat.*, 7 (1995) 1525.
101. G. Alberti, M. Casciola and R. Palombari, *Russ. J. Electrochem.*, 29 (1993) 1433.
102. R. Llavona, M. Suarez, J.R. García and J. Rodrigues, *Inorg. Chem.*, 28 (1989) 2863.
103. C. Alvarez, R. Llavona, J.R. García, M. Suárez and J. Rodrigues, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1987) 2045.
104. A. Clearfiel and L.H. Kullberg, *J. Phys. Chem.*, 78 (1974) 152.
105. M. Suárez, J.R. García and J. Rodrigues, *J. Phys. Chem.*, 88 (1984) 157.
106. S. Roca and C. Airoidi, *Thermochim. Acta*, aceito para publicação.
107. T. Kijima and M. Goto, *Thermochim. Acta*, 63 (1983) 33.
108. I. Dékány and L. Szirtes, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 190 (1995) 167.
109. G. Charlot and D. Bezeir, *Quantitative Inorganic Analysis*, Wiley, 3rd Ed., New York, 1957.
110. N. Baccan, J.C. Andrade, O.E.S. Godinho e J.S. Barone, *Química Analítica Quantitativa Elementar*, Ed. Edgard Blücher e Ed. da Unicamp, Campinas, 1979.
111. H.A. Flaschka, *EDTA Titration, and Introduction to Theory and Practice*, Pergamon Press, 2nd Ed., New York, 1967.
112. G.H. Jeffery, J. Bassett, J. Mendham and R.C. Denney, *Vogel - Análise Química Quantitativa*, Guanabara Dois, 5^a Edição, Rio de Janeiro, 1992.
113. F.W. Chattaway and H.D.K. Drew, *J. Chem. Soc.*, (1937) 947.
114. H.B. Jonassen and T.H. Dexter, *J. Am. Chem. Soc.*, 71 (1949) 1553.
115. M. Suarez, J.R. García and J. Rodrigues, *Mat. Chem Phys.*, 8 (1983) 451.
116. D.S. Theybig and P.L. Haney, *Anal. Chem.*, 55(1983) 983.
117. G. Alberti, U. Costantino and M.L.L. Giovagnotti, *Gazz. Chim. Ital.*, 111 (1980) 61.
118. G.W. Ewing, *Instrumental Methods of Chemical Analysis*, 4th Edition, McGraw Hill-Book Company, New York, 1975.
119. G.L. Rosenthal and J. Caruso, *J. Solid State Chem.*, 93 (1991) 128.
120. V.M.S. Gil and C.F.G.C. Geraldés, *Ressonância Magnética Nuclear - Fundamentos, Métodos e Aplicações*, Fundação Calouste Gulberkian, Lisboa, 1987.
121. Manual de Instrução do Aparelho Flowsorb II 2300 da Micrometrics (1987).

122. S. Roca, *Entalpias Padrão Molar de Solução e Estudos Entálpicos Envolvendo o Sistema Éster Orgânico-Solvente*, tese de mestrado, Unicamp, 1992.
123. I. Wadsö, *Science Tools*, The LKB Instrument Journal, 13 (1966) 33.
124. C. Airoidi and S. Roca, *J. Sol. Chem.*, 22 (1993) 707.
125. S. Roca, A.P. Chagas and C. Airoidi, *J. Sol. Chem.*, 24 (1995) 39.
126. S.R. Gurn, *J. Chem. Thermodyn.*, 3 (1971) 19.
127. G.L. Squires, *Practical Physics*, McGraw Hill, London, 1968.
128. C. Airoidi and E.F.C. Alcântara, *J. Chem. Thermodyn.*, 27 (1995) 623.
129. C. Airoidi and M.R.M.C. Santos, *J. Mater. Chem.*, 4 (1994) 1479.
130. D.A. Skoog, D.M. West and F.J. Holler, *Fundamentals of Analytical Chemistry*, Sounders College Publishing, 6th Edition, Florida, 1992.
131. S.F. Oliveira, *Troca Iônica de Cátions Divalentes com Sais de Titânio (IV) e Termoquímica da Intercalação de Aminas Primárias em Fosfato de Titânio Cristalino*, Tese de doutorado, Unicamp, 1990.
132. K.G. Varshney, A.A. Khan, M.S. Siddigui, *Colloids Surface*, 36 (1989) 405.
133. K.-I. Nataka, S. Asaoka and H. Takahashi, *J. Catal.*, 101 (1986) 81.
134. G. Alberti, M. Casciola, U. Costantino, A. Peraio and T. Rega, *J. Mater. Chem.*, 5 (1995) 1809.
135. D.E.C. Corbridge and E.J. Lowe, *J. Chem. Soc.*, (1954) 493.
136. D.E.C. Corbridge and E.J. Lowe, *J. Chem. Soc.*, (1954) 4555.
137. K. Nakamoto, *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 2nd Edition, Wiley Interscience, New York, 1970.
138. R.M. Silverstein, G.C. Bassler and T.C. Morrel, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, John Wiley & Sons, Inc., Singapore, 1991.
139. A. Clearfield and S.P. Pack, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 37 (1975) 1283.
140. J.K. Herbell, S. Specht and H. Born, *Thermochim. Acta*, 20 (1977) 87.
141. V. Veselý and V. Pekárek, *Talanta*, 19 (1972) 219.
142. N.J. Clayden, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1987) 1877.
143. D.J. MacLachlan and K.R. Morgan, *J. Phys. Chem.*, 94 (1990) 7656.
144. A.O. Rajeh and L. Szirtes, *J. Thermal Anal.*, 37 (1991) 557.
145. Y. Kanzaki and M. Abe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 64 (1991) 1846.
146. A. Espina, E. Jaimez, M. Suárez, J.R. García and J. Rodrigues, *Thermochim. Acta*, 210 (1992) 263.
147. D.J. MacLachlan and K.R. Morgan, *J. Phys. Chem.*, 96 (1992) 3458.

148. J.E. Sarneski, H.L. Surprenant, F.K. Molen and C.N. Reilley, *Anal. Chem.*, 47 (1975) 2116.
149. J.E. Huheey, *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*, Harper & Row Publishers, New York, 1972.
150. G. Alberti, E. Torracca and A. Conte, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 28 (1966) 607.
151. A.I. Bortun, V.N. Kryashchvski and A.P. Kvashenko, *Soviet Progress Chem.*, 57 (1992) 22.
152. S. Ahrland, N.-O. Björk, R. Blessing and R. Herman, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 36 (1974) 2377.
153. Y. Marcus, *Ion Solvation*, John Willey & Sons Ltd., Chichester, 1985.
154. R.E. Nightingale, *J. Phys. Chem.*, 63 (1959) 1381.
155. R. Llavona, M. Suárez, J.R. García and J. Rodrigues, *Inorg. Chem.*, 28 (1989) 2863.
156. A. Clearfield and J.M. Kalnins, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 38 (1976) 849.
157. J.R. García, M. Suárez, R. Llavona and J. Rodrigues, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1984) 2605.
158. G. Alberti, R. Bertrami, M. Casciola, U. Costantino and J.P. Gupta, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 38 (1976) 843.
159. M. Magini, G. Licheri G. Paschina, G. Piccaluga and G. Pinna, *X-Ray Diffraction of Ions in Aqueous Solution: Hydration and Complex Formation*, CRC Press, Boca Raton, Florida, 1988.
160. G.L. Rosenthal and J. Caruso, *Inorg. Chem.*, 31 (1992) 144.
161. N.L. Alpert, W.E. Keiser and H.A. Szymanski, *IR - Theory and Practice of Infrared Spectroscopy*, Plenum Publishing Corporation, New York, 1970.
162. L. Kullberg and A. Clearfield, *J. Phys. Chem.*, 84 (1980) 165.
163. L. Kullberg and A. Clearfield, *J. Phys. Chem.*, 85 (1981) 1585.
164. C. Trobajo, M. Suárez, R. Llavona, J.R. García and J. Rodrigues, *Thermochim. Acta*, 186 (1991) 253.
165. M. Suárez, M.L. Rodrigues, R. Llavona, J.R. García and J. Rodrigues, *Thermochim. Acta*, 249 (1995) 367.
166. C. Airoidi and A.S. Gonçalves, *Colloids Surface*, 28 (1987) 199.
167. A.S. Gonçalves and C. Airoidi, *Polyhedron*, 8 (1989) 2901.
168. C. Airoidi and A.P. Chagas, *Coord. Chem. Rev.*, 119 (1992) 29.

APÊNDICE I

DADOS SOBRE A INTERCALAÇÃO DAS
ALQUILDIAMINAS EM α -FOSFATO ÁCIDO DE
TITÂNIO

Símbolos utilizados:

m = massa do trocador

C_i = concentração inicial da alquildiamina

C_s = concentração final no sobrenadante

n_f = número de moles fixos de alquildiamina por grama de trocador

Q_{obs} = efeito térmico observado

ΔH_{int} = entalpia de intercalação

A- Dados das isotermas de intercalação com a variação do tempo

Tabela 1. Isoterma de intercalação de solução aquosa de *buda* 0,121 mol dm^{-3} em TPH a 298 ± 1 K.

m	tempo	C_s	$n_f \times 10^{-3}$
g	h	mol dm^{-3}	mol g^{-1}
0,15022	1	0,093	3,73
0,15044	2	0,092	3,84
0,15343	4	0,091	3,95
0,14924	6	0,092	3,95

Tabela 2. Isoterma de intercalação de solução aquosa de *hmda* 0,1192 mol dm^{-3} em TPH a 298 ± 1 K.

m	tempo	C_s	$n_f \times 10^{-3}$
g	h	mol dm^{-3}	mol g^{-1}
0,15027	0,25	0,105	1,85
0,15065	0,50	0,100	2,49
0,15027	1	0,097	2,92
0,15151	2	0,095	3,22
0,15025	4	0,095	3,24
0,15223	6	0,095	3,23
0,15165	8	0,095	3,24
0,14890	24	0,094	3,37

Tabela 3. Isoterma de intercalação de solução aquosa de *omda* $0,088 \text{ mol dm}^{-3}$ em TPH a $298 \pm 1 \text{ K}$.

m	tempo	C_s	$n_f \times 10^{-3}$
g	h	mol dm^{-3}	mol g^{-1}
0,15025	1	0,061	3,68
0,15003	2	0,060	3,78
0,15160	4	0,059	3,78
0,15402	6	0,059	3,78

B- Dados das isotermas de intercalação com a variação da concentração

Tabela 4. Isoterma de solução aquosa de *en* em TPH a $298 \pm 1 \text{ K}$, com tempo de contato de 8 h.

m	C_i	C_s	$n_f \times 10^{-3}$
g	mol dm^{-3}	mol dm^{-3}	mol g^{-1}
0,15120	0,008	0,005	0,45
0,15118	0,024	0,018	0,84
0,15282	0,040	0,032	1,11
0,15032	0,080	0,071	1,36
0,15046	0,104	0,096	1,42
0,15230	0,160	0,142	2,17
0,14956	0,277	0,247	4,00
0,15043	0,316	0,284	4,19
0,15053	0,388	0,348	5,29
0,15128	0,506	0,466	5,24
0,14990	0,803	0,763	5,29
0,15024	1,021	0,982	5,28

Tabela 5. Isoterma de solução metanólica de *en* em TPH a 298 ± 1 K, com tempo de contato de 24 h.

m	C_i	C_s	$n_f \times 10^{-3}$
g	mol dm^{-3}	mol dm^{-3}	mol g^{-1}
0,14848	0,030	0,030	0,00
0,14855	0,052	0,052	0,00
0,14872	0,148	0,146	0,15
0,15044	0,222	0,220	0,27
0,15570	0,443	0,435	1,03
0,15746	0,665	0,640	3,18
0,14920	0,746	0,718	3,75
0,15390	0,823	0,794	3,78
0,15322	1,101	0,982	3,78

Tabela 6. Isoterma de solução aquosa de *pda* em TPH a 298 ± 1 K, com tempo de contato de 6 h.

m	C_i	C_s	$n_f \times 10^{-3}$
g	mol dm^{-3}	mol dm^{-3}	mol g^{-1}
0,15089	$6,33 \times 10^{-3}$	$9,65 \times 10^{-4}$	0,71
0,15003	0,013	$5,80 \times 10^{-4}$	1,62
0,15032	0,025	0,011	1,93
0,15098	0,051	0,037	1,95
0,15047	0,063	0,051	2,04
0,15006	0,253	0,232	2,88
0,15034	0,355	0,317	5,14
0,15004	0,459	0,421	5,14
0,15091	0,506	0,467	5,15
0,15152	0,633	0,594	5,15

Tabela 7. Isoterma de solução aquosa de *buda* em TPH a 298 ± 1 K, com tempo de contato de 4 h.

m	C_i	C_s	$n_f \times 10^{-3}$
g	mol dm^{-3}	mol dm^{-3}	mol g^{-1}
0,14983	0,026	0,019	0,93
0,15007	0,078	0,045	4,40
0,15082	0,157	0,123	4,51
0,15126	0,313	0,279	4,46
0,15091	0,652	0,618	4,47
0,15098	1,305	1,271	4,50

Tabela 8. Isoterma de solução aquosa de *pmda* em TPH a 298 ± 1 K, com tempo de contato de 4 h.

m	C_i	C_s	$n_f \times 10^{-3}$
g	mol dm^{-3}	mol dm^{-3}	mol g^{-1}
0,14971	0,024	0,003	2,74
0,15024	0,045	0,016	3,85
0,15343	0,121	0,091	3,95
0,15187	0,187	0,157	3,89
0,14987	0,391	0,360	4,16
0,15151	0,576	0,543	4,28
0,15098	0,744	0,711	4,29
0,14980	0,945	0,912	4,31

Tabela 9. Isoterma de solução aquosa de *hmda* em TPH a 298 ± 1 K, com tempo de contato de 2 h.

m	C_i	C_s	$n_f \times 10^{-3}$
g	mol dm^{-3}	mol dm^{-3}	mol g^{-1}
0,15061	0,011	0,002	1,16
0,15042	0,038	0,014	3,16
0,15007	0,083	0,057	3,40
0,15151	0,119	0,094	3,31
0,15155	0,227	0,202	3,37
0,15077	0,511	0,485	3,40
0,15047	0,823	0,792	4,08
0,15016	1,027	0,996	4,08

Tabela 10. Isoterma de solução aquosa de *omda* em TPH a 298 ± 1 K, com tempo de contato de 1 h.

m	C_i	C_s	$n_f \times 10^{-3}$
g	mol dm^{-3}	mol dm^{-3}	mol g^{-1}
0,14987	0,018	0,005	1,80
0,14967	0,035	0,010	3,38
0,15003	0,088	0,062	3,47
0,15065	0,163	0,137	3,48
0,15192	0,308	0,281	3,52
0,14979	0,585	0,556	3,53
0,15153	0,657	0,630	3,52
0,15107	0,841	0,814	3,53

Tabela 11. Isoterma de solução aquosa de *nmda* em TPH a 298 ± 1 K, com tempo de contato de 1 h.

m	C_i	C_s	$n_f \times 10^{-3}$
g	mol dm^{-3}	mol dm^{-3}	mol g^{-1}
0,15223	0,019	0,004	1,95
0,14968	0,037	0,011	3,41
0,15115	0,112	0,086	3,41
0,15131	0,224	0,198	3,42
0,15087	0,447	0,422	3,41
0,15186	0,932	0,906	3,41

C- Dados calorimétricos da intercalação

Tabela 12. Dados calorimétricos da intercalação de solução aquosa de *en* em TPH a $298,15 \pm 0,01$ K.

m	C_i	C_s	$n_f \times 10^{-3}$	$-Q_{\text{obs}}/m$
g	mol dm^{-3}	mol dm^{-3}	mol g^{-1}	J g^{-1}
0,14496	0,010	0,008	1,15	6,18
0,17751	0,038	0,035	1,19	7,50
0,05726	0,039	0,037	1,47	19,48
0,12121	0,067	0,064	2,19	61,77
0,05417	0,081	0,079	2,48	84,97
0,15696	0,048	0,044	2,52	90,06
0,05311	0,102	0,100	2,84	105,61

$$\Delta H_{\text{int}} = -60,37 \pm 1,99; \quad r = 0,997$$

Tabela 13. Dados calorimétricos da intercalação de solução aquosa de *pda* em TPH a $298,15 \pm 0,01$ K.

m	C_i	C_s	$n_f \times 10^{-3}$	$-Q_{obs}/m$
g	mol dm^{-3}	mol dm^{-3}	mol g^{-1}	J g^{-1}
0,07753	0,001	$9,50 \times 10^{-3}$	0,48	51,07
0,05238	0,005	0,004	0,84	61,38
0,06559	0,007	0,005	1,80	137,35
0,06360	0,010	0,008	2,23	150,67
0,05485	0,015	0,013	2,73	169,33

$$\Delta H_{int} = -61,91 \pm 4,99; \quad r = 0,990$$

Tabela 14. Dados calorimétricos da intercalação de solução aquosa de *buda* em TPH a $298,15 \pm 0,01$ K.

m	C_i	C_s	$n_f \times 10^{-3}$	$-Q_{obs}/m$
g	mol dm^{-3}	mol dm^{-3}	mol g^{-1}	J g^{-1}
0,10309	0,003	0,001	2,06	26,12
0,05852	0,004	0,002	2,80	78,20
0,05544	0,013	0,011	3,74	126,70
0,05158	0,098	0,096	4,26	167,54
0,05067	0,124	0,122	4,28	170,09
0,04810	0,171	0,169	4,40	178,39

$$\Delta H_{int} = -63,18 \pm 2,07; \quad r = 0,998$$

Tabela 15. Dados calorimétricos da intercalação de solução aquosa de *pmda* em TPH a $298,15 \pm 0,01$ K.

m	C_i	C_s	$n_f \times 10^{-3}$	$-Q_{obs}/m$
g	mol dm^{-3}	mol dm^{-3}	mol g^{-1}	J g^{-1}
0,06134	0,001	$7,50 \times 10^{-4}$	0,88	5,66
0,06002	0,004	0,003	1,90	9,12
0,05698	0,006	0,005	2,48	11,01
0,05293	0,009	0,008	3,23	14,04
0,05100	0,013	0,011	3,80	13,87
0,05092	0,026	0,024	4,16	15,82

$\Delta H_{int} = -66,70 \pm 4,31; r = 0,992$

Tabela 16. Dados calorimétricos da intercalação de solução aquosa de *hmda* em TPH a $298,15 \pm 0,01$ K.

m	C_i	C_s	$n_f \times 10^{-3}$	$-Q_{obs}/m$
g	mol dm^{-3}	mol dm^{-3}	mol g^{-1}	J g^{-1}
0,08629	0,011	0,010	0,89	40,34
0,07524	0,054	0,053	0,97	64,29
0,08585	0,067	0,066	1,16	54,14
0,08416	0,076	0,075	1,31	75,65
0,08172	0,079	0,078	1,38	60,80
0,08182	0,081	0,079	1,47	76,14
0,07905	0,084	0,082	1,50	72,68
0,04807	0,091	0,089	3,65	237,97
0,04775	0,135	0,133	3,94	251,29

$\Delta H_{int} = -69,85 \pm 3,16; r = 0,993$

Tabela 17. Dados calorimétricos da intercalação de solução aquosa de *omda* em TPH a $298,15 \pm 0,01$ K.

m	C_i	C_s	$n_f \times 10^{-3}$	$-Q_{obs}/m$
g	mol dm^{-3}	mol dm^{-3}	mol g^{-1}	J g^{-1}
0,14665	0,003	0,001	1,48	8,41
0,07171	0,006	0,005	1,61	7,77
0,14856	0,008	0,005	2,30	8,68
0,10030	0,017	0,014	2,71	16,91
0,05311	0,034	0,032	2,94	9,89
0,05358	0,063	0,061	3,16	10,51
0,05083	0,075	0,073	4,07	13,34
0,12268	0,094	0,089	4,40	32,39

$\Delta H_{int} = -72,39 \pm 1,70; r = 0,993$

Tabela 18. Dados calorimétricos da intercalação de solução aquosa de *nmda* em TPH a $298,15 \pm 0,01$ K.

m	$C_i \times 10^{-3}$	$C_s \times 10^{-3}$	$n_f \times 10^{-3}$	$-Q_{obs}/m$
g	mol dm^{-3}	mol dm^{-3}	mol g^{-1}	J g^{-1}
0,07161	2,34	2,09	0,35	31,39
0,08380	3,51	3,09	0,50	48,87
0,07264	4,68	4,08	0,83	78,19
0,07446	7,02	6,08	1,26	97,52
0,05500	10,00	8,17	3,32	259,00
0,05404	21,00	19,00	3,37	257,19

$\Delta H_{int} = -74,22 \pm 1,75; r = 0,999$

APÊNDICE II

DADOS SOBRE A CALORIMETRIA DE TROCA
IÔNICA DE METAIS DIVALENTES EM FOSFATO DE
TITÂNIO AMORFO

Símbolos utilizados: n_{ad} = número de moles adicionado $\Sigma\Delta_xh$ = somatório dos dados calorimétricos

dil = dados referentes à diluição

tit = dados referentes à titulação

res = dados referentes à resultante

V = volume total da solução

X = fração molar do soluto

 Δ_xh = entalpia integral de troca

m = massa do trocador.

Tabela 19. Número de moles adicionados (n_{ad}), somatório dos dados calorimétricos de diluição de $Zn(NO_3)_2$ ($\Sigma\Delta_{dil}h$), titulação em presença de TPA ($\Sigma\Delta_{tit}h$) e a resultante ($\Sigma\Delta_{res}h$).

n_{ad}	$\Sigma\Delta_{dil}h \times 10^2$	$\Sigma\Delta_{tit}h \times 10^2$	$\Sigma\Delta_{res}h \times 10^2$
μmol	J	J	J
0	0	0	0
5,79	-2,16	-0,54	1,62
11,58	-3,24	-0,77	2,48
23,16	-5,95	-1,22	4,73
34,74	-8,33	-1,67	6,67
46,32	-10,59	-2,16	8,42
57,90	-12,75	-2,43	10,32
69,48	-14,10	-2,61	11,49
104,23	-17,79	-3,69	14,10
121,60	-19,10	-4,19	14,91
139,00	-20,36	-4,55	15,81
156,34	-21,62	-4,87	16,76
173,71	-22,66	-5,36	17,30
191,08	-24,01	-5,81	18,20

Tabela 20. Número de moles adicionados (n_{ad}), volume total da solução (V), fração molar do soluto (X), entalpia integral de troca ($\Sigma\Delta_rh$) e a relação entre a fração molar e a entalpia integral de troca ($X/\Sigma\Delta_rh$) para o sistema $Zn(NO_3)_2$ -TPA. $m = 0,06851$ g, $\alpha = 3861,49$ $gmol^{-1}$ e $\beta = 7,56$ gdm^{-3} .

n_{ad}	V	$X \times 10^4$	Δ_rh	$X/\Delta_rh \times 10^4$
μmol	cm^3		Jg^{-1}	gJ^{-1}
5,79	2,008	0,20	0,24	0,50
11,58	2,016	0,30	0,36	0,84
23,16	2,032	0,93	0,69	1,34
34,74	2,048	1,77	0,97	1,83
46,32	2,064	2,71	1,23	2,20
57,90	2,080	3,66	1,51	2,43
69,49	2,096	4,61	1,68	2,75
104,23	2,144	7,41	2,06	3,60
121,60	2,168	8,77	2,18	4,03
138,97	2,192	10,11	2,31	4,38
156,34	2,216	11,42	2,45	4,67
173,71	2,240	12,70	2,52	5,03
191,08	2,264	13,95	2,66	5,25

$$\Delta_{monoh} = 3,418 \pm 0,062 \text{ Jg}^{-1}$$

$$K = 2117,71 \pm 76,06$$

Tabela 21. Número de moles adicionados (n_{ad}), somatório dos dados calorimétricos de diluição de $CdCl_2$ ($\Sigma\Delta_{dil,h}$), titulação em presença de TPA ($\Sigma\Delta_{tit,h}$) e a resultante ($\Sigma\Delta_{res,h}$).

n_{ad}	$\Sigma\Delta_{dil,h} \times 10^2$	$\Sigma\Delta_{tit,h} \times 10^2$	$\Sigma\Delta_{res,h} \times 10^2$
μmol	J	J	J
0	0	0	0
5,60	-1,57	-0,39	1,17
16,80	-3,84	-1,14	2,70
28,00	-6,06	-1,92	4,14
44,80	-8,86	-3,13	5,73
67,20	-12,16	-4,84	7,32
95,20	-16,51	-7,13	9,38
123,20	-20,23	-9,58	10,65
151,20	-23,47	-12,18	11,28
190,40	-27,71	-16,10	11,61
235,20	-32,14	-20,95	11,19

Tabela 22. Número de moles adicionados (n_{ad}), volume total da solução (V), fração molar do soluto (X), entalpia integral de troca ($\Sigma\Delta_r,h$) e a relação entre a fração molar e a entalpia integral de troca ($X/\Sigma\Delta_r,h$) para o sistema $CdCl_2$ -TPA. $m = 0,09053 \text{ g}$, $\alpha = 3681,19 \text{ g mol}^{-1}$ e $\beta = 4,51 \text{ g dm}^{-3}$.

n_{ad}	V	$X \times 10^4$	Δ_r,h	$X/\Delta_r,h \times 10^4$
μmol	cm^3		Jg^{-1}	gJ^{-1}
5,6	2,008	0,06	0,13	0,43
16,80	2,024	0,28	0,30	0,93
28,00	2,040	0,78	0,46	1,70
44,80	2,064	1,98	0,63	3,13
67,20	2,096	3,77	0,81	4,67
95,20	2,136	6,02	1,04	5,81
123,20	2,176	8,20	1,18	6,97
151,20	2,216	10,32	1,25	8,28
190,40	2,272	13,15	1,28	10,26
235,20	2,336	16,23	1,24	13,13

$$\Delta_{\text{mono},h} = 1,456 \pm 0,059 \text{ Jg}^{-1}$$

$$K = 4420,66 \pm 73,92$$

Tabela 23. Número de moles adicionados (n_{ad}), somatório dos dados calorimétricos de diluição de $NiCl_2$ ($\Sigma\Delta_{dil}h$), titulação em presença de TPA ($\Sigma\Delta_{tit}h$) e a resultante ($\Sigma\Delta_{res}h$).

n_{ad}	$\Sigma\Delta_{dil}h \times 10^2$	$\Sigma\Delta_{tit}h \times 10^2$	$\Sigma\Delta_{res}h \times 10^2$
μmol	J	J	J
0	0	0	0
4,00	-0,10	-1,33	-1,22
8,00	-0,16	-2,49	-2,32
16,00	-0,92	-4,95	-4,04
24,00	-1,80	-7,01	-5,20
36,00	-3,96	-10,08	-6,11
48,00	-6,00	-13,29	-7,29
60,00	-8,18	-16,38	-8,21
72,40	-10,16	-19,39	-9,23
84,00	-11,96	-21,98	-10,02
96,00	-13,69	-24,42	-10,73
112,00	-16,04	-27,26	-11,22
128,00	-18,36	-29,62	-11,26
144,00	-20,21	-31,53	-11,32
164,00	-22,44	-33,36	-10,92

Tabela 24. Número de moles adicionados (n_{ad}), volume total da solução (V), fração molar do soluto (X), entalpia integral de troca ($\Sigma\Delta_rh$) e a relação entre a fração molar e a entalpia integral de troca ($X/\Sigma\Delta_rh$) para o sistema $NiCl_2$ -TPA. $m = 0,09489$ g, $\alpha = 2399,14$ $gmol^{-1}$ e $\beta = 29,05$ gdm^{-3} .

n_{ad}	V	$X \times 10^4$	Δ_rh	$X/\Delta_rh \times 10^4$
μmol	cm^3		Jg^{-1}	gJ^{-1}
4,00	2,008	0,14	-0,13	-1,10
8,00	2,016	0,29	-0,26	-1,15
16,00	2,032	0,63	-0,43	-1,49
24,00	2,048	1,01	-0,55	-1,84
36,00	2,072	1,65	-0,64	-2,56
48,00	2,096	2,36	-0,77	-3,07
60,00	2,120	3,12	-0,86	-3,61
72,40	2,145	3,95	-0,97	-4,06
84,00	2,168	4,73	-1,06	-4,48
96,00	2,192	5,56	-1,13	-4,92
112,00	2,224	6,66	-1,18	-5,63
128,00	2,256	7,76	-1,19	-6,54
144,00	2,288	8,84	-1,19	-7,41
164,00	2,328	10,17	-1,15	-8,84

$$\Delta_{mono}h = 1,606 \pm 0,043 \text{ Jg}^{-1}$$

$$K = 3958,68 \pm 13,69$$

Tabela 25. Número de moles adicionados (n_{ad}), somatório dos dados calorimétricos de diluição de CoCl_2 ($\Sigma\Delta_{dil}h$), titulação em presença de TPA ($\Sigma\Delta_{tit}h$) e a resultante ($\Sigma\Delta_{res}h$).

n_{ad}	$\Sigma\Delta_{dil}h \times 10^2$	$\Sigma\Delta_{tit}h \times 10^2$	$\Sigma\Delta_{res}h \times 10^2$
μmol	J	J	J
0	0	0	0
7,11	-3,74	-3,00	0,73
14,22	-7,63	-4,87	2,77
28,43	-15,96	-10,87	5,09
42,65	-22,80	-16,73	6,07
56,86	-29,40	-22,36	7,04
71,08	-35,41	-27,62	7,79
85,30	-41,19	-32,72	8,47
99,51	-46,52	-37,60	8,92
113,73	-51,93	-42,48	9,45
127,94	-56,73	-47,21	9,52
149,27	-64,02	-53,44	10,57
170,59	-70,92	-59,45	11,47
191,92	-77,61	-66,21	11,40
213,24	-83,61	-72,21	11,40
234,56	-89,47	-78,07	11,40
255,89	-95,70	-83,93	11,77

Tabela 26. Número de moles adicionados (n_{ad}), volume total da solução (V), fração molar do soluto (X), entalpia integral de troca ($\Sigma\Delta,h$) e a relação entre a fração molar e a entalpia integral de troca ($X/\Sigma\Delta,h$) para o sistema CoCl_2 -TPA. $m = 0,09053 \text{ g}$, $\alpha = 3681,19 \text{ g mol}^{-1}$ e $\beta = 4,51 \text{ g dm}^{-3}$.

n_{ad}	V	$X \times 10^4$	Δ,h	$X/\Delta,h \times 10^4$
μmol	cm^3		Jg^{-1}	gJ^{-1}
7,11	2,008	0,18	0,11	1,74
14,22	2,016	0,41	0,40	1,02
28,43	2,032	0,98	0,73	1,34
42,65	2,048	1,73	0,87	1,98
56,86	2,064	2,62	1,01	2,58
71,08	2,08	3,60	1,12	3,21
85,30	2,096	4,64	1,22	3,81
99,51	2,112	5,70	1,28	4,44
113,73	2,128	6,78	1,36	4,99
127,94	2,144	7,86	1,37	5,74
149,27	2,168	9,48	1,52	6,24
170,59	2,192	11,08	1,65	6,71
191,92	2,216	12,65	1,64	7,72
213,24	2,24	14,20	1,64	8,66
234,56	2,264	15,72	1,64	9,59
255,89	2,288	17,22	1,69	10,17

$$\Delta_{\text{monoh}} = 1,964 \pm 0,004 \text{ Jg}^{-1}$$

$$K = 3572,21 \pm 29,36$$

Tabela 27. Número de moles adicionados (n_{ad}), somatório dos dados calorimétricos de diluição de CuCl_2 ($\Sigma\Delta_{dil}h$), titulação em presença de TPA ($\Sigma\Delta_{tit}h$) e a resultante ($\Sigma\Delta_{res}h$).

n_{ad}	$\Sigma\Delta_{dil}h \times 10^2$	$\Sigma\Delta_{tit}h \times 10^2$	$\Sigma\Delta_{res}h \times 10^2$
μmol	J	J	J
0	0	0	0
5,76	-4,49	-0,83	3,67
11,53	-9,19	-3,83	5,36
23,06	-17,86	-9,31	8,55
34,58	-25,89	-16,06	9,83
46,11	-33,40	-22,45	10,96
57,64	-40,23	-28,83	11,41
69,17	-46,69	-34,99	11,71
80,70	-53,30	-41,14	12,15
92,22	-59,68	-46,92	12,76
103,75	-65,87	-52,93	12,94
121,04	-73,94	-61,19	12,76
138,34	-82,58	-69,45	13,13
172,92	-97,90	-84,61	13,28
190,21	-104,58	-91,37	13,21
207,50	-110,96	-98,13	12,83

Tabela 28. Número de moles adicionados (n_{ad}), volume total da solução (V), fração molar do soluto (X), entalpia integral de troca ($\Sigma\Delta_rh$) e a relação entre a fração molar e a entalpia integral de troca ($X/\Sigma\Delta_rh$) para o sistema CuCl_2 -TPA. $m = 0,06962$ g, $\alpha = 1768,13$ g mol^{-1} e $\beta = 10,53$ g dm^{-3} .

n_{ad}	V	$X \times 10^4$	Δ_rh	$X/\Delta_rh \times 10^4$
μmol	cm^3		Jg^{-1}	gJ^{-1}
5,76	2,008	0,13	0,53	0,25
11,53	2,016	0,29	0,77	0,37
23,06	2,032	0,69	1,23	0,56
34,58	2,048	1,21	1,41	0,86
46,11	2,064	1,85	1,57	1,18
57,64	2,080	2,59	1,64	1,58
69,17	2,096	3,38	1,68	2,01
80,70	2,112	4,21	1,75	2,41
92,22	2,128	5,06	1,83	2,76
103,75	2,144	5,92	1,83	3,23
121,04	2,168	7,21	1,83	3,94
138,34	2,192	8,50	1,89	4,51
172,92	2,24	11,02	1,91	5,78
190,21	2,264	12,25	1,90	6,46
207,50	2,288	13,46	1,84	7,31

$$\Delta_{\text{mono}h} = 1,961 \pm 0,021 \text{ Jg}^{-1}$$

$$K = 254955 \pm 5690$$

Tabela 29. Número de moles adicionados (n_{ad}), somatório dos dados calorimétricos de diluição de $Pb(NO_3)_2$ ($\Sigma\Delta_{dil}h$), titulação em presença de TPA ($\Sigma\Delta_{tit}h$) e a resultante ($\Sigma\Delta_{res}h$).

n_{ad}	$\Sigma\Delta_{dil}h \times 10^2$	$\Sigma\Delta_{tit}h \times 10^2$	$\Sigma\Delta_{res}h \times 10^2$
μmol	J	J	J
0	0	0	0
4,33	3,69	5,18	1,49
8,66	7,16	9,09	1,92
17,33	13,17	16,44	3,28
25,99	19,70	24,10	4,40
34,66	25,33	31,53	6,20
43,32	30,81	38,37	7,56
51,98	35,92	44,15	8,23
60,65	40,72	49,78	9,06
69,31	45,23	55,41	10,18
77,98	49,58	61,19	11,61
90,97	56,04	68,77	12,73
103,97	62,50	75,53	13,03
129,96	74,81	89,80	14,99
142,96	80,29	96,18	15,89
155,95	85,17	102,41	17,24

Tabela 30. Número de moles adicionados (n_{ad}), volume total da solução (V), fração molar do soluto (X), entalpia integral de troca ($\Sigma\Delta_r h$) e a relação entre a fração molar e a entalpia integral de troca ($X/\Sigma\Delta_r h$) para o sistema $Pb(NO_3)_2$ -TPA. $m = 0,06865$ g, $\alpha = 781,07$ $g\text{mol}^{-1}$ e $\beta = 2,12$ $g\text{dm}^{-3}$.

n_{ad}	V	$X \times 10^4$	$\Delta_r h$	$X/\Delta_r h \times 10^4$
μmol	cm^3		Jg^{-1}	gJ^{-1}
4,33	2,008	0,02	0,22	0,11
8,66	2,016	0,05	0,28	0,18
17,33	2,032	0,11	0,48	0,23
25,99	2,048	0,18	0,64	0,29
34,66	2,064	0,27	0,90	0,30
43,32	2,08	0,39	1,10	0,35
51,98	2,096	0,53	1,20	0,44
60,65	2,112	0,72	1,32	0,54
69,31	2,128	0,95	1,48	0,64
77,98	2,144	1,25	1,69	0,74
90,97	2,168	1,81	1,86	0,98
103,97	2,192	2,51	1,90	1,32
116,96	2,216	3,29	2,07	1,59
129,96	2,24	4,14	2,18	1,90
142,96	2,264	5,01	2,31	2,17
155,95	2,288	5,90	2,51	2,35

$$\Delta_{\text{monoh}} = 2,397 \pm 0,041 \text{ Jg}^{-1}$$

$$K = 19397,49 \pm 351,17$$

Tabela 31. Número de moles adicionados (n_{ad}), somatório dos dados calorimétricos de diluição de $Hg(NO_3)_2$ ($\Sigma\Delta_{dil}h$), titulação em presença de TPA ($\Sigma\Delta_{tit}h$) e a resultante ($\Sigma\Delta_{res}h$).

n_{ad}	$\Sigma\Delta_{dil}h \times 10^2$	$\Sigma\Delta_{tit}h \times 10^2$	$\Sigma\Delta_{res}h \times 10^2$
μmol	J	J	J
0	0	0	0
6,62	9,82	11,77	1,95
13,24	12,10	18,47	6,37
26,47	16,66	30,32	13,66
39,71	19,71	37,84	18,14
52,95	22,60	42,01	19,41
66,18	25,49	46,51	21,02
79,42	28,16	54,36	26,20
92,66	30,06	59,83	29,77
105,89	31,96	64,41	32,45
119,13	34,85	68,17	33,32
138,99	40,41	72,26	31,85
158,84	42,31	76,02	33,71
178,70	43,83	79,53	35,70
198,55	45,35	82,88	37,53
218,41	47,79	86,07	38,28
238,26	51,52	89,09	37,58

Tabela 32. Número de moles adicionados (n_{ad}), volume total da solução (V), fração molar do soluto (X), entalpia integral de troca ($\Sigma\Delta_r h$) e a relação entre a fração molar e a entalpia integral de troca ($X/\Sigma\Delta_r h$) para o sistema $Hg(NO_3)_2$ -TPA. $m = 0,02187$ g, $\alpha = 364,60$ $g\text{mol}^{-1}$ e $\beta = 0,87$ $g\text{dm}^{-3}$.

n_{ad}	V	$X \times 10^4$	$\Delta_r h$	$X/\Delta_r h \times 10^4$
μmol	cm^3		Jg^{-1}	gJ^{-1}
6,62	2,008	0,05	0,89	0,05
13,24	2,016	0,11	2,91	0,04
26,47	2,032	0,28	6,25	0,04
39,71	2,048	0,55	8,29	0,07
52,95	2,064	0,98	8,88	0,11
66,18	2,080	1,63	9,61	0,17
79,42	2,096	2,45	11,98	0,20
92,66	2,112	3,37	13,61	0,25
105,89	2,128	4,35	14,84	0,29
119,13	2,144	5,35	15,23	0,35
178,70	2,216	9,87	16,32	0,60
198,55	2,240	11,33	17,16	0,66
218,41	2,264	12,77	17,50	0,73
238,26	2,288	14,19	17,18	0,83

$$\Delta_{\text{mono}}h = 19,01 \pm 0,25 \text{ Jg}^{-1}$$

$$K = 7416,13 \pm 60,52$$

APÊNDICE III

DADOS SOBRE O PROCESSO DE TROCA IÔNICA
DE METAIS DIVALENTES EM FOSFATO DE
TITÂNIO CRISTALINO ÁCIDO E MODIFICADO.
ISOTERMAS DE TROCA IÔNICA E CALORIMETRIA

Abreviações utilizadas:

TPH = α -fosfato de titânio, na forma ácida

TPNa = fosfato de titânio, na forma sódica

TPBa = fosfato de titânio, intercalado com butilamônio

m = massa do trocador

C_i = concentração inicial do íon metálico

C_s = concentração final no sobrenadante

n_f = número de moles fixos do metal por grama de trocador

n_{ad} = número de moles adicionado

$\Sigma\Delta h$ = somatório dos dados calorimétricos

dil = diluição

tit = titulação

res = resultante

V = volume total da solução

X = fração molar do soluto

$\Delta_r h$ = entalpia integral de troca

$\Delta_{int} H$ = entalpia de intercalação

A- Dados sobre a troca iônica com TPH

Tabela 33. Isoterma de troca iônica usando acetato de cobre a 298 ± 1 K, com tempo de contato de 4 h.

m	$C_i \times 10^{-2}$	$C_s \times 10^{-2}$	$n_f \times 10^3$	C/n_f^*
g	mol dm^{-3}	mol dm^{-3}	mol g^{-1}	g dm^{-3}
0,15295	0,95	0,87	0,104	83,22
0,14958	1,50	1,40	0,124	112,90
0,14900	2,68	2,59	0,126	205,56
0,14982	4,30	4,20	0,133	315,79
0,15082	7,05	6,85	0,265	522,56
0,15005	7,50	7,30	0,266	-
0,15024	14,00	13,75	0,331	-
0,14935	21,44	21,00	0,587	-
0,15029	29,25	28,25	1,331	-
0,14948	35,13	34,13	1,338	-

* Os dados mostrados nesta coluna indicam os efetivamente utilizados no gráfico de C_s versus C/n_f para a obtenção de n^s , como descrito na parte experimental.

Tabela 34. Número de moles adicionados (n_{ad}), somatório dos dados calorimétricos de diluição de CuAc_2 ($\Sigma\Delta_{dil}h$), titulação em presença do fosfato ácido ($\Sigma\Delta_{tit}h$) e a resultante ($\Sigma\Delta_{res}h$).

n_{ad}	$\Sigma\Delta_{dil}h \times 10^2$	$\Sigma\Delta_{tit}h \times 10^2$	$\Sigma\Delta_{res}h \times 10^2$
μmol	J	J	J
0	0	0	0
2,19	-0,73	-0,24	0,49
4,38	-2,15	-0,77	1,38
8,76	-3,86	-2,08	1,78
13,14	-5,28	-3,83	1,45
17,52	-6,68	-5,33	1,35
21,90	-7,87	-6,61	1,26
26,28	-9,00	-7,75	1,25
30,67	-9,89	-8,93	0,95
37,24	-11,51	-10,54	0,96
43,81	-12,79	-11,77	1,02
50,38	-14,02	-12,92	1,10
56,95	-15,11	-13,97	1,14
63,52	-16,17	-15,02	1,15
70,09	-16,93	-15,78	1,15
76,66	-17,64	-16,50	1,15
83,24	-18,29	-17,14	1,15

Tabela 35. Número de moles adicionados (n_{ad}), volume total da solução (V), fração molar do soluto (X), entalpia integral de troca ($\Sigma\Delta_r h$) e a relação entre a fração molar e a entalpia integral de troca ($X/\Sigma\Delta_r h$) para o sistema CuAc_2 -TPH, $m = 0,02056 \text{ g}$, $\alpha = 7386,47 \text{ g mol}^{-1}$ e $\beta = 9,63 \text{ g dm}^{-3}$.

n_{ad}	V	$X \times 10^4$	$\Delta_r h$	$X/\Delta_r h \times 10^4$
μmol	cm^3		Jg^{-1}	gJ^{-1}
2,19	2,008	0,11	0,24	0,48
4,38	2,016	0,26	0,67	0,39
8,76	2,032	0,60	0,87	0,69
13,14	2,048	0,96	0,71	1,36
17,52	2,064	1,33	0,65	2,02
21,90	2,080	1,69	0,61	2,76
26,29	2,096	2,05	0,61	3,37
30,67	2,112	2,40	0,46	5,19
37,24	2,136	2,93	0,47	6,26
43,81	2,160	3,44	0,50	6,92
50,38	2,184	3,95	0,54	7,36
56,95	2,208	4,44	0,55	8,03
63,52	2,232	4,92	0,56	8,84
70,09	2,256	5,39	0,56	9,68
76,66	2,280	5,85	0,56	10,51
83,24	2,304	6,31	0,56	11,33

$$\Delta_{\text{mono}h} = 0,545 \pm 0,017 \text{ Jg}^{-1}$$

$$K = 672066 \pm 2122$$

Tabela 36. Isotherma de troca iônica usando cloreto de cobre a 298 ± 1 K, com tempo de contato de 4 h.

m	$C_i \times 10^2$	$C_s \times 10^2$	$n_f \times 10^3$	C/n_f^*
g	mol dm^{-3}	mol dm^{-3}	mol g^{-1}	g dm^{-3}
0,15076	0,11	0,09	0,020	46,25
0,14969	0,21	0,19	0,023	83,70
0,15091	0,43	0,40	0,033	121,21
0,14998	0,62	0,59	0,033	178,79
0,15111	0,82	0,79	0,033	239,39
0,15142	1,03	1,00	0,033	303,03
0,14980	2,08	2,05	0,033	-
0,15057	4,80	4,75	0,066	-
0,14944	8,05	7,80	0,335	-
0,14955	9,38	9,12	0,334	-
0,15001	19,00	18,00	1,333	-
0,15049	39,00	38,00	1,326	-
0,14996	58,00	57,00	1,333	-
0,15098	80,50	79,49	1,333	-

* Os dados mostrados nesta coluna indicam os efetivamente utilizados no gráfico de C_s versus C/n_f para a obtenção de n^s , como descrito na parte experimental.

Tabela 37. Número de moles adicionados (n_{ad}), somatório dos dados calorimétricos de diluição de CuCl_2 ($\Sigma\Delta_{dil}h$), titulação em presença do fosfato ácido ($\Sigma\Delta_{tit}h$) e a resultante ($\Sigma\Delta_{res}h$).

n_{ad}	$\Sigma\Delta_{dil}h \times 10^2$	$\Sigma\Delta_{tit}h \times 10^2$	$\Sigma\Delta_{res}h \times 10^2$
μmol	J	J	J
0	0	0	0
4,47	-0,20	-0,20	-0,01
8,94	-0,39	-0,40	-0,01
17,87	-0,77	-0,78	-0,01
26,81	-1,14	-1,15	-0,01
35,74	-1,48	-1,51	-0,03
44,68	-1,80	-1,86	-0,06
53,62	-2,10	-2,20	-0,10
62,55	-2,40	-2,51	-0,11
75,96	-2,82	-2,96	-0,14
89,36	-3,22	-3,37	-0,15
102,76	-3,60	-3,75	-0,15
116,17	-3,99	-4,13	-0,15
129,57	-4,36	-4,52	-0,16
142,98	-4,70	-4,85	-0,15
156,38	-5,01	-5,17	-0,15
169,78	-5,33	-5,48	-0,15

Tabela 38. Número de moles adicionados (n_{ad}), volume total da solução (V), fração molar do soluto (X), entalpia integral de troca ($\Sigma\Delta_rh$) e a relação entre a fração molar e a entalpia integral de troca ($X/\Sigma\Delta_rh$) para o sistema CuCl_2 -TPH, $m = 0,02030$ g, $\alpha = 28805,61$ g mol^{-1} e $\beta = 12,78$ g dm^{-3} .

n_{ad}	V	X x 10 ⁴	Δ_rh	X/ Δ_rh x 10 ²
μmol	cm^3		Jg^{-1}	gJ^{-1}
4,47	2,008	0,35	-0,002	-1,78
8,94	2,016	0,74	-0,004	-1,90
17,87	2,032	1,53	-0,006	-2,53
26,81	2,048	2,30	-0,007	-3,34
35,74	2,064	3,07	-0,015	-2,09
44,68	2,080	3,82	-0,028	-1,38
53,62	2,096	4,56	-0,048	-0,94
62,55	2,112	5,28	-0,053	-1,01
75,96	2,136	6,36	-0,070	-0,91
89,36	2,160	7,40	-0,072	-1,02
102,76	2,184	8,43	-0,072	-1,17
116,17	2,208	9,43	-0,071	-1,32
129,57	2,232	10,41	-0,077	-1,36
142,98	2,256	11,37	-0,076	-1,50
156,38	2,280	12,31	-0,076	-1,63
169,78	2,304	13,23	-0,076	-1,75

$$\Delta_{\text{mono}}h = -0,083 \pm 0,003 \text{ Jg}^{-1}$$

$$K = 8224,03 \pm 224,69$$

Tabela 39. Isoterma de troca iônica usando nitrato de cobre a 298 ± 1 K, com tempo de contato de 4 h.

m	$C_i \times 10^2$	$C_s \times 10^2$	$n_f \times 10^3$	C_i/n_f^*
g	mol dm^{-3}	mol dm^{-3}	mol g^{-1}	g dm^{-3}
0,15109	0,10	0,09	0,018	48,61
0,15037	0,20	0,18	0,023	79,35
0,15019	0,40	0,37	0,026	144,23
0,15196	0,58	0,56	0,026	215,38
0,14978	0,78	0,76	0,027	281,48
0,15033	1,98	1,95	0,040	-
0,05667	3,13	3,08	0,088	-
0,05750	9,90	9,73	0,304	-
0,05752	20,00	19,65	0,598	-
0,05787	38,13	37,50	1,080	-
0,05928	50,25	49,50	1,265	-
0,05375	73,00	72,29	1,320	-
0,05532	99,00	98,27	1,320	-

* Os dados mostrados nesta coluna indicam os efetivamente utilizados no gráfico de C_s versus C_i/n_f para a obtenção de n^s , como descrito na parte experimental.

Tabela 40. Número de moles adicionados (n_{ad}), somatório dos dados calorimétricos de diluição de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ($\Sigma\Delta_{dil}h$), titulação em presença do fosfato ácido ($\Sigma\Delta_{tit}h$) e a resultante ($\Sigma\Delta_{res}h$).

n_{ad}	$\Sigma\Delta_{dil}h \times 10^2$	$\Sigma\Delta_{tit}h \times 10^2$	$\Sigma\Delta_{res}h \times 10^2$
μmol	J	J	J
0	0	0	0
3,80	-0,18	-0,14	0,04
7,60	-0,36	-0,26	0,10
15,21	-0,77	-0,56	0,21
22,81	-1,07	-0,76	0,31
30,42	-1,33	-0,95	0,39
38,02	-1,57	-1,16	0,42
45,63	-1,76	-1,34	0,42
53,23	-1,93	-1,51	0,42
64,64	-2,11	-1,70	0,40
76,05	-2,29	-1,88	0,42
87,46	-2,44	-2,02	0,43
98,86	-2,60	-2,16	0,43
110,27	-2,72	-2,28	0,44
121,68	-2,83	-2,39	0,44
133,08	-2,91	-2,47	0,44
144,49	-3,00	-2,56	0,44

Tabela 41. Número de moles adicionados (n_{ad}), volume total da solução (V), fração molar do soluto (X), entalpia integral de troca ($\Sigma\Delta_r h$) e a relação entre a fração molar e a entalpia integral de troca ($X/\Sigma\Delta_r h$) para o sistema $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\text{-TPH}$, $m = 0,02258 \text{ g}$, $\alpha = 36225,19 \text{ g mol}^{-1}$ e $\beta = 9,54 \text{ g dm}^{-3}$.

n_{ad}	V	$X \times 10^4$	$\Delta_r h$	$X/\Delta_r h \times 10^4$
μmol	cm^3		Jg^{-1}	gJ^{-1}
3,80	2,008	0,29	0,02	15,97
7,60	2,016	0,63	0,04	14,09
15,21	2,032	1,30	0,09	13,73
22,81	2,048	1,96	0,14	14,33
30,42	2,064	2,61	0,17	15,27
38,02	2,080	3,25	0,18	17,66
45,63	2,096	3,88	0,19	20,78
53,23	2,112	4,50	0,18	24,45
64,64	2,136	5,41	0,18	30,28
76,05	2,160	6,30	0,18	34,27
87,46	2,184	7,17	0,19	37,91
98,86	2,208	8,03	0,19	41,86
110,27	2,232	8,86	0,20	44,99
121,68	2,256	9,68	0,19	49,80
133,08	2,280	10,48	0,19	53,91
144,49	2,304	11,26	0,20	57,17

$$\Delta_{\text{mono}} h = 0,208 \pm 0,005 \text{ Jg}^{-1}$$

$$K = 14170,21 \pm 1152,27$$

Tabela 42. Isotherma de troca iônica usando acetato de zinco a 298 ± 1 K, com tempo de contato de 4 h.

m	$C_i \times 10^2$	$C_s \times 10^2$	$n_f \times 10^3$	C_s/n_f
g	mol dm^{-3}	mol dm^{-3}	mol g^{-1}	g dm^{-3}
0,15019	0,51	0,45	0,083	53,61
0,15045	0,81	0,74	0,093	79,03
0,15040	1,02	0,93	0,113	82,30
0,15020	1,51	1,42	0,119	119,33
0,15030	2,03	1,93	0,133	145,11
0,15099	3,03	2,93	0,132	221,97
0,15015	10,03	9,93	0,133	746,62
0,15018	20,10	20,00	0,133	1503,76

Tabela 43. Número de moles adicionados (n_{ad}), somatório dos dados calorimétricos de diluição de ZnAc_2 ($\Sigma\Delta_{dil}$), titulação em presença do fosfato ácido ($\Sigma\Delta_{tit}$) e a resultante ($\Sigma\Delta_{res}$).

n_{ad}	$\Sigma\Delta_{dil} \times 10^2$	$\Sigma\Delta_{tit} \times 10^2$	$\Sigma\Delta_{res} \times 10^2$
μmol	J	J	J
0	0	0	0
1,08	-1,28	-1,40	-0,12
2,16	-2,27	-2,41	-0,14
4,32	-4,33	-4,16	0,17
6,48	-6,25	-5,77	0,47
9,72	-8,90	-8,19	0,71
12,96	-11,55	-10,60	0,95
16,20	-14,03	-12,93	1,10
19,44	-16,39	-15,27	1,12
22,68	-18,57	-17,41	1,16
25,92	-20,70	-19,52	1,18
30,51	-22,74	-21,55	1,18
33,75	-24,72	-23,45	1,28
36,99	-26,57	-25,29	1,28
40,23	-28,27	-26,99	1,28

Tabela 44. Número de moles adicionados (n_{ad}), volume total da solução (V), fração molar do soluto (X), entalpia integral de troca ($\Sigma\Delta_rh$) e a relação entre a fração molar e a entalpia integral de troca ($X/\Sigma\Delta_rh$) para o sistema $ZnAc_2$ -TPH, $m = 0,02023$ g, $\alpha = 7450,60$ $g\text{mol}^{-1}$ e $\beta = 10,74$ $g\text{dm}^{-3}$,

n_{ad}	V	$X \times 10^4$	Δ_rh	$X/\Delta_rh \times 10^4$
μmol	cm^3		Jg^{-1}	gJ^{-1}
1,08	2,008	0,05	0,06	0,92
2,16	2,016	0,12	0,07	1,70
4,32	2,032	0,26	0,08	3,13
6,48	2,048	0,42	0,23	1,82
9,72	2,072	0,68	0,35	1,93
12,96	2,096	0,93	0,47	1,99
16,20	2,120	1,19	0,54	2,19
19,44	2,144	1,44	0,55	2,61
22,68	2,168	1,69	0,57	2,95
25,92	2,192	1,94	0,58	3,32
30,51	2,226	2,28	0,58	3,90
33,75	2,250	2,51	0,63	3,97
36,99	2,274	2,74	0,63	4,33
40,23	2,298	2,96	0,63	4,68

$$\Delta_{\text{mono}h} = 0,742 \pm 0,021 \text{ Jg}^{-1}$$

$$K = 19265,42 \pm 596,03$$

Tabela 45. Isoterma de troca iônica usando cloreto de zinco a 298 ± 1 K, com tempo de contato de 4 h.

m	$C_i \times 10^2$	$C_s \times 10^2$	$n_f \times 10^3$	C_s/n_f
g	moldm^{-3}	moldm^{-3}	molg^{-1}	gdm^{-3}
0,15025	0,13	0,11	0,028	39,71
0,15016	0,50	0,47	0,046	102,17
0,14995	0,73	0,69	0,053	130,68
0,15020	1,58	1,54	0,057	271,60
0,15065	2,18	2,14	0,057	375,44

Tabela 46. Número de moles adicionados (n_{ad}), somatório dos dados calorimétricos de diluição de $ZnCl_2$ ($\Sigma\Delta_{dil}$), titulação em presença do fosfato ácido ($\Sigma\Delta_{tit}$) e a resultante ($\Sigma\Delta_{resh}$).

n_{ad}	$\Sigma\Delta_{dil} \times 10^2$	$\Sigma\Delta_{tit} \times 10^2$	$\Sigma\Delta_{resh} \times 10^2$
μmol	J	J	J
0	0	0	0
2,51	-0,15	-0,10	0,04
5,02	-0,29	-0,20	0,08
10,04	-0,55	-0,41	0,15
15,05	-0,82	-0,57	0,25
22,58	-1,22	-0,88	0,34
30,11	-1,57	-1,16	0,41
37,63	-1,90	-1,44	0,45
45,16	-2,20	-1,73	0,47
52,68	-2,52	-1,99	0,53
60,21	-2,83	-2,24	0,59
70,87	-3,13	-2,47	0,66
78,40	-3,42	-2,71	0,72
85,93	-3,71	-2,97	0,73
93,45	-3,98	-3,24	0,73

Tabela 47. Número de moles adicionados (n_{ad}), volume total da solução (V), fração molar do soluto (X), entalpia integral de troca ($\Sigma\Delta_r h$) e a relação entre a fração molar e a entalpia integral de troca ($X/\Sigma\Delta_r h$) para o sistema $ZnCl_2$ -TPH, $m = 0,02025$ g, $\alpha = 16932,30$ $g\text{mol}^{-1}$ e $\beta = 13,58$ $g\text{dm}^{-3}$.

n_{ad}	V	$X \times 10^4$	$\Delta_r h$	$X/\Delta_r h \times 10^4$
μmol	cm^3		Jg^{-1}	gJ^{-1}
2,51	2,008	0,17	0,02	7,97
5,02	2,016	0,37	0,04	9,20
15,05	2,048	1,23	0,12	10,23
22,58	2,072	1,87	0,17	11,22
30,11	2,096	2,50	0,20	12,62
37,63	2,120	3,11	0,22	14,05
45,16	2,144	3,70	0,23	16,16
52,69	2,168	4,29	0,26	16,59
60,21	2,192	4,86	0,29	16,88
70,87	2,226	5,65	0,32	17,62
78,40	2,250	6,19	0,35	17,73
85,93	2,274	6,72	0,36	18,85
93,45	2,298	7,24	0,36	20,28

$$\Delta_{\text{monoh}} = 0,507 \pm 0,028 \text{ Jg}^{-1}$$

$$K = 2499,13 \pm 168,81$$

Tabela 48. Isoterma de troca iônica usando nitrato de zinco a 298 ± 1 K, com tempo de contato de 4 h.

m	$C_i \times 10^2$	$C_s \times 10^2$	$n_f \times 10^3$	C_i/n_f^*
g	moldm^{-3}	moldm^{-3}	molg^{-1}	gdm^{-3}
0,15123	0,15	0,14	0,013	105,34
0,15069	0,47	0,46	0,018	251,91
0,15044	0,87	0,85	0,023	376,89
0,15022	1,49	1,47	0,028	522,42
0,14956	1,94	1,92	0,028	682,92

Tabela 49. Número de moles adicionados (n_{ad}), somatório dos dados calorimétricos de diluição de $Zn(NO_3)_2$ ($\Sigma\Delta_{dil}h$), titulação em presença do fosfato ácido ($\Sigma\Delta_{tit}h$) e a resultante ($\Sigma\Delta_{res}h$).

n_{ad}	$\Sigma\Delta_{dil}h \times 10^2$	$\Sigma\Delta_{tit}h \times 10^2$	$\Sigma\Delta_{res}h \times 10^2$
μmol	J	J	J
0	0	0	0
5,83	-0,54	-0,55	-0,01
11,65	-0,93	-1,10	-0,18
17,48	-1,13	-1,34	-0,20
26,22	-1,52	-1,89	-0,37
34,96	-1,73	-2,33	-0,60
43,70	-1,91	-2,64	-0,73
52,44	-2,10	-2,89	-0,78
61,19	-2,33	-3,12	-0,80
69,93	-2,56	-3,36	-0,80
78,67	-2,74	-3,57	-0,83
87,41	-2,89	-3,74	-0,84
96,15	-3,06	-3,86	-0,80
104,89	-3,23	-4,00	-0,77

Tabela 50. Número de moles adicionados (n_{ad}), volume total da solução (V), fração molar do soluto (X), entalpia integral de troca ($\Sigma\Delta_r h$) e a relação entre a fração molar e a entalpia integral de troca ($X/\Sigma\Delta_r h$) para o sistema $Zn(NO_3)_2$ -TPH, $m = 0,02056$ g, $\alpha = 7386,47$ $g\text{mol}^{-1}$ e $\beta = 9,63$ $g\text{dm}^{-3}$.

n_{ad}	V	$X \times 10^4$	$\Delta_r h$	$X/\Delta_r h \times 10^4$
μmol	cm^3		Jg^{-1}	gJ^{-1}
5,83	2,016	0,49	-0,01	-173,79
11,65	2,032	0,99	-0,08	-13,00
17,48	2,048	1,49	-0,09	-16,97
26,22	2,072	2,23	-0,16	-13,89
34,96	2,096	2,96	-0,26	-11,38
43,70	2,120	3,66	-0,31	-11,63
52,45	2,144	4,36	-0,34	-12,82
61,19	2,168	5,04	-0,35	-14,59
69,93	2,192	5,70	-0,35	-16,51
78,67	2,216	6,35	-0,36	-17,63
87,41	2,240	6,98	-0,37	-19,12
96,15	2,264	7,61	-0,34	-22,07
104,89	2,288	8,21	-0,33	-24,56

$$\Delta_{\text{mono},h} = -0,397 \pm 0,030 \text{ Jg}^{-1}$$

$$K = 10067,52 \pm 886,90$$

Tabela 51. Isoterma de troca iônica usando nitrato de bis(etilenodiamina)cobre (II) a 298 ± 1 K, com tempo de contato de 4 h.

m	$C_i \times 10^2$	$C_s \times 10^2$	$n_f \times 10^3$	C/n_f^*
g	mol dm^{-3}	mol dm^{-3}	mol g^{-1}	g dm^{-3}
0,07467	0,50	0,49	0,030	164,00
0,07496	0,82	0,79	0,047	167,45
0,07579	1,23	1,19	0,058	205,17
0,07617	1,93	1,71	0,084	203,93
0,07653	3,97	3,88	0,121	320,50
0,07385	8,26	8,16	0,124	657,90
0,07785	9,96	9,86	0,127	776,38

Tabela 52. Número de moles adicionados (n_{ad}), somatório dos dados calorimétricos de diluição de $[Cu(en)_2](NO_3)_2$ ($\Sigma\Delta_{dil,h}$), titulação em presença do fosfato ácido ($\Sigma\Delta_{tit,h}$) e a resultante ($\Sigma\Delta_{res,h}$).

n_{ad}	$\Sigma\Delta_{dil,h} \times 10^2$	$\Sigma\Delta_{tit,h} \times 10^2$	$\Sigma\Delta_{res,h} \times 10^2$
μmol	J	J	J
0	0	0	0
2,39	0	0	0
4,78	0	0,09	0,09
7,17	0	0,12	0,12
9,56	0	0,15	0,15
11,95	0	0,15	0,15
14,34	0	0,15	0,15
16,73	0	0,15	0,15
19,12	0	0,15	0,15
21,71	0	0,15	0,15

Tabela 53. Número de moles adicionados (n_{ad}), volume total da solução (V), fração molar do soluto (X), entalpia integral de troca ($\Sigma\Delta_r,h$) e a relação entre a fração molar e a entalpia integral de troca ($X/\Sigma\Delta_r,h$) para o sistema $[Cu(en)_2](NO_3)_2$ -TPH, $m = 0,02044$ g, $\alpha = 6647,67$ $g mol^{-1}$ e $\beta = 108,82$ $g dm^{-3}$.

n_{ad}	V	$X \times 10^4$	Δ_r,h	$X/\Delta_r,h \times 10^4$
μmol	cm^3		Jg^{-1}	gJ^{-1}
2,39	2,024	0,20	0	0
4,78	2,048	0,39	0,04	8,68
7,17	2,072	0,58	0,06	9,56
9,56	2,096	0,77	0,07	10,78
11,95	2,120	0,95	0,07	13,37
14,34	2,144	1,14	0,07	15,92
16,73	2,168	1,31	0,07	18,42
19,12	2,192	1,49	0,07	20,88
21,71	2,180	1,70	0,07	23,89

$$\Delta_{mono,h} = 0,076 \pm 0,003 \text{ Jg}^{-1}$$

$$K = 119983,45 \pm 783,50$$

B- Dados sobre a troca iônica com TPNa.

Tabela 54. Isotherma de troca iônica usando acetato de cobre a 298 ± 1 K, com tempo de contato de 4 h.

m	$C_i \times 10^2$	$C_s \times 10^2$	$n_f \times 10^3$	C_s/n_f
g	mol dm^{-3}	mol dm^{-3}	mol g^{-1}	g dm^{-3}
0,07840	0,39	0	0,50	0
0,08266	0,82	0	0,99	0
0,07574	1,22	0	1,62	0
0,07721	2,14	0,88	1,63	5,43
0,07755	4,32	2,84	1,91	14,89
0,07780	8,43	6,94	1,91	36,32
0,07651	10,42	8,96	1,91	46,88

Tabela 55. Número de moles adicionados (n_{ad}), somatório dos dados calorimétricos de diluição de CuAc_2 ($\Sigma\Delta_{dil}h$), titulação em presença do fosfato sódico ($\Sigma\Delta_{tit}h$) e a resultante ($\Sigma\Delta_{res}h$).

n_{ad}	$\Sigma\Delta_{dil}h \times 10^2$	$\Sigma\Delta_{tit}h \times 10^2$	$\Sigma\Delta_{res}h \times 10^2$
μmol	J	J	J
0	0	0	0
2,87	-2,89	2,80	5,69
5,75	-5,20	6,48	11,68
11,50	-9,06	13,72	22,78
17,25	-12,54	19,02	31,56
23,00	-15,51	22,08	37,59
28,74	-18,38	20,68	39,06
37,37	-22,14	16,92	39,06
45,99	-25,63	11,60	37,23
54,61	-28,95	6,79	35,74
63,24	-31,90	1,97	33,86
71,86	-34,84	-2,51	32,33
80,48	-37,68	-6,99	30,69
89,11	-40,41	-11,06	29,35
97,73	-43,15	-14,89	28,26
106,35	-45,42	-18,50	26,92

Tabela 56. Número de moles adicionados (n_{ad}), volume total da solução (V), fração molar do soluto (X), entalpia integral de troca ($\Sigma\Delta_rh$) e a relação entre a fração molar e a entalpia integral de troca ($X/\Sigma\Delta_rh$) para o sistema $\text{CuAc}_2\text{-TPNa}$, $m = 0,01939$ g, $\alpha = 521,79$ g mol^{-1} e $\beta = 0,14$ g dm^{-3} .

n_{ad}	V	$X \times 10^5$	Δ_rh	$X/\Delta_rh \times 10^5$
μmol	cm^3		Jg^{-1}	gJ^{-1}
2,87	2,008	0,04	2,94	0,01
5,75	2,016	0,09	6,02	0,01
11,50	2,032	0,21	11,75	0,02
17,25	2,048	0,40	16,28	0,02
23,00	2,064	0,72	19,39	0,04
28,74	2,080	1,33	20,15	0,07
37,37	2,104	3,79	20,15	0,19
45,99	2,128	9,08	19,20	0,47
54,61	2,152	15,58	18,43	0,85
63,24	2,170	22,35	17,46	1,28
71,86	2,200	28,97	16,67	1,74
80,48	2,224	35,56	15,83	2,25
89,11	2,248	42,04	15,14	2,78
97,73	2,272	48,40	14,58	3,32
106,35	2,296	54,63	13,88	3,94

$$\Delta_{\text{mono}h} = 14,586 \pm 0,368 \text{ Jg}^{-1}$$

$$K = 96416,72 \pm 2507,69$$

Tabela 57. Isoterma de troca iônica usando cloreto de cobre a 298 ± 1 K, com tempo de contato de 4 h.

m	$C_i \times 10^2$	$C_s \times 10^2$	$n_f \times 10^3$	C/n_f
g	mol dm^{-3}	mol dm^{-3}	mol g^{-1}	g dm^{-3}
0,07450	0,39	0	0,52	0
0,07410	0,76	0	1,03	0
0,07600	0,87	0,04	1,09	0,39
0,07380	1,76	0,61	1,56	3,91
0,07620	2,88	1,45	1,89	7,68
0,07560	5,99	4,40	1,98	22,18
0,07410	7,76	6,32	1,99	31,82

Tabela 58. Número de moles adicionados (n_{ad}), somatório dos dados calorimétricos de diluição de CuCl_2 ($\Sigma\Delta_{dil}h$), titulação em presença do fosfato sódico ($\Sigma\Delta_{tit}h$) e a resultante ($\Sigma\Delta_{res}h$).

n_{ad}	$\Sigma\Delta_{dil}h \times 10^2$	$\Sigma\Delta_{tit}h \times 10^2$	$\Sigma\Delta_{res}h \times 10^2$
μmol	J	J	J
0	0	0	0
11,53	-0,92	-0,05	0,86
23,06	-1,79	-0,46	1,32
34,58	-2,59	-0,89	1,70
46,11	-3,34	-1,40	1,94
57,64	-4,02	-1,87	2,16
69,17	-4,67	-2,30	2,37
80,70	-5,33	-2,78	2,55
92,22	-5,97	-3,19	2,78
103,75	-6,57	-3,63	2,94
121,04	-7,39	-4,28	3,11
138,34	-8,26	-5,11	3,15
155,63	-9,07	-5,65	3,42
172,92	-9,79	-6,26	3,53
190,21	-10,46	-6,83	3,62
207,50	-11,10	-7,34	3,76

Tabela 59. Número de moles adicionados (n_{ad}), volume total da solução (V), fração molar do soluto (X), entalpia integral de troca ($\Sigma\Delta_r h$) e a relação entre a fração molar e a entalpia integral de troca ($X/\Sigma\Delta_r h$) para o sistema $\text{CuCl}_2\text{-TPNa}$, $m = 0,02166$ g, $\alpha = 500,84$ g mol^{-1} e $\beta = 0,22$ g dm^{-3} .

n_{ad}	V	$X \times 10^4$	$\Delta_r h$	$X/\Delta_r h \times 10^2$
μmol	cm^3		Jg^{-1}	gJ^{-1}
11,53	2,016	0,03	0,40	0,07
23,06	2,032	0,08	0,61	0,14
34,58	2,048	0,23	0,79	0,29
46,11	2,064	0,66	0,89	0,74
57,64	2,080	1,44	1,00	1,45
69,17	2,096	2,35	1,09	2,16
80,70	2,112	3,29	1,18	2,79
92,22	2,128	4,22	1,28	3,29
103,75	2,144	5,15	1,36	3,79
121,04	2,168	6,52	1,44	4,53
138,34	2,192	7,86	1,45	5,41
155,63	2,216	9,18	1,58	5,81
172,92	2,240	10,47	1,63	6,42
190,21	2,264	11,73	1,67	7,01
207,50	2,288	12,96	1,74	7,47

$$\Delta_{\text{mono}}h = 1,868 \pm 0,064 \text{ Jg}^{-1}$$

$$K = 5946,67 \pm 214,12$$

Tabela 60. Isoterma de troca iônica usando nitrato de cobre a 298 ± 1 K, com tempo de contato de 4 h.

m	$C_i \times 10^2$	$C_s \times 10^2$	$n_f \times 10^3$	C_s/n_f
g	mol dm^{-3}	mol dm^{-3}	mol g^{-1}	g dm^{-3}
0,07635	0,44	0	0,58	0
0,07403	0,87	0,07	1,08	0,63
0,07532	1,29	0,36	1,24	2,88
0,07528	2,18	1,22	1,27	9,68
0,07797	4,42	3,23	1,53	21,17
0,07704	8,50	7,33	1,52	48,14
0,07656	10,88	9,72	1,52	63,83

Tabela 61. Número de moles adicionados (n_{ad}), somatório dos dados calorimétricos de diluição de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ($\Sigma\Delta_{dil}h$), titulação em presença do fosfato sódico ($\Sigma\Delta_{tit}h$) e a resultante ($\Sigma\Delta_{resh}$).

n_{ad}	$\Sigma\Delta_{dil}h \times 10^2$	$\Sigma\Delta_{tit}h \times 10^2$	$\Sigma\Delta_{resh} \times 10^2$
μmol	J	J	J
0	0	0	0
4,27	0	4,82	4,82
8,54	-0,43	8,54	8,98
17,08	-1,10	10,68	11,78
25,62	-2,16	9,38	11,55
34,16	-2,97	9,39	12,36
42,70	-3,55	9,09	12,64
51,24	-4,04	9,09	13,13
59,79	-4,29	9,09	13,37
68,33	-4,46	9,09	13,55
81,14	-5,02	9,09	14,11
93,95	-5,29	9,09	14,38
106,76	-5,45	9,09	14,54
119,57	-5,45	9,09	14,54
132,38	-5,45	9,09	14,54
145,19	-5,45	9,09	14,54
158,00	-5,45	9,09	14,54

Tabela 62. Número de moles adicionados (n_{ad}), volume total da solução (V), fração molar do soluto (X), entalpia integral de troca ($\Sigma\Delta_rh$) e a relação entre a fração molar e a entalpia integral de troca ($X/\Sigma\Delta_rh$) para o sistema $Cu(NO_3)_2$ -TPNa, $m = 0,02200$ g, $\alpha = 652,77$ $g\text{mol}^{-1}$ e $\beta = 0,40$ $g\text{dm}^{-3}$.

n_{ad}	V	X x 10 ⁴	Δ_rh	X/ Δ_rh x 10 ⁴
μmol	cm^3		Jg^{-1}	gJ^{-1}
4,27	2,008	0,02	2,19	0,01
8,54	2,016	0,04	4,08	0,01
17,08	2,032	0,10	5,36	0,02
25,62	2,048	0,24	5,25	0,04
34,16	2,064	0,54	5,62	0,10
42,70	2,080	1,06	5,75	0,18
51,25	2,096	1,69	5,97	0,28
59,79	2,112	2,36	6,08	0,39
68,33	2,128	3,04	6,16	0,49
81,14	2,152	4,05	6,41	0,63
93,95	2,176	5,06	6,54	0,77
106,76	2,200	6,04	6,61	0,91
119,57	2,224	7,01	6,61	1,06
132,38	2,248	7,96	6,61	1,20
145,19	2,272	8,88	6,61	1,34
158,00	2,296	9,79	6,61	1,48

$$\Delta_{\text{mono}h} = 6,678 \pm 0,038 \text{ Jg}^{-1}$$

$$K = 89509,86 \pm 2293,50$$

Tabela 63. Isoterma de troca iônica usando acetato de zinco a 298 ± 1 K, com tempo de contato de 4 h.

m	$C_i \times 10^2$	$C_s \times 10^2$	$n_f \times 10^3$	C_s/n_f
g	mol dm^{-3}	mol dm^{-3}	mol g^{-1}	g dm^{-3}
0,14860	0,12	0,01	0,15	0,33
0,14504	0,44	0,01	0,60	0,10
0,14960	0,73	0,08	0,87	0,91
0,14821	1,03	0,25	1,06	2,36
0,14930	1,59	0,66	1,25	5,28
0,15019	1,78	0,84	1,25	6,66
0,14753	1,95	1,03	1,25	8,18

Tabela 64. Número de moles adicionados (n_{ad}), somatório dos dados calorimétricos de diluição de ZnAc_2 ($\Sigma\Delta_{dil}h$), titulação em presença do fosfato sódico ($\Sigma\Delta_{tit}h$) e a resultante ($\Sigma\Delta_{res}h$).

n_{ad}	$\Sigma\Delta_{dil}h \times 10^2$	$\Sigma\Delta_{tit}h \times 10^2$	$\Sigma\Delta_{res}h \times 10^2$
μmol	J	J	J
0	0	0	0
1,08	-1,28	2,03	3,31
2,16	-2,27	3,41	5,68
4,32	-4,33	5,45	9,77
6,48	-6,25	6,43	12,68
9,72	-8,90	8,68	17,58
12,96	-11,55	9,41	20,96
16,20	-14,03	7,52	21,55
19,44	-16,39	5,34	21,74
22,68	-18,57	3,17	21,74
25,92	-20,70	1,06	21,76
30,51	-22,74	-1,04	21,69
33,75	-24,72	-3,05	21,67
36,99	-26,57	-4,88	21,69
40,26	-28,27	-6,53	21,74

Tabela 65. Número de moles adicionados (n_{ad}), volume total da solução (V), fração molar do soluto (X), entalpia integral de troca ($\Sigma\Delta_r h$) e a relação entre a fração molar e a entalpia integral de troca ($X/\Sigma\Delta_r h$) para o sistema $ZnAc_2$ -TPNa, $m = 0,01970$ g, $\alpha = 772,15$ $g\text{mol}^{-1}$ e $\beta = 0,25$ $g\text{dm}^{-3}$.

n_{ad}	V	$X \times 10^5$	$\Delta_r h$	$X/\Delta_r h \times 10^5$
μmol	cm^3		Jg^{-1}	gJ^{-1}
1,08	2,008	0,03	1,68	0,01
2,16	2,016	0,05	2,88	0,02
4,32	2,032	0,11	4,96	0,02
6,48	2,048	0,19	6,44	0,03
9,72	2,072	0,34	8,92	0,04
12,96	2,096	0,55	10,64	0,05
16,20	2,120	0,86	10,94	0,08
19,44	2,144	1,36	11,04	0,12
22,68	2,168	2,16	11,04	0,20
25,92	2,192	3,41	11,05	0,31
30,51	2,226	5,91	11,01	0,54
33,75	2,250	8,00	11,00	0,73
36,99	2,274	10,21	11,01	0,93
40,26	2,298	12,48	11,04	1,13

$$\Delta_{\text{mono}}h = 11,122 \pm 0,041 \text{ Jg}^{-1}$$

$$K = 1280550 \pm 5635$$

Tabela 66. Isoterma de troca iônica usando cloreto de zinco a 298 ± 1 K, com tempo de contato de 4 h.

m	$C_i \times 10^2$	$C_s \times 10^2$	$n_f \times 10^3$	C/n_f
g	mol dm^{-3}	mol dm^{-3}	mol g^{-1}	g dm^{-3}
0,12182	0,26	0,00	0,31	0,16
0,12120	0,58	0,01	0,71	0,10
0,12200	0,94	0,10	1,03	0,94
0,1250	1,14	0,21	1,12	1,84
0,12230	1,40	0,41	1,21	3,36
0,12020	2,06	0,93	1,41	6,63
0,12218	2,92	1,78	1,41	12,59

Tabela 67. Número de moles adicionados (n_{ad}), somatório dos dados calorimétricos de diluição de ZnCl_2 ($\Sigma\Delta_{dil}h$), titulação em presença do fosfato sódico ($\Sigma\Delta_{tit}h$) e a resultante ($\Sigma\Delta_{res}h$).

n_{ad}	$\Sigma\Delta_{dil}h \times 10^2$	$\Sigma\Delta_{tit}h \times 10^2$	$\Sigma\Delta_{res}h \times 10^2$
μmol	J	J	J
0	0	0	0
2,51	-1,48	4,36	5,84
5,02	-2,88	4,36	7,24
10,04	-5,54	3,27	8,82
15,05	-8,21	1,36	9,58
22,58	-12,21	-1,77	10,43
30,11	-15,69	-4,91	10,79
37,63	-18,99	-7,91	11,08
45,16	-22,04	-10,22	11,82
52,69	-25,18	-12,95	12,23
60,21	-28,32	-15,40	12,91
70,87	-31,32	-17,86	13,46
78,40	-34,25	-20,58	13,66
85,93	-37,05	-23,17	13,88
93,45	-39,77	-25,22	14,56

Tabela 68. Número de moles adicionados (n_{ad}), volume total da solução (V), fração molar do soluto (X), entalpia integral de troca ($\Sigma\Delta,h$) e a relação entre a fração molar e a entalpia integral de troca ($X/\Sigma\Delta,h$) para o sistema $ZnCl_2$ -TPNa, $m = 0,02025$ g, $\alpha = 16932,30$ $gmol^{-1}$ e $\beta = 13,58$ gdm^{-3} .

n_{ad}	V	$X \times 10^4$	Δ,h	$X/\Delta,h \times 10^4$
μmol	cm^3		Jg^{-1}	gJ^{-1}
2,51	2,008	0,00	0,06	0,08
5,02	2,016	0,01	0,07	0,14
10,04	2,032	0,02	0,09	0,28
15,05	2,048	0,05	0,10	0,49
22,58	2,072	0,12	0,10	1,15
30,11	2,096	0,33	0,11	3,08
37,63	2,210	0,76	0,11	6,82
45,16	2,144	1,34	0,12	11,37
52,69	2,168	1,93	0,12	15,76
60,21	2,192	2,51	0,13	19,45
70,87	2,226	3,33	0,13	24,71
78,40	2,250	3,89	0,14	28,46
85,93	2,274	4,44	0,14	31,99
93,45	2,298	4,98	0,15	34,22

$$\Delta_{mono}h = 0,144 \pm 0,003 Jg^{-1}$$

$$K = 43357,56 \pm 1398,11$$

Tabela 69. Isoterma de troca iônica usando nitrato de zinco a 298 ± 1 K, com tempo de contato de 4 h.

m	$C_i \times 10^2$	$C_s \times 10^2$	$n_f \times 10^3$	C/n_f
g	mol dm^{-3}	mol dm^{-3}	mol g^{-1}	g dm^{-3}
0,07103	0,45	0,02	0,68	0,32
0,07650	0,77	0,03	0,94	0,33
0,07123	1,17	0,27	1,26	2,18
0,07128	2,11	1,20	1,28	9,40
0,07196	4,08	3,13	1,32	23,71
0,07349	8,32	7,30	1,36	53,76
0,07148	9,42	8,45	1,36	62,27

Tabela 70. Número de moles adicionados (n_{ad}), somatório dos dados calorimétricos de diluição de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ($\Sigma\Delta_{dil}h$), titulação em presença do fosfato sódico ($\Sigma\Delta_{tit}h$) e a resultante ($\Sigma\Delta_{res}h$).

n_{ad}	$\Sigma\Delta_{dil}h \times 10^2$	$\Sigma\Delta_{tit}h \times 10^2$	$\Sigma\Delta_{res}h \times 10^2$
μmol	J	J	J
0	0	0	0
5,83	-0,54	7,92	8,46
11,65	-1,10	8,26	9,36
17,48	-1,43	10,06	11,48
26,22	-1,84	11,00	12,85
34,96	-2,05	11,53	13,58
43,70	-2,26	11,40	13,66
52,44	-2,63	11,23	13,86
61,19	-2,86	11,06	13,92
69,93	-3,09	10,85	13,94
82,31	-3,27	10,66	13,93
91,05	-3,42	10,53	13,96
99,79	-3,59	10,34	13,93
108,53	-3,76	10,22	13,98

Tabela 71. Número de moles adicionados (n_{ad}), volume total da solução (V), fração molar do soluto (X), entalpia integral de troca ($\Sigma\Delta_rh$) e a relação entre a fração molar e a entalpia integral de troca ($X/\Sigma\Delta_rh$) para o sistema $Zn(NO_3)_2$ -TPNa, $m = 0,02096$ g, $\alpha = 735,03$ $gmol^{-1}$ e $\beta = 0,25$ gdm^{-3} .

n_{ad}	V	$X \times 10^4$	Δ_rh	$X/\Delta_rh \times 10^4$
μmol	cm^3		Jg^{-1}	gJ^{-1}
5,83	2,016	0,02	0,08	0,19
11,65	2,032	0,04	0,09	0,46
17,48	2,048	0,09	0,11	0,82
26,22	2,072	0,31	0,13	2,43
34,96	2,096	0,84	0,14	6,17
43,70	2,120	1,51	0,14	11,03
52,45	2,144	2,20	0,14	15,86
61,19	2,168	2,89	0,14	20,75
69,93	2,192	3,57	0,14	25,60
82,31	2,216	4,53	0,14	32,53
91,05	2,240	5,19	0,14	37,16
99,79	2,264	5,83	0,14	41,81
108,53	2,288	6,45	0,14	46,15

$$\Delta_{mono}h = 0,140 \pm 0,001 Jg^{-1}$$

$$K = 356831 \pm 552$$

Tabela 72. Isoterma de troca iônica usando nitrato de bis(etilenodiamina)cobre (II) a 298 ± 1 K, com tempo de contato de 4 h.

m	$C_i \times 10^2$	$C_s \times 10^2$	$n_f \times 10^3$	C/n_f
g	mol dm^{-3}	mol dm^{-3}	mol g^{-1}	g dm^{-3}
0,07650	0,30	0,17	0,17	9,82
0,07888	0,68	0,47	0,27	17,44
0,07257	1,09	0,82	0,37	22,10
0,07715	1,73	1,40	0,43	32,94
0,07666	3,48	3,10	0,49	63,31
0,07750	7,10	6,71	0,50	134,64
0,07983	8,03	7,93	0,50	158,86

Tabela 73. Número de moles adicionados (n_{ad}), somatório dos dados calorimétricos de diluição de $[\text{Cu}(\text{en})_2](\text{NO}_3)_2$ ($\Sigma\Delta_{dil}h$), titulação em presença do fosfato sódico ($\Sigma\Delta_{tit}h$) e a resultante ($\Sigma\Delta_{res}h$).

n_{ad}	$\Sigma\Delta_{dil}h \times 10^2$	$\Sigma\Delta_{tit}h \times 10^2$	$\Sigma\Delta_{res}h \times 10^2$
μmol	J	J	J
0	0	0	0
0,80	0	0,23	0,23
2,39	0	0,52	0,52
4,78	0	0,88	0,88
7,17	0	1,15	1,15
9,56	0	1,32	1,32
11,95	0	1,48	1,48
14,34	0	1,65	1,65
16,73	0	1,75	1,75
19,12	0	1,83	1,83
21,51	0	1,95	1,95
23,90	0	2,01	2,01
26,29	0	2,06	2,06
28,68	0	2,09	2,09
31,07	0	2,12	2,12

Tabela 74. Número de moles adicionados (n_{ad}), volume total da solução (V), fração molar do soluto (X), entalpia integral de troca ($\Sigma\Delta_rh$) e a relação entre a fração molar e a entalpia integral de troca ($X/\Sigma\Delta_rh$) para o sistema $[\text{Cu}(\text{en})_2](\text{NO}_3)_2\text{-TPNa}$, $m = 0,02044 \text{ g}$, $\alpha = 1935,05 \text{ g mol}^{-1}$ e $\beta = 5,10 \text{ g dm}^{-3}$.

n_{ad}	V	X x 10 ⁴	Δ_rh	X/ Δ_rh x 10 ⁴
μmol	cm^3		Jg^{-1}	gJ^{-1}
0,80	2,008	0,02	0,11	0,22
2,39	2,024	0,08	0,25	0,31
4,78	2,048	0,17	0,43	0,40
7,17	2,072	0,28	0,56	0,50
9,56	2,096	0,41	0,64	0,63
11,95	2,120	0,54	0,72	0,75
14,34	2,144	0,68	0,81	0,85
16,73	2,168	0,83	0,85	0,97
19,12	2,192	0,99	0,89	1,10
21,51	2,216	1,14	0,95	1,20
23,90	2,240	1,30	0,98	1,33
26,29	2,264	1,46	1,01	1,45
28,68	2,288	1,62	1,02	1,58
31,07	2,312	1,78	1,04	1,71

$$\Delta_{\text{mono}h} = 1,216 \pm 0,020 \text{ Jg}^{-1}$$

$$K = 27406,00 \pm 1283,50$$

C- Dados sobre a troca iônica com TPBA.

Tabela 75. Isoterma de troca iônica usando acetato de cobre a 298 ± 1 K, com tempo de contato de 4 h.

m	$C_i \times 10^2$	$C_s \times 10^2$	$n_f \times 10^3$	C_s/n_f
g	mol dm^{-3}	mol dm^{-3}	mol g^{-1}	g dm^{-3}
0,07590	0,37	0	0,49	0
0,07780	0,74	0	0,96	0
0,07443	1,02	0,05	1,30	0,39
0,07302	2,11	0,05	2,21	0,22
0,07492	4,33	2,18	2,87	7,58
0,07434	7,70	5,37	3,13	17,15
0,07521	9,86	7,50	3,13	23,94

Tabela 76. Número de moles adicionados (n_{ad}), somatório dos dados calorimétricos de diluição de CuAc_2 ($\Sigma\Delta_{dil}h$), titulação em presença do fosfato modificado com butilamônio ($\Sigma\Delta_{tit}h$) e a resultante ($\Sigma\Delta_{res}h$).

n_{ad}	$\Sigma\Delta_{dil}h \times 10^2$	$\Sigma\Delta_{tit}h \times 10^2$	$\Sigma\Delta_{res}h \times 10^2$
μmol	J	J	J
0	0	0	0
2,87	-2,89	3,63	6,52
5,75	-5,20	12,75	17,94
11,50	-9,06	18,00	27,06
17,25	-12,54	24,30	36,84
23,00	-15,51	26,14	41,65
28,74	-18,38	24,44	42,82
37,37	-22,14	22,23	44,37
45,99	-25,63	21,09	46,72
54,61	-28,95	18,00	46,94
63,24	-31,90	13,85	45,75
71,86	-34,84	9,61	44,46
80,48	-37,68	5,71	43,39
89,11	-40,41	1,66	42,06
97,73	-43,15	-2,40	40,76
106,35	-45,42	-6,45	38,97

Tabela 77. Número de moles adicionados (n_{ad}), volume total da solução (V), fração molar do soluto (X), entalpia integral de troca ($\Sigma\Delta_r h$) e a relação entre a fração molar e a entalpia integral de troca ($X/\Sigma\Delta_r h$) para o sistema CuAc₂-TPBA, $m = 0,02178$ g, $\alpha = 318,52$ g mol⁻¹ e $\beta = 0,134$ g dm⁻³.

n_{ad}	V	$X \times 10^5$	$\Delta_r h$	$X/\Delta_r h \times 10^5$
μmol	cm^3		Jg^{-1}	gJ^{-1}
2,87	2,008	2,99	2,99	0,01
5,75	2,016	8,24	8,24	0,01
11,50	2,032	12,42	12,42	0,01
17,25	2,048	16,91	16,91	0,01
23,00	2,064	19,12	19,12	0,02
28,74	2,080	19,66	19,66	0,03
37,37	2,104	20,37	20,37	0,04
45,99	2,128	21,45	21,45	0,06
54,61	2,152	21,55	21,55	0,11
63,24	2,176	21,00	21,00	0,20
71,86	2,200	20,41	20,41	0,38
80,48	2,224	19,92	19,92	0,64
89,11	2,248	19,31	19,31	0,97
97,73	2,272	18,71	18,71	1,33
106,25	2,296	17,89	17,89	1,73

$$\Delta_{\text{monoh}} = 18,402 \pm 0,237 \text{ Jg}^{-1}$$

$$K = 502497 \pm 4054$$

Tabela 78. Isoterma de troca iônica usando cloreto de cobre a 298 ± 1 K, com tempo de contato de 4 h.

m	$C_i \times 10^2$	$C_s \times 10^2$	$n_f \times 10^3$	C_s/n_f
g	mol dm^{-3}	mol dm^{-3}	mol g^{-1}	g dm^{-3}
0,07550	1,16	0,10	1,40	0,72
0,07498	5,07	4,03	1,39	29,08
0,07512	9,99	8,88	1,48	59,84
0,07536	15,17	14,05	1,49	94,11
0,07526	19,92	18,80	1,50	125,50

Tabela 79. Número de moles adicionados (n_{ad}), somatório dos dados calorimétricos de diluição de CuCl_2 ($\Sigma\Delta_{dil}$), titulação em presença do fosfato modificado com butilamônio ($\Sigma\Delta_{tit}$) e a resultante ($\Sigma\Delta_{resh}$).

n_{ad}	$\Sigma\Delta_{dil} \times 10^2$	$\Sigma\Delta_{tit} \times 10^2$	$\Sigma\Delta_{resh} \times 10^2$
μmol	J	J	J
0	0	0	0
4,68	-1,98	-2,03	-0,05
9,36	-3,95	-4,42	-0,47
18,72	-7,78	-8,03	-0,24
28,08	-11,37	-12,33	-0,96
37,44	-14,77	-16,17	-1,40
46,80	-18,01	-19,74	-1,73
56,16	-20,98	-23,03	-2,05
65,52	-23,99	-26,16	-2,17
79,56	-28,19	-30,53	-2,34
93,60	-32,22	-34,88	-2,66
107,64	-35,98	-38,64	-2,65
121,68	-39,88	-42,50	-2,61
135,72	-43,63	-46,28	-2,66
149,76	-47,05	-49,81	-2,76
163,80	-50,30	-53,07	-2,76
177,84	-53,29	-56,06	-2,76

Tabela 80. Número de moles adicionados (n_{ad}), volume total da solução (V), fração molar do soluto (X), entalpia integral de troca ($\Sigma\Delta_r h$) e a relação entre a fração molar e a entalpia integral de troca ($X/\Sigma\Delta_r h$) para o sistema CuCl_2 -TPBA, $m = 0,02020$ g, $\alpha = 665,73$ g mol^{-1} e $\beta = 0,66$ g dm^{-3} .

n_{ad}	V	$X \times 10^4$	$\Delta_r h$	$X/\Delta_r h \times 10^4$
μmol	cm^3		Jg^{-1}	gJ^{-1}
4,68	2,008	0,03	-0,03	-1,15
9,36	2,016	0,07	-0,23	-0,30
18,72	2,032	0,21	-0,12	-1,73
28,08	2,048	0,50	-0,48	-1,06
37,44	2,064	1,02	-0,69	-1,47
46,80	2,080	1,68	-0,86	-1,96
56,16	2,096	2,40	-1,02	-2,37
65,52	2,112	3,15	-1,07	-2,93
79,56	2,136	4,26	-1,16	-3,67
93,60	2,160	5,37	-1,32	-4,08
107,64	2,184	6,45	-1,31	-4,91
121,68	2,208	7,52	-1,29	-5,81
135,72	2,232	8,57	-1,32	-6,51
149,76	2,256	9,59	-1,37	-7,01
163,80	2,280	10,60	-1,37	-7,75
177,84	2,304	11,58	-1,37	-8,47

$$\Delta_{\text{mono}h} = -1,520 \pm 0,018 \text{ Jg}^{-1}$$

$$K = 8226,13 \pm 100,23$$

Tabela 81. Isoterma de troca iônica usando nitrato de cobre a 298 ± 1 K, com tempo de contato de 4 h.

m	$C_i \times 10^2$	$C_s \times 10^2$	$n_f \times 10^3$	C/n_f
g	mol dm^{-3}	mol dm^{-3}	mol g^{-1}	g dm^{-3}
0,07446	0,54	0,01	0,71	0,12
0,07649	1,16	0,04	1,40	0,31
0,07425	1,73	0,30	1,53	1,94
0,08166	2,98	0,87	1,53	5,68
0,07605	5,95	2,40	1,52	15,77
0,07862	11,82	5,30	1,52	34,88
0,07500	14,93	6,89	1,52	45,23

Tabela 82. Número de moles adicionados (n_{ad}), somatório dos dados calorimétricos de diluição de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ($\Sigma\Delta_{dil}h$), titulação em presença do fosfato modificado com butilamônio ($\Sigma\Delta_{tit}h$) e a resultante ($\Sigma\Delta_{res}h$).

n_{ad}	$\Sigma\Delta_{dil}h \times 10^2$	$\Sigma\Delta_{tit}h \times 10^2$	$\Sigma\Delta_{res}h \times 10^2$
μmol	J	J	J
0	0	0	0
4,27	0	1,91	1,91
8,54	-0,43	2,59	3,03
17,08	-1,10	2,59	3,69
25,62	-2,06	2,59	4,65
34,16	-2,97	2,59	5,56
42,70	-3,55	2,59	6,15
51,24	-4,04	2,59	6,63
59,79	-4,29	2,59	6,88
68,33	-4,46	2,59	7,05
81,14	-5,02	2,59	7,61
93,95	-5,29	2,59	7,88
106,76	-5,45	2,59	8,05
119,57	-5,45	2,59	8,05
132,38	-5,45	2,59	8,05
145,19	-5,45	2,59	8,05
158,00	-5,45	2,59	8,05

Tabela 83. Número de moles adicionados (n_{ad}), volume total da solução (V), fração molar do soluto (X), entalpia integral de troca ($\Sigma\Delta_rh$) e a relação entre a fração molar e a entalpia integral de troca ($X/\Sigma\Delta_rh$) para o sistema $Cu(NO_3)_2$ -TPBA, $m = 0,01926$ g, $\alpha = 656,49$ $g\text{mol}^{-1}$ e $\beta = 0,02$ $g\text{dm}^{-3}$.

n_{ad}	V	$X \times 10^5$	Δ_rh	$X/\Delta_rh \times 10^5$
μmol	cm^3		Jg^{-1}	gJ^{-1}
4,27	2,008	0,01	0,99	0,01
8,54	2,016	0,02	1,57	0,01
17,08	2,032	0,08	1,92	0,04
25,62	2,048	0,34	2,42	0,14
34,16	2,064	4,53	2,89	1,57
42,70	2,080	11,72	3,19	3,67
51,25	2,096	18,94	3,44	5,50
59,79	2,112	26,07	3,57	7,30
68,33	2,128	33,11	3,66	9,04
81,14	2,152	43,47	3,95	11,00
93,95	2,176	53,60	4,09	13,10
106,76	2,200	63,51	4,18	15,20
119,57	2,224	73,21	4,18	17,53
132,38	2,248	82,70	4,18	19,80
145,19	2,272	91,98	4,18	22,02
158,00	2,296	101,07	4,18	24,20

$$\Delta_{\text{mono}h} = 4,243 \pm 0,056 \text{ Jg}^{-1}$$

$$K = 49184,13 \pm 669,21$$

Tabela 84. Isoterma de troca iônica usando acetato de zinco a 298 ± 1 K, com tempo de contato de 4 h.

m	$C_i \times 10^2$	$C_s \times 10^2$	$n_f \times 10^3$	C_s/n_f
g	mol dm^{-3}	mol dm^{-3}	mol g^{-1}	g dm^{-3}
0,14860	0,12	0,01	0,15	0,33
0,14504	0,44	0,01	0,60	0,10
0,14960	0,73	0,08	0,87	0,91
0,14821	1,03	0,25	1,06	2,36
0,14930	1,59	0,66	1,25	5,28
0,15019	1,78	0,84	1,25	6,66
0,14753	1,95	1,03	1,25	8,18

Tabela 85. Número de moles adicionados (n_{ad}), somatório dos dados calorimétricos de diluição de ZnAc_2 ($\Sigma\Delta_{dil}h$), titulação em presença do fosfato modificado com butilamônio ($\Sigma\Delta_{tit}h$) e a resultante ($\Sigma\Delta_{res}h$).

n_{ad}	$\Sigma\Delta_{dil}h \times 10^2$	$\Sigma\Delta_{tit}h \times 10^2$	$\Sigma\Delta_{res}h \times 10^2$
μmol	J	J	J
0	0	0	0
1,08	-1,28	-0,35	0,92
2,16	-2,27	-1,13	1,14
4,32	-4,33	-3,18	1,15
6,48	-6,25	-4,99	1,26
9,72	-8,90	-7,67	1,22
12,96	-11,55	-10,31	1,24
16,20	-14,03	-12,82	1,21
19,44	-16,39	-14,96	1,43
22,68	-18,57	-17,08	1,49
25,92	-20,70	-19,21	1,50
30,51	-22,74	-21,23	1,51
33,75	-24,72	-23,11	1,61
36,99	-26,57	-24,84	1,73
40,26	-28,27	-26,53	1,74

Tabela 86. Número de moles adicionados (n_{ad}), volume total da solução (V), fração molar do soluto (X), entalpia integral de troca ($\Sigma\Delta_rh$) e a relação entre a fração molar e a entalpia integral de troca ($X/\Sigma\Delta_rh$) para o sistema $ZnAc_2$ -TPBA, $m = 0,01881$ g, $\alpha = 506,27$ $gmol^{-1}$ e $\beta = 0,72$ gdm^{-3} .

n_{ad}	V	$X \times 10^4$	Δ_rh	$X/\Delta_rh \times 10^4$
μmol	cm^3		Jg^{-1}	gJ^{-1}
1,08	2,008	0,01	0,49	0,01
2,16	2,016	0,01	0,61	0,02
4,32	2,032	0,03	0,61	0,05
6,48	2,048	0,05	0,67	0,07
9,72	2,072	0,08	0,65	0,12
12,96	2,096	0,12	0,66	0,18
16,20	2,120	0,16	0,64	0,25
19,44	2,144	0,21	0,76	0,28
22,68	2,168	0,28	0,79	0,35
25,92	2,192	0,36	0,80	0,45
30,51	2,226	0,49	0,80	0,62
33,75	2,250	0,61	0,86	0,71
36,99	2,274	0,74	0,92	0,81
40,26	2,298	0,89	0,93	0,97

$$\Delta_{monoh} = 0,928 \pm 0,024 Jg^{-1}$$

$$K = 283485 \pm 7249$$

Tabela 87. Isoterma de troca iônica usando cloreto de zinco a 298 ± 1 K, com tempo de contato de 4 h.

m	$C_i \times 10^2$	$C_s \times 10^2$	$n_f \times 10^3$	C/n_f
g	mol dm^{-3}	mol dm^{-3}	mol g^{-1}	g dm^{-3}
0,12318	0,26	0,01	0,31	0,13
0,12335	0,58	0,01	0,70	0,13
0,12343	0,94	0,26	0,83	3,08
0,12302	1,40	0,72	0,83	8,65
0,12362	2,09	1,40	0,84	16,67
0,12286	2,92	2,23	0,85	26,18

Tabela 88. Número de moles adicionados (n_{ad}), somatório dos dados calorimétricos de diluição de ZnCl_2 ($\Sigma\Delta_{\text{dil}}h$), titulação em presença do fosfato modificado com butilamônio ($\Sigma\Delta_{\text{tit}}h$) e a resultante ($\Sigma\Delta_{\text{res}}h$).

n_{ad}	$\Sigma\Delta_{\text{dil}}h \times 10^2$	$\Sigma\Delta_{\text{tit}}h \times 10^2$	$\Sigma\Delta_{\text{res}}h \times 10^2$
μmol	J	J	J
0	0	0	0
2,51	-1,48	4,39	5,87
5,02	-2,88	4,39	7,27
10,04	-5,54	1,85	7,39
15,05	-8,21	-0,62	7,59
22,58	-12,21	-4,62	7,59
30,11	-15,69	-8,62	7,07
37,63	-18,99	-12,18	6,81
45,16	-22,04	-15,44	6,60
52,69	-25,18	-18,91	6,27
60,21	-28,32	-22,13	6,19
70,87	-31,32	-25,18	6,14
78,40	-34,25	-28,15	6,10
85,93	-37,05	-30,99	6,06
93,45	-39,77	-33,75	6,02

Tabela 89. Número de moles adicionados (n_{ad}), volume total da solução (V), fração molar do soluto (X), entalpia integral de troca ($\Sigma\Delta_i h$) e a relação entre a fração molar e a entalpia integral de troca ($X/\Sigma\Delta_i h$) para o sistema $ZnCl_2$ -TPBA, $m = 0,02263$ g, $\alpha = 1175,46$ $g\text{mol}^{-1}$ e $\beta = 0,07$ $g\text{dm}^{-3}$.

n_{ad}	V	$X \times 10^3$	$\Delta_i h$	$X/\Delta_i h \times 10^5$
μmol	cm^3		Jg^{-1}	gJ^{-1}
2,51	2,008	0,02	2,60	0,01
5,02	2,016	0,04	3,21	0,01
10,04	2,032	0,13	3,27	0,04
15,05	2,048	0,45	3,36	0,14
22,58	2,072	4,43	3,35	1,32
30,11	2,096	10,66	3,13	3,41
37,63	2,120	16,91	3,01	5,62
45,16	2,144	23,04	2,92	7,90
52,69	2,168	29,05	2,77	10,48
60,21	2,192	34,93	2,73	12,77
70,87	2,226	43,05	2,71	15,88
78,40	2,500	43,89	2,69	16,29
85,93	2,274	54,10	2,68	20,20
93,45	2,298	59,45	2,66	22,35

$$\Delta_{\text{mono}}h = 2,663 \pm 0,026 \text{ Jg}^{-1}$$

$$K = 138757 \pm 1490$$

Tabela 90. Isoterma de troca iônica usando nitrato de zinco a 298 ± 1 K, com tempo de contato de 4 h.

m	$C_i \times 10^2$	$C_s \times 10^2$	$n_f \times 10^3$	C_s/n_f
g	mol dm^{-3}	mol dm^{-3}	mol g^{-1}	g dm^{-3}
0,07342	0,45	0,04	0,57	0,63
0,07233	0,77	0,04	1,00	0,44
0,07200	1,17	0,22	1,33	1,63
0,07113	2,11	1,14	1,36	8,36
0,07195	4,08	3,07	1,40	21,87
0,07128	8,32	7,32	1,40	52,17
0,07298	9,41	8,38	1,40	59,69

Tabela 91. Número de moles adicionados (n_{ad}), somatório dos dados calorimétricos de diluição de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ($\Sigma\Delta_{dil}h$), titulação em presença do fosfato modificado com butilamônio ($\Sigma\Delta_{tit}h$) e a resultante ($\Sigma\Delta_{res}h$).

n_{ad}	$\Sigma\Delta_{dil}h \times 10^2$	$\Sigma\Delta_{tit}h \times 10^2$	$\Sigma\Delta_{res}h \times 10^2$
μmol	J	J	J
0	0	0	0
5,83	-0,54	8,14	8,69
11,65	-1,10	7,76	8,87
17,48	-1,43	7,53	8,95
26,22	-1,84	7,11	8,96
34,96	-2,05	6,72	8,78
43,70	-2,26	6,32	8,58
52,44	-2,63	6,10	8,73
61,19	-2,86	5,85	8,70
69,93	-3,09	5,65	8,74
82,31	-3,27	5,43	8,70
91,05	-3,42	5,24	8,67
99,79	-3,59	5,02	8,61
108,53	-3,76	4,94	8,69

Tabela 92. Número de moles adicionados (n_{ad}), volume total da solução (V), fração molar do soluto (X), entalpia integral de troca ($\Sigma\Delta_rh$) e a relação entre a fração molar e a entalpia integral de troca ($X/\Sigma\Delta_rh$) para o sistema $Zn(NO_3)_2$ -TPBA, $m = 0,02043$, $\alpha = 710,32 \text{ g mol}^{-1}$ e $\beta = 0,16 \text{ g dm}^{-3}$.

n_{ad}	V	$X \times 10^4$	Δ_rh	$X/\Delta_rh \times 10^4$
μmol	cm^3		Jg^{-1}	gJ^{-1}
5,83	2,016	0,75	4,25	0,18
11,65	2,032	1,41	4,34	0,33
17,48	2,048	2,04	4,38	0,47
26,22	2,072	2,92	4,39	0,67
34,96	2,096	3,75	4,30	0,87
43,70	2,120	4,55	4,20	1,08
52,45	2,144	5,32	4,27	1,25
61,19	2,168	6,07	4,26	1,42
69,93	2,192	6,79	4,28	1,59
82,31	2,216	7,81	4,26	1,83
91,05	2,240	8,49	4,24	2,00
99,79	2,264	9,15	4,21	2,17
108,53	2,288	9,80	4,25	2,30

$$\Delta_{\text{mono}}h = 4,221 \pm 0,017 \text{ Jg}^{-1}$$

$$K = 200059 \pm 4376$$

Tabela 93. Isoterma de troca iônica usando nitrato de bis(etilenodiamina)cobre (II) a $298 \pm 1 \text{ K}$, com tempo de contato de 4 h.

m	$C_i \times 10^2$	$C_s \times 10^2$	$n_f \times 10^3$	C_s/n_f
g	mol dm^{-3}	mol dm^{-3}	mol g^{-1}	g dm^{-3}
0,07734	0,37	0	0,48	0
0,07556	0,68	0,10	0,77	1,32
0,07274	1,03	0,38	0,91	4,14
0,07776	1,65	0,84	1,03	8,17
0,07687	3,34	2,51	1,37	18,35
0,07457	7,10	5,96	1,51	39,44
0,07656	8,33	7,17	1,51	47,44

Tabela 94. Número de moles adicionados (n_{ad}), somatório dos dados calorimétricos de diluição de $[Cu(en)_2](NO_3)_2$ ($\Sigma\Delta_{dil}h$), titulação em presença do fosfato modificado com butilamônio ($\Sigma\Delta_{tit}h$) e a resultante ($\Sigma\Delta_{res}h$).

n_{ad}	$\Sigma\Delta_{dil}h \times 10^2$	$\Sigma\Delta_{tit}h \times 10^2$	$\Sigma\Delta_{res}h \times 10^2$
μmol	J	J	J
0	0	0	0
0,80	0	0,23	0,23
2,39	0	0,52	0,52
4,78	0	0,88	0,88
7,17	0	1,15	1,15
9,56	0	1,32	1,32
11,95	0	1,48	1,48
14,34	0	1,65	1,65
16,73	0	1,75	1,75
19,12	0	1,82	1,82
21,51	0	1,95	1,95
23,90	0	2,01	2,01
26,29	0	2,06	2,06
28,68	0	2,09	2,09
31,07	0	2,12	2,12

Tabela 95. Número de moles adicionados (n_{ad}), volume total da solução (V), fração molar do soluto (X), entalpia integral de troca ($\Sigma\Delta_r h$) e a relação entre a fração molar e a entalpia integral de troca ($X/\Sigma\Delta_r h$) para o sistema $[\text{Cu}(\text{en})_2](\text{NO}_3)_2$ -TPBA, $m = 0,02028 \text{ g}$, $\alpha = 649,88 \text{ g mol}^{-1}$ e $\beta = 1,08 \text{ g dm}^{-3}$.

n_{ad}	V	X x 10 ⁴	$\Delta_r h$	X/ $\Delta_r h$ x 10 ⁴
μmol	cm ³		Jg ⁻¹	gJ ⁻¹
0,80	2,008	0,01	0,11	0,06
2,39	2,024	0,02	0,25	0,09
4,78	2,048	0,05	0,43	0,11
7,17	2,072	0,08	0,57	0,13
9,56	2,096	0,11	0,65	0,17
11,95	2,120	0,15	0,73	0,20
14,34	2,144	0,19	0,81	0,23
16,73	2,168	0,24	0,86	0,28
19,12	2,192	0,30	0,90	0,33
21,50	2,216	0,36	0,96	0,38
23,89	2,240	0,44	0,99	0,44
26,28	2,264	0,52	1,02	0,51
28,67	2,288	0,61	1,03	0,59
31,06	2,312	0,71	1,05	0,68

$$\Delta_{\text{monoh}} = 1,165 \pm 0,008 \text{ Jg}^{-1}$$

$$K = 124756 \pm 885$$