

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

*Este exemplar corresponde a redação final da  
Tese defendida por Wania da Conceição Moreira e  
Aprovado pela Comissão Julgadora.*

*17/7/86*



PROPRIEDADES DE TROCA IÔNICA  
DO CLORETO DE PIRIDÍNIO IMOBILIZADO  
SOBRE SÍLICA GEL

Tese de Mestrado

WANIA DA CONCEIÇÃO MOREIRA

Orientador: Yoshitaka Gushikem

Campinas

1986

**UNICAMP**  
BIBLIOTECA CENTRAL

À mulher que sempre sorrindo guiou os meus  
passos

À mulher que sem muito entender sempre sou-  
be compreender

À mulher que mesmo distante sempre esteve  
presente

À mulher que sempre soube me carregar no  
colo nos momentos difíceis, que nas ho-  
ras de indecisão me empurrava à frente,  
que em toda sua vida colocou meus ideais  
acima dos seus, que abdicou, que se re-  
signou, que lutou por mim

"À você, ALVENITA - minha mãe, que acima  
de tudo me ama e que sem você eu nunca  
chegaria onde estou e nunca seria o que  
sou!"

Em especial agradeço

Ao Prof.Dr. Yoshitaka Gushikem por sua orientação segura, compreensão e amizade.

À minha irmã, Marly, e aos meus sobrinhos, Marcus e Enilson, pelo incentivo, amor e carinho.

À Geovan que, através de sua amizade, paciência e carinho, me incentivou a realizar esse trabalho.

E à Elisabeth e Valda, pela contribuição valiosa na confecção e montagem da tese e, acima de tudo, pela convivência fraterna destes últimos anos.

- À Diretoria do Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas, pelas facilidades concedidas,
- Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e à Coordenação do Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelas bolsas de estudo concedidas,
- Ao Prof.Dr. Oswaldo E.S. Godinho, pelo inestimável auxílio prestado durante a realização deste trabalho,
- A todos os professores, colegas e funcionários do Instituto de Química, que de diversas maneiras contribuíram para a realização deste trabalho,
- Aos colegas Margarida, Gunther, Edegar, Moreira, Afonso, Gouveia, Edésio, pela amizade constante,
- Às amigas Conceição e Marina, pelas palavras de incentivo e amizade,
- À Neuza e Claudete, pela dedicada ajuda técnica e amizade,
- À Valda, pelo seu maravilhoso serviço datilográfico e à Eliane pelos desenhos,

meus agradecimentos.

## RESUMO

Título: PROPRIEDADES DE TROCA IÔNICA DO CLORETO DE PIRIDÍNIO IMOBILIZADO SOBRE SÍLICA GEL

Aluna: Wania da Conceição Moreira

Orientador: Yoshitaka Gushikem

Instituto de Química - UNICAMP - C.P. 6154 - 13083-Campinas-SP

A funcionalização da sílica gel, com 3-cloropropiltrimetoxissilano e piridina, para a obtenção do cloreto de piridínio imobilizado, foi efetuada utilizando-se dois tipos de sílica gel, obtendo-se as concentrações na superfície de  $0,75 \times 10^{-3}$  e  $0,47 \times 10^{-3} \text{ mol.g}^{-1}$ .

O comportamento dos ânions iodeto, iodato, periodato, brometo, bromato, clorato, perclorato e tiocianato foram estudados no sistema trocador aniônico e o modelo de Langmuir se aplica a todos. As constantes intrínsecas de ligação para esses ânions situaram-se na faixa de  $1,14 \times 10^3$  (ânion bromato) a  $3,61 \times 10^4 \text{ mol.l}^{-1}$  (ânion perclorato) e as frações molares do ânion trocado entre 0,433 (ânion iodato) e 1,000 (ânion tiocianato). O perclorato apresentou uma força interativa com o cátion piridínio imobilizado, maior do que o tiocianato. No entanto, o tiocianato, apresentou uma maior fração trocada que o perclorato. Isto demonstra, mais uma vez, que um ânion com grande força interativa não tem necessariamente que ter uma grande fração trocada.

Foram determinadas as constantes de equilíbrio para os sistemas binários, apresentando seu menor valor para o iodato (0,056) e maior para o perclorato (15,8).

Foram feitas também medidas de competição entre o perclorato e as demais espécies aniônicas, observando-se que o perclorato tem grande influência sobre as outras espécies, apresentando menor efeito sobre o tiocianato.

Os efeitos causados pela variação de temperatura sobre os sistemas trocador/iodato e trocador/perclorato foram investigados na faixa de temperatura de 288 a 308 K. O sistema trocador/iodato apresentou um comportamento exotérmico, enquanto que no trocador/perclorato verificou-se um comportamento endotérmico.

## ABSTRACT

Título: PROPRIEDADES DE TROCA IÔNICA DO CLORETO DE PIRIDÍNIO IMOBILIZADO SOBRE SÍLICA GEL

Aluna: Wania da Conceição Moreira

Orientador: Yoshitaka Gushikem

Instituto de Química - UNICAMP, C.P. 6154 - 13083-Campinas-SP

In this work, we functionalized two types of silica gel to obtain immobilized pyridinium chloride at surface concentrations of  $0.75 \times 10^{-3} \text{ mol.g}^{-1}$  and  $0.47 \times 10^{-3} \text{ mol.g}^{-1}$ .

The behavior of iodide, iodate, periodate, bromide, bromate, chlorate, perchlorate and thiocyanate anions in contact with the ion-exchange resin was studied. Langmuir theory was applicable in all cases. It was found that intrinsic binding constants are in the range from  $1.14 \times 10^3$  (anion:bromate) to  $3.61 \times 10^4 \text{ mol.l}^{-1}$  (anion:perchlorate), and that the molar fractions exchanged are in the range from 0.433 (anion:iodate) to 1.000 (anion:thiocyanate). Also, the interaction strength between the exchanger and the perchlorate anion is larger than with the thiocyanate anion, but the molar fraction exchanged is lower.

Equilibrium constants at 298 K for the binary systems exchanger/anion were determined to be in the range from 0.056 (anion:iodate) to 15.8 (anion:perchlorate).

Ternary systems (exchanger/two anions) were also studied. We observed special selectivity in the case of perchlorate exchange.

Temperature dependence of exchange in the systems exchanger/iodate anion, and exchanger/perchlorate anion were investigated. Results show that, in the range from 288 to 308 K, the first mentioned system reacts exothermically and the second system endothermically.

## ÍNDICE

	página
1. INTRODUÇÃO .....	1
1.1. Troca Iônica .....	1
1.1.1. Seletividade .....	4
1.1.2. Troca Aniônica .....	11
1.1.3. Sistemas Multicomponentes .....	14
1.2. Sílica Gel .....	15
1.2.1. Considerações e Características .....	15
1.2.2. Propriedades da Sílica Gel .....	18
1.2.3. Modificação da Superfície da Sílica Gel .	26
1.2.4. Importância da Sílica Gel como Fase Esta- cionária em Cromatografia .....	33
2. OBJETIVOS .....	36
3. PARTE EXPERIMENTAL .....	38
3.1. Reagentes Empregados e sua Purificação .....	38
3.2. Ativação da Sílica Gel Utilizada .....	39
3.3. Síntese e Caracterização da Sílica Gel Funciona- lizada .....	39
3.3.1. Síntese do 3-Cloropropil-Sílica Gel (II).	40
3.3.2. Síntese do Cloreto de Piridínio Imobiliza- do (CPI) .....	40
3.3.3. Determinação dos Sítios de Troca .....	41
3.3.4. Espectro Vibracional .....	42
3.4. Métodos Analíticos Empregados .....	42
3.5. Troca Aniônica em Superfície de Sílica Gel Modi- ficada .....	44

	página
3.6. Estudo Competitivo entre o Perclorato e Vários Ânions .....	45
3.7. Influência da Temperatura no Processo de Troca Aniônica .....	46
3.8. Regeneração do Sal de Piridínio Imobilizado sobre Sílica Gel .....	47
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	48
4.1. Síntese do Cloreto de Piridínio Imobilizado sobre Sílica Gel .....	48
4.2. Troca Aniônica sobre o Cloreto de Piridínio Imobilizado .....	50
4.2.1. Constante Intrínseca de Ligação .....	85
4.2.2. Constante de Equilíbrio ou Constante de Seletividade .....	88
4.3. Estudo Competitivo entre o Perclorato e Vários Ânions .....	90
4.4. Influência da Temperatura no Processo de Troca do Iodato e do Perclorato .....	99
4.5. Regeneração do Cloreto de Piridínio Imobilizado.	111
5. CONCLUSÕES .....	113.
6. REFERÊNCIAS .....	116

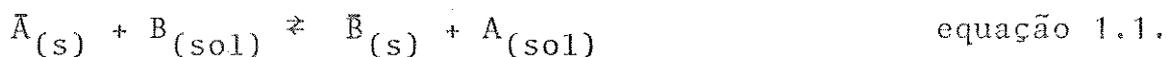
## 1. INTRODUÇÃO

### 1.1. Troca Iônica

Uma reação de troca iônica pode ser definida como a troca reversível de íons entre duas fases imiscíveis. O trocador iônico geralmente é insolúvel no meio em que a troca ocorre.

A condição primordial em um processo de troca iônica é que a eletroneutralidade deve ser preservada, em ambas as fases, no trocador iônico e na solução, o que requer que os contra-íons sejam trocados em quantidades equivalentes<sup>(1)</sup>.

A reação de troca iônica pode ser descrita pelo equilíbrio:



as barras sobre as espécies indicam que estas encontram-se no trocador e as cargas foram omitidas para simplificação.

A equação 1.1. representa a distribuição dos íons A e B entre o trocador iônico e a solução. Esquemáticamente esta distribuição pode ser representada pela figura 1.1.

O trocador iônico pode ser considerado como uma "solução" concentrada de eletrólitos, que difere de uma solução, como realmente se conhece, por três fatores<sup>(2)</sup>:

1. Uma das espécies iônicas no trocador está imóvel, ou seja, são os grupos fixos no suporte.
2. As interações eletrostáticas são mais fortes.

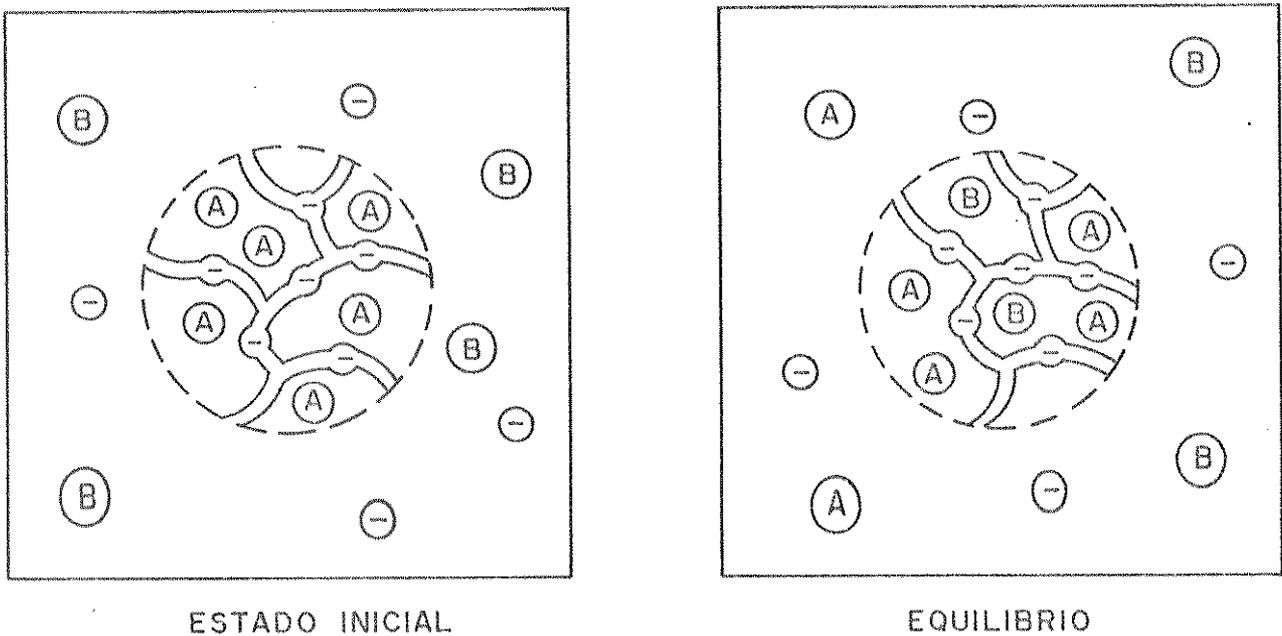


Figura 1.1. Esquema para o mecanismo de troca iônica

$\text{---} \ominus \text{---}$  suporte com cargas fixas       $\text{Ⓐ}$   $\text{Ⓑ}$  - contra-íons  
 $\text{⊖}$  co-íons

3. A água, no interior do trocador iônico, tem uma estrutura menos cooperativa, isto é, o arranjo estrutural da água, via interações por pontes de hidrogênio, está perturbado em relação à solução propriamente dita.

Os requisitos necessários para um bom trocador iônico são uma extrema insolubilidade, estabilidade química e estabilidade térmica, juntamente com uma alta velocidade de troca e uma capacidade de troca elevada.

O primeiro trocador iônico baseou-se na condensação do fe-

nol-formaldeído e do amino-formaldeído. Entretanto, esses materiais, apesar de se comportarem satisfatoriamente à temperatura ambiente, são instáveis em temperaturas elevadas ou sob a variação de pH. Outros trocadores iônicos foram sintetizados, mas não satisfazem completamente estes requisitos. A maioria dos trocadores iônicos são compostos de matrizes poliméricas de átomos de carbono como estrutura do suporte para os grupos iônicos fixos<sup>(3)</sup>.

O grupo responsável pela troca iônica, tanto quanto a estrutura do suporte, influencia as propriedades dos trocadores iônicos, tais como a estabilidade a altas temperaturas e reagentes, e a seletividade para os íons<sup>(4)</sup>.

Muitos tipos de trocadores iônicos foram desenvolvidos, como membranas trocadoras<sup>(5,6)</sup>, trocadores líquido-líquido<sup>(7)</sup>, trocadores sólido-líquido, em sua maioria com matrizes poliméricas como suporte<sup>(8-12)</sup> e materiais inorgânicos<sup>(4,14-17)</sup>.

Nos últimos anos tem aumentado o interesse em trocadores iônicos inorgânicos, devido à sua estabilidade à radiação e à temperatura e ao seu potencial de seletividade. Vários trabalhos têm sido desenvolvidos especialmente voltados para a troca catiônica, mas este interesse não é o mesmo para trocadores aniônicos e a literatura sobre a teoria e aplicação de trocadores iônicos inorgânicos é fraca e limitada<sup>(4,13,14)</sup>.

As principais características de um trocador são sua capacidade de troca e sua seletividade. A capacidade de troca de um trocador pode ser descrita como a quantidade máxima de contra-íons a serem trocados, sendo igual à quantidade de íons fixos nos grupos

funcionais do esqueleto do trocador.

Em uma reação de troca iônica em equilíbrio, equação 1.1., a distribuição dos contra-íons entre as duas fases, representada pela figura 1.1., não é a mesma para diferentes íons trocados. Assim, em um determinado trocador iônico, se um íon é preferido em relação a outro, esse trocador apresenta seletividade entre esses íons.

### 1.1.1. Seletividade

Embora, na troca iônica, dois íons troquem com um terceiro em quantidades estequiométricas, eles geralmente não estão ligados ao trocador da mesma maneira.

A preferência de uma das espécies iônicas por uma das fases é uma medida dos efeitos relativos dos dois componentes sobre as propriedades termodinâmicas desta fase<sup>(18)</sup>.

Considerando-se a equação 1.1., o coeficiente de seletividade pode ser definido por:

$$k_A^B = \frac{\bar{X}_B [A]}{\bar{X}_A [B]} \quad \text{equação 1.2.}$$

onde  $\bar{X}_B$  e  $\bar{X}_A$  são as frações molares das espécies no trocador iônico e [A] e [B] as concentrações molares das espécies no equilíbrio.

Assim a quantidade  $k_A^B$  representa o conjunto resultante de todas as interações, em ambas as fases, que contribuem para a seletividade.

Esses efeitos podem ser resumidos em termos de atividade, descrita como uma tendência de escape. Quanto maior a atividade de um componente em solução maior será sua tendência de escape, isto é, a solução "desejará" menos esse componente.

A quantidade  $k$  é obtida, representando a preferência somente no trocador com relação a um estado padrão, ideal, onde não existe preferência. A quantidade  $k$  é então obtida após a correção para a preferência na solução<sup>(18)</sup>.

Então:

$$k = k_A^B \frac{\gamma_A}{\gamma_B} \quad \text{equação 1.3.}$$

onde  $\gamma_A$  e  $\gamma_B$  são os coeficientes de atividade das espécies A e B na solução.

A razão  $a_B/a_A$  é uma medida da tendência, maior ou menor, do íon B em relação ao íon A de evitar a solução. Supondo-se uma solução em contato com um trocador, que não tenha preferência pelo íon B, quando  $a_B$  for maior do que  $a_A$ , o trocador iônico no equilíbrio conterá mais íons B do que íons A, já que B possui uma maior tendência em "evitar" a solução.

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

$$K_A^B = \frac{\bar{X}_B [A] f_B \gamma_A}{\bar{X}_A [B] f_A \gamma_B} \quad \text{equação 1.4.}$$

onde  $f_A$  e  $f_B$  são os coeficientes de atividade das espécies A e B no

trocador.

Quando o trocador iônico está inteiramente sob a forma A,  $f_A$  é igual à unidade e quando o trocador está inteiramente sob a forma B,  $f_B$  é igual à unidade. Com estas convenções foi possível mostrar que a aplicação da equação de Gibbs-Duhem leva ao resultado<sup>(19)</sup>:

$$\ln K_A^B = \int_0^1 \ln k d\bar{X}_B \quad \text{equação 1.5.}$$

$$\ln f_B = -(1-\bar{X}_B) \ln k + \int_{\bar{X}_B}^1 \ln k d\bar{X}_B \quad \text{equação 1.6.}$$

$$\ln f_A = \bar{X}_B \ln k - \int_0^{\bar{X}_B} \ln k d\bar{X}_B \quad \text{equação 1.7.}$$

É interessante notar nas equações 1.5., 1.6. e 1.7. que se o  $\ln k$  expressa as interações dentro do trocador, as grandezas  $K_A^B$ ,  $f_A$  e  $f_B$  também as expressam. Assim, apesar da equação 1.4. ser aparentemente simétrica às duas fases, a quantidade que  $K_A^B$  define é uma função somente de interações em uma das fases.

A equação 1.5. demonstra que  $\ln K_A^B$  é uma espécie de média dos valores de  $\ln k$  sobre toda composição iônica no trocador. Boa aproximação se obtém, para a estimativa do valor de  $K_A^B$ , plotando-se um gráfico do  $\log k$  em função de  $\bar{X}_B$  e determinando-se o valor de  $K_A^B$ , interpolando-se ou extrapolando-se em  $\bar{X}_B = 0,5$ . Ou seja:

$$K_A^B = [k]_{\bar{X}_B=0,5} \quad \text{equação 1.8.}$$

Quando o  $\log k$  é uma função linear de  $\bar{X}_B$  este resultado é preciso, entretanto, mesmo quando  $\log k$  não é uma função linear de  $\bar{X}_B$  este procedimento é válido e o valor obtido não difere muito do valor real de  $K_A^B$ .

A seletividade de um trocador iônico surge, aparentemente, das diferenças nos volumes parciais dos contra-íons dentro do trocador, supondo-se que os íons no trocador encontram-se hidratados (20).

Para um dado trocador, com composição constante, o coeficiente de seletividade dependerá da identidade do cátion ou ânion comuns na solução. A seletividade de trocadores iônicos orgânicos sintéticos é determinada pela natureza dos grupos iônicos fixos, pela capacidade de troca, pelo entrecruzamento e pela composição iônica do copolímero. Além disso, a termodinâmica requer que a seletividade iônica varie com a força iônica da solução, se a inchação do trocador variar com a força iônica e sua composição (21).

Vários modelos para a troca iônica têm sido propostos. A idéia da formação de pares iônicos, como causadores da especificidade do trocador, tem sido considerada, por observações empíricas da afinidade de resinas catiônicas por um íon, onde esta afinidade aparentemente aumenta com o aumento da carga e o decréscimo do raio hidratado (22). Assumindo-se que a formação do par iônico ocorra, comprova-se o modelo criado a partir dos dados da dependência do volume da resina em relação à natureza do ânion presente (23).

Interações deste tipo podem explicar em parte a seletividade em um trocador, principalmente em um trocador catiônico, mas o

par iônico, pelo menos como é considerado, não pode ser o fator principal para a seletividade aniônica. Primeiramente, fortes interações íon-íon entre os íons haletos e grandes cátions fixos não são esperadas em solução. Segundo, se o par iônico for o principal fator para a seletividade do trocador, íons altamente carregados seriam preferidos, o que não acontece em trocadores aniônicos. E, por último, um simples modelo eletrostático não explica a grande preferência dos trocadores aniônicos por certos ânions, que devido ao seu tamanho apresentariam interações eletrostáticas mais fracas<sup>(2)</sup>.

A seletividade de trocadores aniônicos, que possuem sais de amônio quaternários fixos, não é governada por interações diretas entre grupos fixos e contra-íons, mas por outras interações.

#### a. Interações Água-Água

Parte da complexidade e diversidade do comportamento da troca iônica, em solução aquosa, se deve à natureza da água. As moléculas de água formam, à temperatura ambiente, um arranjo estrutural ligadas por pontes de hidrogênio. Esse arranjo estrutural tende a rejeitar espécies estranhas, a menos que estas sejam capazes de interagir com as moléculas de água mais fortemente do que a própria interação água-água. Por exemplo, íons pequenos podem facilmente rearranjar a estrutura da água, reorientando as moléculas de água em volta de si, em uma esfera de hidratação primária, e esta muito mais facilmente interage com as moléculas de água em uma ca-

mada secundária. Entretanto, espécies iônicas grandes não reorientam as moléculas de água, além de perturbarem seu arranjo estrutural. Assim, a pouca solubilidade de muitas substâncias em água não é devida a fracas interações água-íon, mas a um efeito entrópico conjuntamente com essa contração da estrutura da água<sup>(24)</sup>. Portanto, tais espécies podem mais facilmente passar para o trocador iônico, restabelecendo o arranjo estrutural da água.

#### b. Interações Água-Íon

Os íons, por sua carga, tendem a atrair e orientar as moléculas de água ao seu redor. O grau em que isso ocorre depende do tamanho, carga e estrutura eletrônica dos íons. A hidratação iônica, vista como uma carga dispersa sobre um grande volume, é o abaixamento da energia livre eletrostática do íon.

O aumento da hidratação contribui para o decréscimo da associação de um ânion e sua mobilidade também é reduzida, devido ao seu aumento de tamanho. A carga iônica tem um pequeno efeito sobre a auto-difusão dos ânions em um trocador, o que não ocorre para o caso de cátions<sup>(25)</sup>.

Um íon pequeno, altamente carregado, tem preferência pela solução aquosa, pois sua transferência ao trocador requer uma grande perda de sua energia de hidratação. Entretanto, um íon grande, fracamente carregado, com menor grau de hidratação, prefere o trocador iônico pois sua perda de energia de hidratação é menor<sup>(2)</sup>.

### c. Interações Íon-Íon

Além de interações íon-água, um íon pode diminuir sua energia livre eletrostática pela atração de íons com cargas opostas, reduzindo ou neutralizando sua carga, ou ainda produzindo um complexo com carga oposta, por uma ligação química. Pode-se considerar que, quando íons de cargas opostas aproximam-se um do outro, estes mantêm-se juntos por um breve período, sob a influência de suas atrações coulombianas.

Existem vários tipos de interações entre os íons, como, por exemplo, interações íon-dipolo, dipolo-dipolo e multipolo induzido (forças de polarização e dispersão), mas, embora sejam importantes nas interações moleculares, são menos importantes do que a interação direta entre os íons. Considerando que um cátion polariza a molécua de água, então o hidrogênio da molécula de água torna-se mais positivo, ficando assim mais apto à ligação via ponte de hidrogênio e, ainda que momentaneamente, a um ânion. Este é um sutil complexo cátion-ânion e resulta, como na direta interação cátion-ânion, na estabilização dos íons na fase onde esse comportamento ocorra mais rapidamente.

Considera-se, a partir do exposto, a seletividade como uma competição entre os co-íons na solução, os grupos fixos no trocador e as moléculas de água em cada fase solvatando os íons trocáveis<sup>(18)</sup>.

Se entre dois íons A e B, o íon A é mais fortemente hidra-

tado do que o íon B, os íons A se distribuirão principalmente na solução diluída e os íons B no trocador, não necessariamente porque este possua alguma afinidade especial por esta fase, mas devido aos íons A sofrerem mais fortemente o efeito da hidratação.

### 1.1.2. Troca Aniônica

Existe um comportamento oposto ao da troca catiônica, no sistema de troca aniônica em trocadores fortemente básicos, onde os ânions com menor valência apresentam uma maior seletividade considerando-se o mesmo contra-íon<sup>(26)</sup>.

Aveston e colaboradores<sup>(27)</sup> sugeriram que, o descrêscimo na interação de ânions multivalentes pode ser explicado, se a posição de equilíbrio do íon multivalente no trocador está no "centro de gravidade" do grupo catiônico fixo, com o qual o íon está associado. Isto acarreta uma distância média entre os sítios do trocador e o ânion multivalente, que é maior do que para ânions monovalentes, sendo esta distância média a provável causa da redução das interações encontradas para aqueles ânions.

Uma conjectura para explicar o comportamento incomum dos ânions é que a seletividade depende da polarizabilidade do ânion, ou seja, quanto maior a polarizabilidade maior a seletividade<sup>(27)</sup>.

Mas este conceito falha quando se tenta explicar o comportamento dos oxiânions como:  $\text{ClO}_3^- > \text{BrO}_3^- > \text{IO}_3^-$ ;  $\text{MnO}_4^- > \text{TeO}_4^- > \text{ReO}_4^-$  e  $\text{SO}_3^{2-} > \text{SeO}_3^{2-} > \text{TeO}_3^{2-}$  (28).

Outra proposta é que a seletividade aniônica é devida à formação do par iônico em "cluster", próximos aos sítios vizinhos já pareados. Esta proposta tem sido descartada pelo fato de que os coeficientes de seletividade para o  $\text{ClO}_4^-|\text{I}^-$ ,  $\text{ReO}_4^-|\text{Cl}^-$  e  $\text{SCN}^-|\text{Cl}^-$  não aumentam com o aumento da fração molar do íon em interesse no trocador<sup>(28)</sup>.

A interação específica entre ânions e os grupos catiônicos fixos, no trocador aniônico, é influenciada pela interação entre o ânion e as moléculas de solvente. As diferenças nas interações de ânions e cátions parece dar uma base para entender-se a ausência relativa de uma dependência da carga nos trocadores aniônicos<sup>(25)</sup>.

A seletividade aniônica é melhor explicada considerando-se os efeitos da estrutura da água sobre as interações íon-água, íon-contra-íon e contra-íon-suporte.

Para ânions de estruturas e tamanhos similares, o grau de hidrólise do ânion ou a força de seu ácido conjugado, é uma indicação da força de interação entre o íon e a água. O ânion que possui uma maior afinidade pelo próton da molécula de água terá uma maior afinidade pela solução. Mas uma explicação baseada somente na polarizabilidade aniônica falha no caso do  $\text{ClO}_4^-|\text{I}^-$ <sup>(2,28)</sup>.

Em um trocador fortemente básico, se o cátion fixo é um íon quaternário de amônio, ele é grande e não hidratado. A estrutura residual da água, tentando minimizar o efeito do volume ocupado por espécies hidrofóbicas, força os contra-íons aniônicos grandes ao contato com os íons fixos. Isto tem sido indicado como a origem do grau de seletividade encontrado para os ânions monovalentes

grandes, isto é,  $\text{AuCl}_4^-$ ,  $\text{AuBr}_4^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{MnO}_4^-$ , etc. (29).

Íons grandes como  $\text{AuCl}_4^-$ ,  $\text{FeCl}_4^-$ ,  $\text{ReO}_4^-$ , etc., baixamente carregados, não coordenam as moléculas de água vizinhas dentro de uma esfera de hidratação primária e são comprimidos pela estrutura da água, onde as moléculas de água estão ligadas entre si por pontes de hidrogênio, forçando-os para a fase menos estruturada. Se o grupo na resina também é grande, baixamente carregado e relativamente hidrofóbico, a estrutura residual da água, nesta fase, atrai dois íons associados como par iônico forçado pela estrutura da água (30).

Em soluções diluídas as interações entre os íons e a água e entre os ânions e os íons fixos na resina são dominantes, mas em soluções concentradas as interações ânion-cátion têm maior importância. Em soluções concentradas o efeito do ânion solvatado é importante e o decréscimo de água em tais soluções torna as interações dos cátions e da resina aniônica com o ânion hidratado mais importantes. Em soluções concentradas as interações cátion-ânion são mais importantes do que a solvatação aniônica (30).

As diferenças nas interações água-íon e água-água entre o trocador e a solução são as principais causas para a seletividade aniônica, com resinas sintéticas, do que alguma interação específica íon fixo-contra-íon, como postulado no modelo do par iônico ou somente baseado na polarizabilidade aniônica.

### 1.1.3. Sistemas Multicomponentes

Embora a aplicação prática da troca iônica comumente envolva a troca simultânea de mais do que dois contra-íons, muitos poucos trabalhos têm sido desenvolvidos sobre sistema multicomponentes.

A seletividade é um fator que afeta a velocidade de troca dos íons, porque pelo menos duas espécies estão sempre presentes na superfície da partícula em concentração infinita<sup>(18)</sup>.

Cálculos para sistemas ternários têm sido feitos com drásticas aproximações, simplificando as equações pela postulação de leis de velocidade de reação de segunda ordem simultâneas, uma para cada par de contra-íons trocados. Contudo, o conceito geral de sobreposição de trocas binárias sobre uma outra tem estado razoavelmente de acordo com os resultados experimentais.

Sob certas condições a concentração de um contra-íon em ambas as fases pode exceder seu valor eventual de equilíbrio. Isto ocorre se o respectivo contra-íon possui maior mobilidade do que um competidor originário da mesma fase. Observando-se a figura 1.2., tem-se um trocador iônico na forma A que troca íons com uma solução contendo os contra-íons B e C, dos quais B possui uma mobilidade bem maior.

No estágio inicial de troca, os íons A e B serão trocados enquanto o íon C, devido à sua baixa mobilidade, começará a penetrar no trocador lentamente. Posteriormente o íon C trocará embora vagarosamente e em parte deslocará íons B adsorvidos anteriormente.

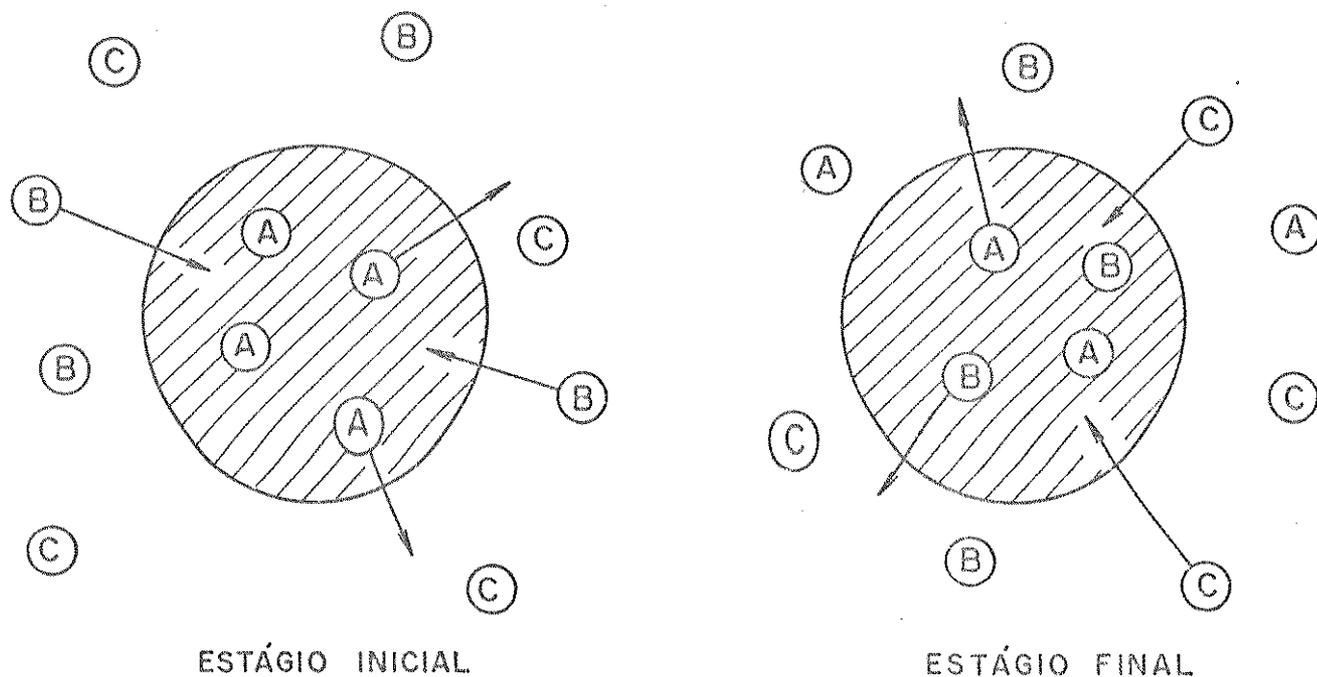


Figura 1.2. Representação esquemática para a troca ternária do contra-íon A para B e C

## 1.2. Sílica Gel

### 1.2.1. Considerações e Características

A sílica gel pode ser considerada como um polímero amorfo de condensação do ácido silícico. A situação de um sólido amorfo é semelhante a um cristal, desde que aquele contenha pequenas regiões quase-cristalinas, devido ao seu arranjo geométrico. No caso da sílica gel a hibridização do silício em  $sp^3$  forma uma rede tridimensional de tetraedros- $SiO_4$ , embora parcial no arranjo geométrico<sup>(31)</sup>.

De acordo com as condições usadas na preparação, resultam sílicas géis de características diferentes. Convencionalmente, a sílica gel é preparada pela adição de ácido sulfúrico a uma solução de silicato de sódio. A acidificação da solução de silicato de sódio converte os íons silicatos em moléculas de ácido silícico, as quais imediatamente começam a polimerizar-se, formando os ácidos dissilícico, trissilícico e assim por diante, por condensação. Resulta, então, uma solução coloidal de partículas esféricas de ácido polissilícico com um diâmetro de aproximadamente 10 nm<sup>(32,37)</sup>. A figura 1.3. representa esquematicamente a formação da sílica gel.

Quando a polimerização se completa, as partículas se agrupam, logo após a água-mãe separar-se, formando um hidrogel que se contrai gerando um gel consistente que é, então, lavado e purificado. Durante um aquecimento a 120°C uma condensação adicional ocorre entre as partículas, até que a força mecânica de aglomeração das partículas torne-se forte o suficiente para resistir a uma contração suplementar. O produto final é poroso e resistente, denominado xerogel<sup>(33)</sup>.

O pH da reação, ou seja, o pH do meio reacional, e o posterior tratamento do hidrogel são alguns fatores que afetam as propriedades da sílica gel<sup>(34)</sup>. A figura 1.4. esquematiza a formação de sílica gel com grandes e pequenos poros. Os parâmetros da estrutura do poro são assim determinados pelas dimensões das partículas de ácido polissilícico e sua densidade de empacotamento, e esses valores são obtidos pelo controle da formação do gel<sup>(35,36)</sup>.

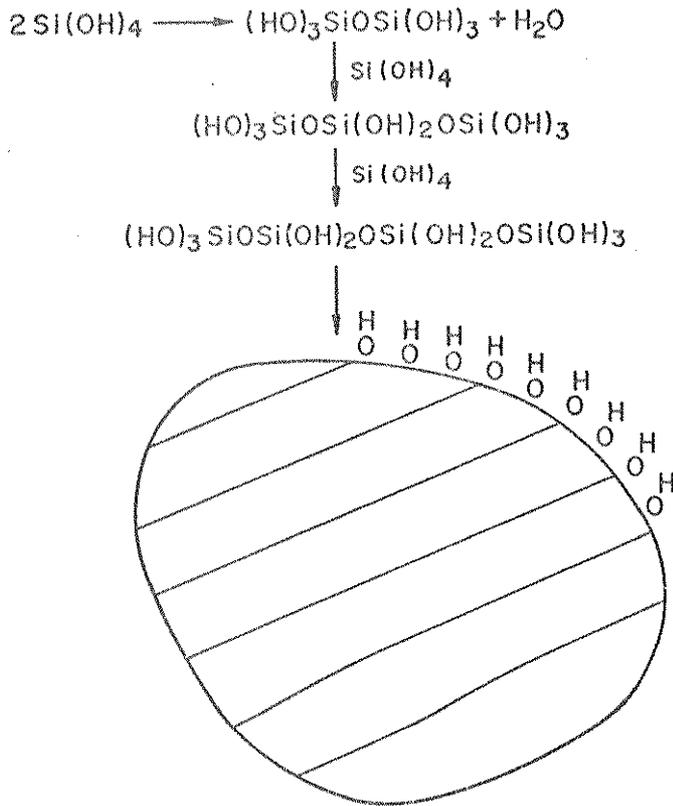


Figura 1.3. Esquema de formação da sílica gel.

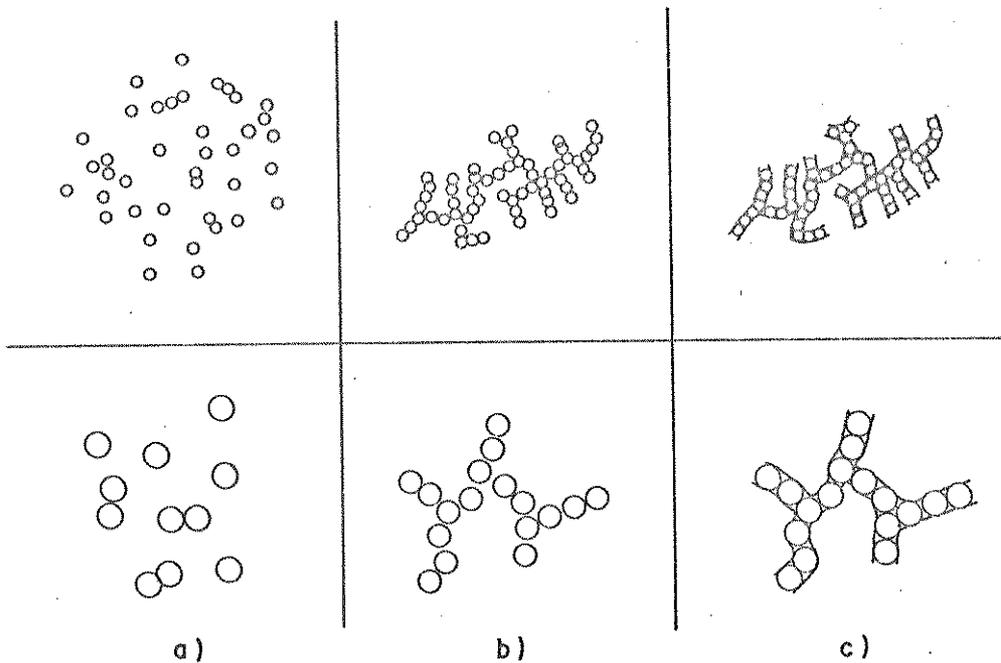


Figura 1.4. Esquema da formação de grandes e pequenos poros. a) solução coloidal de partículas de ácido polissilícico; b) ácido polissilícico gel em solução aquosa; c) xerogel; acima: muitos poros pequenos e grande área superficial; abaixo: poucos poros grandes e pequena área superficial.

### 1.2.2. Propriedades da Sílica Gel

A sílica gel é geralmente obtida em forma de um material duro de partículas de formas irregulares, tendo diâmetros de 100 a 100.000 nm, que podem ser separadas granulometricamente. Uma vez preparada, a sílica gel não pode sofrer inchaço e re-peptizar quando colocada em água, isto é, o processo é irreversível<sup>(33,37)</sup>.

Os tipos de sílica gel comerciais, relativamente puros, contêm sódio, cálcio, ferro(II), titânio(IV) e alumínio(III) como impurezas em níveis de 0,01 a 0,05% cada uma<sup>(32)</sup>.

A estrutura e as propriedades da sílica e silicatos, nos estados cristalino e vítreo, têm sido correlacionadas. Em todos os casos foi encontrado que:

- a. o átomo de silício encontra-se coordenado tetraédricamente com quatro átomos de oxigênio.
- b. cada ligação Si-O constitui uma ligação com valência completa, então o átomo de oxigênio ligado a dois átomos de silício tem sua valência satisfeita.
- c. entre dois átomos de silício não pode haver mais do que um átomo de oxigênio.
- d. nos silicatos a ligação silício-oxigênio é mais forte do que na estrutura da sílica.

Nas várias formas cristalinas de sílica, os tetraedros estão ligados para formar uma rede tridimensional orientada, enquanto que na sílica sob a forma vítrea os tetraedros estão ligados entre si para formar uma rede tridimensional ao acaso<sup>(37)</sup>.

As propriedades superficiais da sílica gel, como tamanho das partículas, diâmetro médio dos poros, volume específico dos poros e área superficial específica, têm grande importância na utilização desse material.

A área superficial específica da sílica gel tem sido determinada tanto pelo cálculo do tamanho da partícula, observado por micrografia eletrônica, como por técnica de adsorção envolvendo nitrogênio ou vermelho de metila. Um dos métodos mais importantes e utilizado para a determinação da área superficial específica é o método de Brunauer, Emmett e Teller<sup>(38)</sup>, que se baseia na determinação do volume do nitrogênio adsorvido a diversas pressões na temperatura do nitrogênio líquido, empregando uma equação que permite determinar o volume de nitrogênio necessário para formar uma camada monomolecular sobre o material adsorvido. Especificamente para o caso da sílica gel, Sears<sup>(39)</sup>, desenvolveu uma técnica para a determinação da área superficial específica, pela titulação da sílica gel com hidróxido de sódio. Em todos os casos em que foram testados, os resultados obtidos são concordantes com os resultados obtidos no BET.

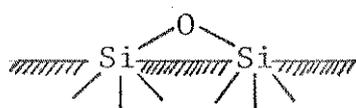
A determinação do volume do poro pode ser levada a efeito por diversos métodos, como o emprego de um líquido inerte, o método mercúrio-hélio e a condensação do nitrogênio líquido. No primeiro método o volume do poro é determinado pela relação entre o aumento de peso e a densidade do líquido empregado, no segundo obtém-se o volume do poro pela diferença entre o volume ocupado pelo hélio, espaço total, e o volume de mercúrio, que não enche os poros

do material. O terceiro método não é muito preciso para materiais com poros grandes<sup>(40)</sup>.

O método para a determinação do diâmetro médio dos poros é a condensação capilar, onde geralmente emprega-se um líquido que não molhe o adsorvente que, sob pressão, é forçado dentro dos capilares<sup>(33,40)</sup>.

A ligação Si-O é parcialmente iônica, e o ângulo da ligação entre o átomo de oxigênio e silício na ligação siloxano (Si-O-Si) é aproximadamente  $140^{\circ}$ <sup>(41)</sup>. Há indicações de que o par de elétrons do oxigênio que não é usado na ligação  $\sigma$  está também envolvido numa ligação (ligação  $d\pi-p\pi$ )<sup>(31)</sup>.

Sob condições normais são encontrados dois tipos de grupos terminais na superfície da sílica gel, grupos siloxano(I) e grupos silanóis(II).



(I)



(II)

Os grupos hidroxilas que recobrem a superfície da sílica gel têm importantes funções nos processos de adsorção. Desde que os átomos de silício sobre a superfície da sílica gel por definição não estão exatamente em um arranjo geométrico regular, os grupos hidroxilas (grupos silanóis) não estão equidistantes (figura 1.5.)<sup>(35)</sup>. Os grupos silanóis diferenciam-se dos grupos siloxano pelo seu caráter fracamente ácido.

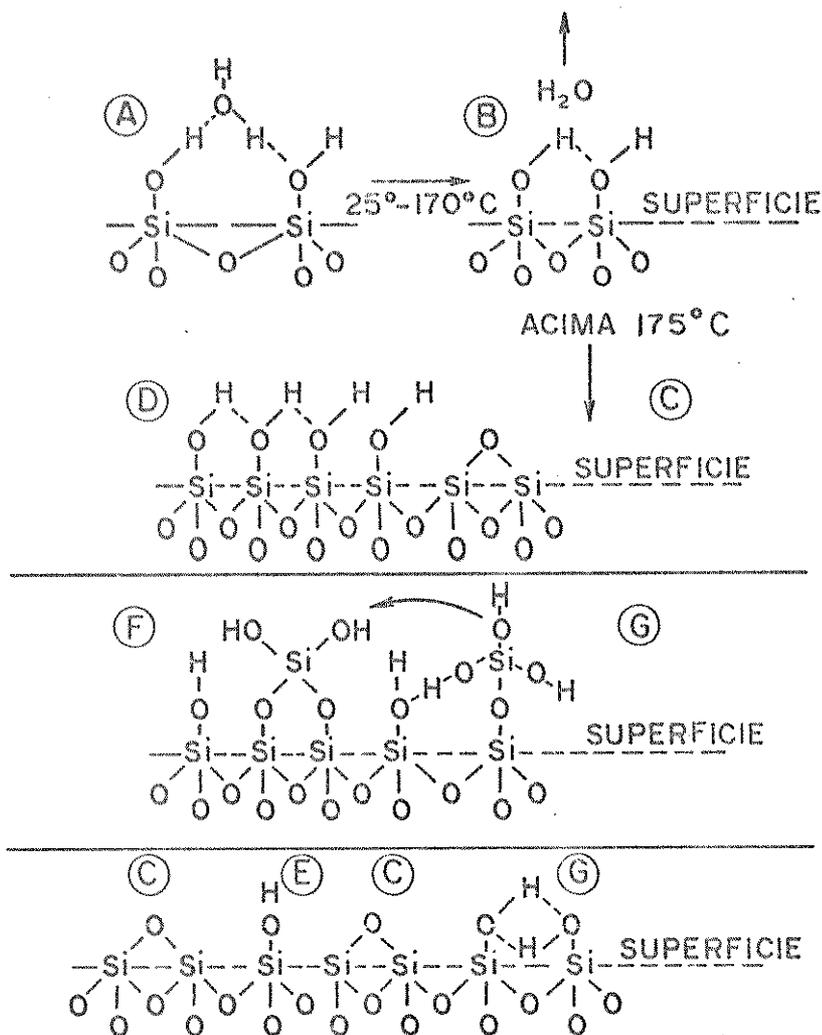


Figura 1.5. Tipos de grupos hidroxilas na superfície da sílica amorfa. A - grupos vicinais hidratados; B - grupo vicinal anidro; C - siloxano; D - superfície hidroxilada; E - isolado; F - geminal, G - vicinal ligado por pontes de hidrogênio.

O grupo silanol é um ácido fraco com  $\text{pK}_a$  em torno de 9,0 e forma fortes interações via ponte de hidrogênio com a água, álcoois, éteres, com fracas interações com olefinas e benzeno. Cadogan e

Sawyer<sup>(42)</sup>, têm defendido a idéia de que os grupos hidroxilas na superfície da sílica não são os centros de adsorção. Com base em que o silício forma complexos penta e hexa-coordenados, esses autores têm postulado que a água se coordena principalmente ao átomo de silício.

A figura 1.6. ilustra esta hipótese de adsorção de água molecular(B), resultando num dipolo na molécula de água e enfraquecendo a ligação -O-H que atua na superfície como centro protônico.

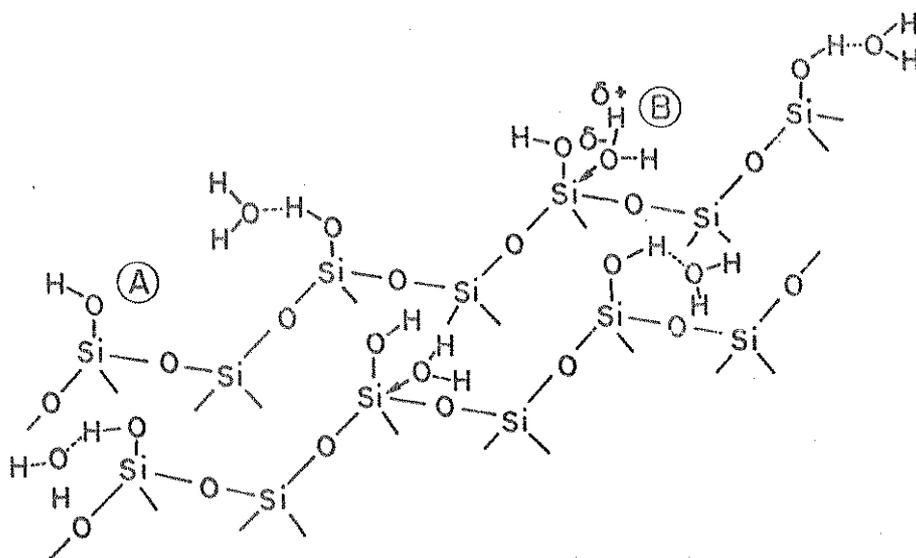


Figura 1.6. Superfície hidratada da sílica gel.

O tamanho do dipolo gerado na ligação -O-H depende de como o par de elétrons não compartilhado do oxigênio da água está preso ao orbital d vazio do átomo de silício. Assim a desidratação e a modificação química da superfície devem mudar a insaturação dos átomos superficiais e conseqüentemente sua força ácida. Utilizando estes argumentos, dados de infra-vermelho e dados de adsorção, os

autores concluem que a superfície da sílica gel está coberta inicialmente por considerável quantidade de moléculas de água ligadas a átomos de silício superficiais(B), a grupos hidroxilas superficiais e com alguns grupos hidroxilas livres(A) estando também presentes.

As interações de moléculas de água com a superfície da sílica gel têm gerado grande polêmica e diferentes pontos de vista têm sido discutidos<sup>(35)</sup>. De acordo com Anderson e colaboradores<sup>(43)</sup> a superfície hidroxilada, com água adsorvida, possui dois tipos de água adsorvida e dois tipos de grupos silanóis. Assim, uma molécula monomérica de água pode estar ligada a um único grupo  $-SiOH$ , ou um "cluster" de moléculas de água podem formar uma rede ligada por pontes de hidrogênio (figura 1.7.). Podem existir grupos silanóis não ligados e grupos silanóis ligados a moléculas de água.

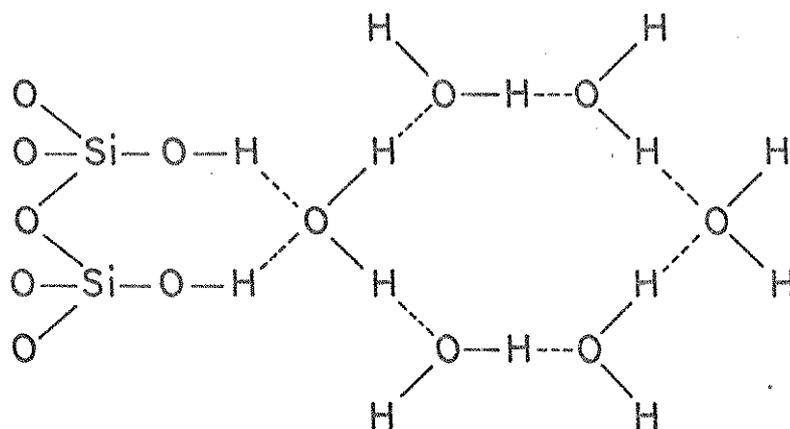


Figura 1.7. Água adsorvida em forma de "cluster".

A presença de moléculas de água na superfície pode dificultar a adsorção de agentes químicos sobre a superfície. Para uma superfície ativa à adsorção, devem ser levadas em conta as seguintes condições<sup>(44)</sup>:

1. a superfície deve conter o número máximo, por unidade de área, de grupos hidroxilas, isto é, uma superfície completamente hidroxilada.
2. a água fisiossorvida deve ser quantitativamente removida.

Vários pesquisadores<sup>(31,33-35,42,44)</sup> propõem que a ativação da superfície com o tratamento térmico à 150°C é suficiente para a retirada das moléculas de água fisiossorvida, sem danificação da estrutura; esse tratamento pode ser levado até 300°C.

A remoção das moléculas de água da superfície, com o tratamento térmico, gera o aparecimento de uma maior quantidade de sítios(C) como demonstrado pela figura 1.8. Com o aumento da temperatura, principalmente acima de 800°C, os grupos silanóis da superfí

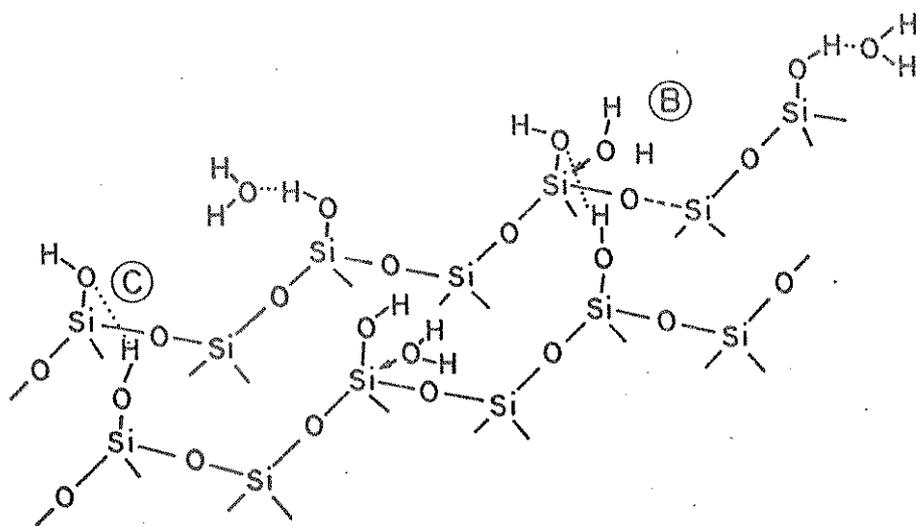


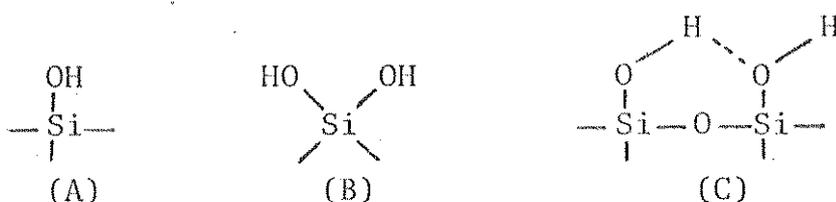
Figura 1.8. Superfície da sílica gel após ativação a 200°C.

cie condensam-se formando os grupos siloxano, inertes a certos agentes químicos e de reidroxilação muito lenta, chegando a levar meses em suspensão aquosa para se verificar a regeneração. Os dados de RMN  $\text{Si}^{29}$  confirmam que entre 600-1100°C ainda permanece uma certa densidade de grupos hidroxilas na superfície, sendo que a 1000°C, 90% dos grupos hidroxilas da superfície são removidos<sup>(45)</sup>.

Os diferentes tipos de grupos hidroxilas existentes na superfície da sílica gel são identificados através da espectroscopia infra-vermelho<sup>(35,42,46)</sup>, análise termogravimétrica<sup>(34)</sup>, RMN<sup>(45,47)</sup>, dentre outras técnicas.

Através desses estudos, vários pesquisadores avaliaram a concentração dos grupos -OH na superfície da sílica gel. O teor máximo dos grupos silanóis sobre a superfície, a temperatura de ativação de 150°C, é de 4,5 a 8,0 grupos  $-\text{SiOH} \cdot \text{nm}^{-2}$ , o que corresponde a 8,0 a 13,0  $\mu\text{moles} \cdot \text{m}^{-2}$ <sup>(32,44,48)</sup>, ou ainda, 8,0 a 9,0  $\mu\text{moles} \cdot \text{m}^{-2}$ <sup>(33,46)</sup> a 200°C, sendo que a quantidade de grupos silanóis na superfície é uma função da temperatura. A atribuição desses valores, para a concentração dos grupos silanóis sobre a superfície, é discutido na literatura em termos dos métodos empregados para a avaliação destes valores<sup>(48)</sup>.

Dentre os modelos propostos para a superfície, tem-se que a superfície da sílica contém principalmente grupos hidroxilas pareados (geminal e vicinal), junto com grupos hidroxilas isolados livres(A), e a concentração de cada espécie pode ser calculada como função da concentração total<sup>(49)</sup>.



Para uma concentração total de grupos  $\text{-OH}$  sobre a superfície de  $8,0 \mu\text{moles.m}^{-2}$ , cerca de  $4,3 \mu\text{moles.m}^{-2}$  é a concentração dos grupos hidroxilas livres (A), e  $3,7 \mu\text{moles.m}^{-2}$  a concentração dos grupos hidroxilas pareados (B e C)<sup>(33)</sup>. Outros trabalhos relatam uma concentração de  $2,5 \mu\text{moles.m}^{-2}$  de grupos  $\text{-OH}$  livres e  $5,2 \mu\text{moles.m}^{-2}$  de grupos hidroxilas ligados ou pareados para uma concentração total de  $7,7 \mu\text{moles.m}^{-2}$ <sup>(50)</sup>.

Através do estudo de espectroscopia infra-vermelho da sílica gel, muitos tipos de grupos hidroxilas podem ser identificados. Vários pesquisadores concordam que na região de  $3743\text{-}3750 \text{ cm}^{-1}$  localizam-se as bandas de estiramento dos grupos hidroxilas isolados, na região de  $3600\text{-}3680 \text{ cm}^{-1}$  as bandas de estiramento dos grupos hidroxilas fracamente ligados por pontes de hidrogênio e à  $3400\text{-}3500 \text{ cm}^{-1}$  bandas de grupos hidroxilas fortemente ligados via pontes de hidrogênio ou água adsorvida. Peri<sup>(51)</sup> concluiu que na região de  $3400\text{-}3500 \text{ cm}^{-1}$  as bandas de estiramento são devidas à água adsorvida, que geralmente está associada com a banda próxima à  $1630 \text{ cm}^{-1}$  (que presume-se ser causada pela deformação das moléculas de água). Outros autores atribuem a banda em  $3500 \text{ cm}^{-1}$  a grupos hidroxilas geminais<sup>(31,33,42)</sup>.

### 1.2.3. Modificação da Superfície da Sílica Gel

A modificação da superfície de materiais adsorventes porosos se apresenta de importância cada vez maior e tem sido extensivamente utilizada por inúmeros pesquisadores. Sua aplicação está voltada principalmente para a fase estacionária em cromatografia (52-55), imobilização de enzimas<sup>(56)</sup>, modificação da superfície de eletrodos<sup>(57)</sup>, suporte para compostos de coordenação e catalisadores<sup>(58-63,64-67)</sup>, preconcentração de íons metálicos<sup>(68,69)</sup>, dentre outras.

O adsorvente inorgânico mais usado como suporte é a sílica gel. Devido à reatividade dos grupos silanóis superficiais, este material torna-se vantajoso para a preparação de fases quimicamente ligadas através de grupos organofuncionais ligados à superfície. A estrutura do componente orgânico quimicamente ligado pode ser monomérica ou polimérica.

A estrutura polimérica é caracterizada pela formação de polímeros orgânicos (silicones) quimicamente ligados à superfície. O polímero orgânico é dissolvido em solvente apropriado e o suporte é revestido com esta solução, com posterior evaporação do solvente. Tal tipo de modificação de superfície é preparada pela hidrólise e subsequente polimerização de organoclorossilanos, sobre a superfície da sílica gel. A vantagem desta estrutura é que os grupos silanóis ativos que não reagiram estão protegidos pela densa camada orgânica<sup>(44,54)</sup>.

Na estrutura monomérica, as moléculas orgânicas formam uma camada monomolecular ligadas à superfície do suporte inorgânico, por uma ligação iônica ou covalente. Dependendo do tipo de ligação

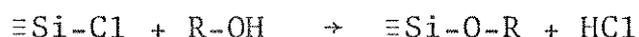
entre a sílica gel e as moléculas orgânicas estas podem ser ordenadas em três tipos de moléculas orgânicas ancoradas: a)  $\equiv\text{Si-O-C}\equiv$ ; b)  $\equiv\text{Si-NH-C}\equiv$ ; c)  $\equiv\text{Si-C}\equiv$ , a estabilidade térmica, assim como a estabilidade em relação à hidrólise, aumenta de a para c (52,54). No entanto, a dificuldade de preparação aumenta na mesma ordem.

a) Ligação do tipo  $\equiv\text{Si-O-C}\equiv$

Os grupos silanóis fracamente ácidos sobre a superfície podem ser esterificados com álcoois a temperaturas elevadas (32,52). Este tipo de produto tem a desvantagem de sofrer hidrólise.

A cadeia carbônica regula a formação da camada monomolecular por sua estereoquímica. Uma cadeia linear recobrirá uma menor área da superfície do que uma cadeia ramificada. Assim, ocorrerá um menor impedimento estérico entre as cadeias vizinhas e um número maior de grupos silanóis reagirá (35).

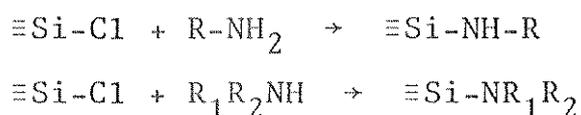
Uma maneira de se obter este tipo de ligação na superfície é feita clorando-se primeiramente a superfície da sílica gel, com posterior reação com o álcool. Wartmann e Duel (70) cloraram inicialmente a superfície da sílica com cloreto de tionila:



Além do cloreto de tionila, o deslocamento dos grupos silanóis pode ser feito com  $\text{SiCl}_4$  (52),  $\text{TiCl}_4$  (33) ou mesmo com  $\text{CCl}_4$  à temperatura de  $400^\circ\text{C}$  (49). A cloro-sílica gel é muito reativa, da mesma maneira que os clorossilanos em geral.

b) Ligação do tipo  $\equiv\text{Si-NH-C}\equiv$ 

Este tipo de ligação é resistente à hidrólise, pelo menos na faixa de pH entre 4,0 e 8,0. Pode ser obtida reagindo-se a sílica clorada com aminas primárias ou secundárias<sup>(53)</sup>:



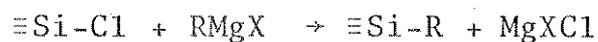
Os grupos R podem possuir em sua cadeia carbônica outros grupamentos funcionais como -COOH, aromáticos e outros.

c) Ligação do tipo  $\equiv\text{Si-C}\equiv$ 

É bem conhecido que este tipo de ligação é estável à variação de temperatura e à hidrólise. Vários métodos são citados na literatura para obtenção deste tipo de ligação:

1. Tratamento da superfície clorada com um reagente de Grignard<sup>(71)</sup>

A sílica clorada, como demonstrado anteriormente, pode ser usada para o tratamento com o reagente de Grignard, onde o grupo R se liga à superfície:

2. Substituindo-se o reagente de Grignard por compostos organo-lítio<sup>(33)</sup>

Semelhante efeito se consegue substituindo-se o reagente de Grignard por compostos organo-lítio, com a produção da ligação Si-C e eliminação do cloreto de lítio.



### 3. Reação da sílica clorada com sódio metálico e haletos orgânicos (Reação de Wurtz)<sup>(52)</sup>

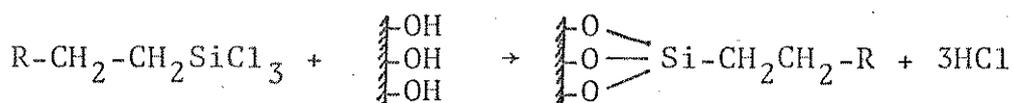
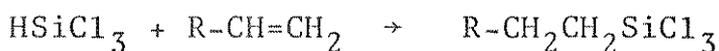
Consiste na reação da sílica clorada com o haleto orgânico e o sódio metálico. Locke e colaboradores<sup>(52)</sup> fizeram este tipo de reação com o brometo de butila e o produto foi investigado como material para cromatografia.



Entretanto, seu rendimento não é semelhante às reações acima descritas.

### 4. Reação com organoclorossilanos e organoalcoxissilanos

Como vimos, diferentes tipos de tratamento podem ser empregados para a introdução de um grupo organofuncional na superfície da sílica gel, devido à reatividade dos grupos silanóis presentes na superfície. Considerando-se que o triclorossilano adiciona-se à dupla ligação das olefinas, chega-se a outra maneira de se obter o átomo de carbono ligado diretamente à superfície da sílica<sup>(72)</sup>:



Trabalhos deste tipo são investigados por alguns autores (44,63 e 73).

A figura 1.9. apresenta um esquema que resume os diferentes tipos de reações envolvendo moléculas de mono-, di- e tricloro- ou alcoxissilanos com a superfície da sílica gel.

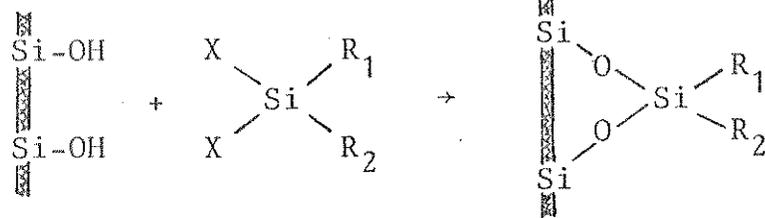
a) Monofuncional



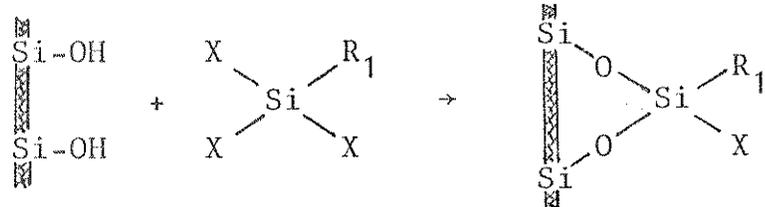
X = Cl ou CH<sub>3</sub>O

R<sub>1</sub> = grupo orgânico

b) Bifuncional



c) Trifuncional



d) Polimerização

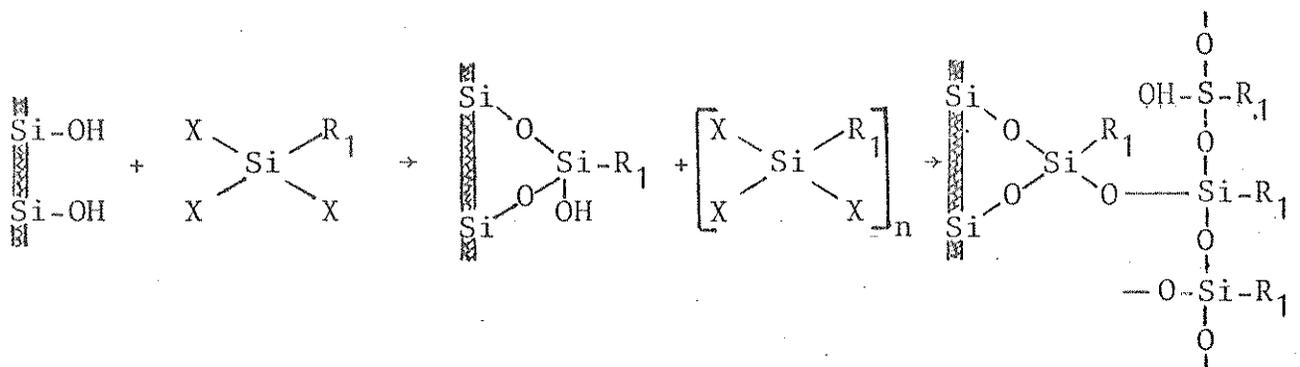


Figura 1.9. Reações de cloro- ou alcoxissilanos com sílica gel.

Pela estequiometria da modificação de superfície, por razões estéricas, espera-se que somente um ou dois grupos -Cl do organoclorossilano ou grupo -OR do organoalcoxissilano, possam reagir com os grupos silanóis da superfície. Enquanto que, os grupos que não reagiram, podem ser hidrolisados formando hidroxilas, que podem reagir para formar uma fase polimérica<sup>(32,44,54,73)</sup>.

Entretanto, alguns pesquisadores defendem a formação de fases quimicamente ligadas com três ligações entre o organocloro- ou organoalcoxissilano, quando este possui três grupos cloro- ou alcoxi-, resultando em um produto altamente resistente à hidrólise, o que não impede que também ocorram os tipos de ligação mencionados anteriormente<sup>(64,65,69,74-76)</sup>.

Existem dois métodos básicos para introduzir o grupo funcional desejado sobre a superfície<sup>(54)</sup>: se o derivado silano contém os grupos funcionais desejados e estes não são competitivos com o grupo cloro- ou alcoxi-, na reação de silanização, ou se o grupo funcional desejado é introduzido no grupo orgânico já ancorado.

A reação com a superfície pode causar três efeitos que podem alterar os parâmetros da estrutura do poro:

1. A reação leva a um aumento específico no peso, em relação ao material de partida. A área superficial específica e o volume específico do poro dos produtos modificados devem ser corrigidos por uma quantidade equivalente.
2. A modificação da superfície leva a uma mudança na polaridade da superfície.
3. A reação resulta na deposição de uma camada de certa espessura

sobre a superfície original<sup>(33)</sup>.

Teoricamente a ligação de uma camada, quimissorvida nos mesoporos da sílica gel, leva a uma diminuição do diâmetro do poro, por duas vezes a espessura da camada, resultando no decréscimo da área superficial específica e no volume do poro. Entretanto, a formação de estruturas poliméricas na superfície gera uma área superficial específica relativamente alta<sup>(44)</sup>.

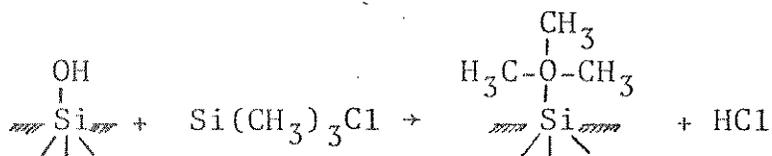
#### 1.2.4. Importância da Sílica Gel como Fase Estacionária para Uso em Cromatografia

Entre os diversos tipos de materiais inorgânicos, utilizados como fase estacionária em cromatografia, a sílica gel é a mais utilizada, devido particularmente à sua estabilidade. Somente em meio fortemente alcalino, pH=12 ou maior, torna-se instável e vagarosamente despolimeriza para formar moléculas de silicato de sódio<sup>(39)</sup>. Assim a estabilidade da fase estacionária quimicamente ligada é determinada principalmente pelo suporte, ou seja, sílica gel. Portanto, estas fases podem ser empregadas com soluções aquosas na faixa de pH de zero a 8,5.

As propriedades favoráveis do suporte, combinadas com uma grande variedade de possibilidades de síntese com agentes orgânicos, trazem inúmeras vantagens quanto ao emprego desses materiais como fase estacionária em cromatografia.

O deslocamento dos grupos hidroxilas e a introdução de grupos Si-arila, causa o desaparecimento do caráter hidrofílico da sí

lica gel. Os produtos resultantes são hidrofóbicos, não sendo muito umedecidos pela água e, ainda, outras reações são possíveis sobre o grupo arila na superfície<sup>(33)</sup>. A adsorção de água sobre a superfície da sílica é diminuída, cobrindo-se a superfície com grupos trimetilsilil:



Embora alguns grupos silanóis sobre a superfície ainda permaneçam inalterados, a superfície é protegida pelos grupos metilsilil pelo efeito "guarda-chuva"<sup>(31)</sup>.

As seguintes vantagens podem ser apontadas, empregando-se sílica gel como fase estacionária, comparadas às fases estacionárias convencionais<sup>(54)</sup>:

1. A pressão de vapor da fase quimicamente ligada é desprezível.
2. A transferência de massa sobre a fase quimicamente ligada é extremamente rápida, tanto quanto a espessura do filme for menor, ou seja, tanto quanto o tamanho da camada monomérica ligada sobre a superfície do suporte inorgânico for menor.
3. A seletividade da fase estacionária monomérica pode ser variada em uma ampla faixa, com os grupos funcionais orgânicos (i.é., -CN, -COOH, aldeído).
4. Muitos suportes apresentam fracas propriedades mecânicas, em consequência altas pressões não podem ser usadas.

A modificação de superfície da sílica gel pela introdução de grupos organofuncionais ligados covalentemente à superfície e

com átomos terminais ligados ionicamente, proporciona um sistema trocador iônico semelhante a resinas com matrizes poliméricas do tipo poliestireno. Entretanto, os sistemas trocadores de ânions não são bem estudados<sup>(77)</sup>. Íons quaternários de amônio, ligados covalentemente a resinas de poliestireno, têm sido usados comercialmente como resinas trocadoras aniônicas. Entretanto, estas resinas não têm sido utilizadas como catalisadores em processos industriais<sup>(74)</sup>. As vantagens da utilização da sílica gel, como suporte para catalisadores por transferência de fase, frente às resinas de poliestireno, é que a mesma possui maior resistência mecânica e não sofre efeitos como a inchaço.

## 2. OBJETIVOS

Ultimamente um grande número de pesquisadores tem manifestado interesse na investigação da imobilização de grupos organofuncionais sobre a superfície de sílica gel, principalmente por sua grande aplicação na separação de íons em solução, cromatografia, catálise, dentre muitas outras, como já mencionado anteriormente.

Vários trabalhos sobre troca iônica foram desenvolvidos com o intuito de aprimorar o processo de troca, bem como estudar o mecanismo que governa este processo. Entretanto, a grande maioria dos estudos realizados, nesta área, visam principalmente os sistemas trocadores de cátions devido, em parte, ao importante efeito destas espécies em solução. Contudo pouco se conhece a cerca dos fatores que governam o processo de troca aniônica, utilizando-se trocadores sintéticos.

Este trabalho tem como objetivo preparar, via processo de silanização, o cloreto de piridínio imobilizado sobre sílica gel e, de acordo com as características do suporte, caracterizar o produto obtido. Com base na formação de uma ligação iônica e de acordo com o comportamento dos sais de amônio quaternários, pretende-se, neste trabalho, estudar o processo de troca aniônica em meio aquoso, verificando o comportamento do material obtido frente aos ânions investigados.

Os sais de ônio imobilizados têm extenso campo de aplicação dentro da ciência de materiais, sua participação nos processos de catálise por transferência de fase torna-se um importante incenti-

vo para seu estudo. A influência da variação de temperatura sobre as propriedades de troca é também estudada neste trabalho.

A natureza das interações entre o ânion e o grupo piridínio pode ser verificada através da avaliação da força de interação e seletividade dos sistemas estudados, como também a variação dessas grandezas em relação à variação de temperatura para determinados sistemas.

O equilíbrio em sistemas multicomponentes é muito complexo e pouco explorado, em termos de estudos mais definidos. A maioria dos sistemas na natureza geralmente é composta por mais de um tipo de interação entre o trocador e os ânions, pois os mesmos nem sempre encontram-se isolados em solução, ou seja, a solução quase sempre é composta por mais de uma espécie aniônica. A partir do estudo do processo de troca para cada ânion isolado e a determinação de suas características, pretende-se verificar se os parâmetros que caracterizam o sistema isolado podem estabelecer o comportamento dessas espécies quando na presença de outra espécie aniônica. Portanto, observando-se os resultados obtidos, poderão ser elaboradas hipóteses de comportamento do cloreto de piridínio, frente aos diversos sistemas de troca.

### 3. PARTE EXPERIMENTAL

#### 3.1. Reagentes Empregados e sua Purificação

Na síntese do material funcionalizado, nos experimentos de troca aniônica e nas medidas de competição, foram utilizados diversos solventes e reagentes. Alguns desses foram purificados e secos.

##### Tolueno

O produto puro (MERCK) foi tratado com cloreto de cálcio anidro, a seguir foi decantado e seco com fitas de sódio metálico, para finalmente ser destilado.

##### Etanol

O reagente comercial foi tratado com óxido de cálcio, deixando-se a mistura sob refluxo durante 24 horas. O etanol foi separado por destilação. O óxido de cálcio utilizado foi recém-calcinado a  $900^{\circ}\text{C}$ .

##### Éter etílico

O éter etílico (MERCK-PA) foi seco com cloreto de cálcio e destilado. Adicionou-se sódio metálico em fitas e deixou-se formar hidrogênio. Quando a formação de hidrogênio terminou na superfície do éter, este foi decantado.

## Piridina

A piridina (REAGEN) foi tratada com lentilhas de hidróxido de potássio durante 24 horas e então destilada. O destilado foi recolhido em peneira molecular de 4 Å. A peneira molecular foi previamente ativada, levando-a, em cápsula de calcinação, à mufla por um período de 4 horas à temperatura de 400°C.

### 3.2. Ativação da Sílica Gel Utilizada

A modificação da superfície envolve a reação entre os poros hidroxilados da sílica gel com um agente modificador apropriado. Para tanto, torna-se necessário a ativação da superfície da sílica, ou seja, a remoção das moléculas de água da superfície de maneira que os grupos silanóis (-SiOH) tornem-se acessíveis ao agente modificador.

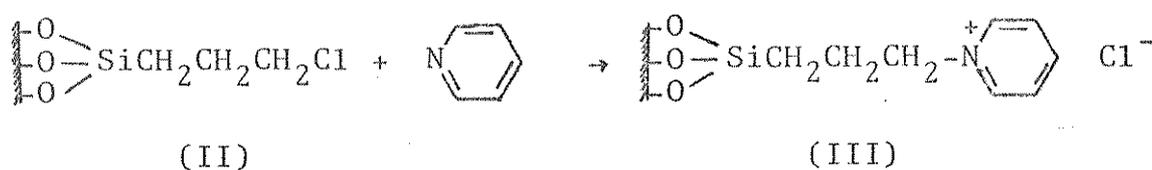
Para a ativação dos dois tipos de sílica gel empregados, levou-se em estufa, livre de umidade, 50 g de sílica gel (Kieselgel 60, MERCK, 70-230 mesh, 0,05-0,2 mm, área superficial específica 540 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>) e 50 g de sílica gel (Kieselgel 60, MERCK, 35-70 mesh, 0,2-0,5 mm, área superficial específica 500 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>), à uma temperatura de 150°C, durante duas horas.

### 3.3. Síntese e Caracterização da Sílica Gel Funcionalizada

A síntese do sal de piridínio imobilizado sobre sílica gel foi efetuada segundo a metodologia encontrada na literatura<sup>(77)</sup>.



anterior, e piridina foram aquecidos a uma temperatura de cerca de 100°C, com agitação mecânica e sob atmosfera de nitrogênio, durante 120 horas, utilizando-se a própria piridina como solvente (esquema 2). Após resfriamento, o CPI(III) foi filtrado e lavado com etanol seco, solução de ácido clorídrico diluída, água bidestilada até reação negativa para cloreto, etanol e éter etílico seco. O material funcionalizado foi seco a vácuo durante 4 horas a temperatura de 100°C e depois mantido em dessecador.



Esquema 2

### 3.3.3. Determinação dos Sítios de Troca

A quantidade de sítios disponíveis para a troca aniônica, ligados à superfície da sílica gel, foi determinada através do cloreto ionizado.

Colocou-se 0,1 g de CPI com 20 ml de ácido nítrico 0,1 M sob agitação durante meia hora. A seguir a mistura foi filtrada e o material lavado diversas vezes com água bidestilada, para garantir a completa remoção dos íons cloreto. No filtrado determinou-se o cloreto potenciométricamente, utilizando-se nitrato de prata de concentração conhecida (0,01 M) como titulante. Foram feitas 3 a 4 determinações de cloreto para a avaliação dos sítios de troca.

### 3.3.4. Espectro Vibracional

Os espectros infra-vermelho do CPI foram obtidos na região de 2500 a 1300  $\text{cm}^{-1}$  usando-se pastilhas de 10-15  $\text{mg.cm}^{-2}$  do material.

### 3.4. Métodos Analíticos Empregados

Os métodos analíticos, utilizados para a determinação das espécies aniônicas em solução, foram aplicados segundo os métodos já descritos na literatura, selecionados de acordo com sua precisão e interferentes para cada caso estudado.

#### Iodato, Periodato e Bromato<sup>(80-82)</sup>

Estas espécies foram determinadas por iodometria. Várias alíquotas de 3 a 5 ml de solução foram tomadas e foram adicionados à solução 5 a 10 ml de HCl 0,1 M e 0,1 g de KI. O iodo liberado foi titulado com tiosulfato de sódio de concentração conhecida (0,01 M), tendo amido como indicador. Como a reação entre o bromato e o iodeto liberando iodo é mais lenta, utilizou-se gotas de molibdato de amônio a 3% como catalisador.

#### Iodeto e Tiocianato<sup>(80,82)</sup>

Estas espécies também foram determinadas iodometricamente, com algumas modificações no método a fim de eliminar interferências de outras espécies em solução. Para a determinação do iodeto,

as alíquotas de 3 ml de amostra foram tratadas adicionando-se 10 ml de solução tampão pH 4,3 e 3 ml de água de bromo sob agitação. Após 10 minutos juntou-se 2 ml de formiato de sódio a 2% e fluoreto de potássio. Adicionou-se então ácido sulfúrico 1:4 e 0,1 g de iodeto de potássio, titulando-se com tiossulfato de sódio. Na determinação do tiocianato, as alíquotas de 5 ml foram tratadas com 5 ml de ácido fosfórico a 20% e água de bromo foi adicionada, gota a gota, até que persistisse uma leve coloração amarela na solução. Adicionou-se 1 gota de fenol a 5% e após alguns minutos juntou-se 0,9 g de iodeto de potássio, titulando-se com tiossulfato de sódio de concentração conhecida.

#### Clorato<sup>(80,81)</sup>

O clorato foi determinado por via indireta, usando-se a dicromatometria. Alíquotas de 10 e 20 ml foram tratadas adicionando-se 15 ml de ácido sulfúrico 1:3 e 25 ml de sulfato ferroso amoniacal de concentração conhecida. A solução foi aquecida à ebulição e, após resfriamento, adicionou-se 5 ml de ácido fosfórico 1:3, titulando-se o excesso de ferro(II) com dicromato de potássio, até a viragem para azul, usando-se difenilaminassulfonato de sódio a 0,1% como indicador.

#### Brometo, Cloreto e Perclorato<sup>(82,83)</sup>

Estas espécies foram determinadas argentometricamente usando-se um potenciômetro digital-pH METER E 500 METROLINE-HERISAU e um eletrodo combinado prata/cloreto de prata. O cloreto foi deter-

minado diretamente em meio nítrico. Para o brometo as alíquotas de 10 ml de amostra foram tratadas com 5 a 10 ml de solução saturada de nitrato de bário, para evitar a co-precipitação do cloreto. No caso do perclorato, o mesmo foi determinado por diferença, determinando-se o cloreto presente em solução proveniente do suporte.

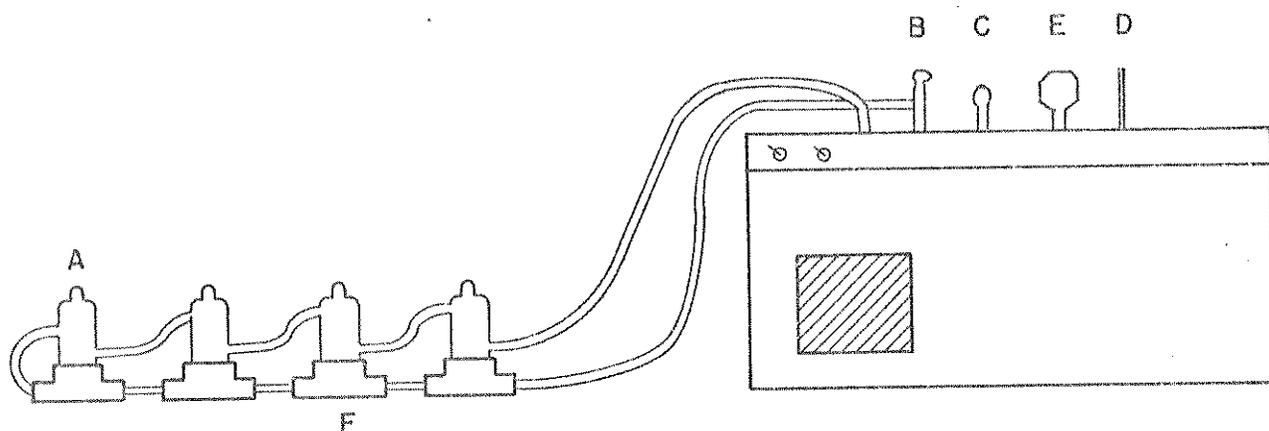
### 3.5. Troca Aniônica em Superfície de Sílica Gel Modificada

Foram preparadas soluções estoques de clorato de potássio (QEEL), perclorato de sódio (MERCK), brometo de potássio (Carlo-Erba), bromato de potássio (B&A), iodeto de potássio (MERCK), iodato de potássio (Carlo-Erba), periodato de sódio (MERCK) e tiocianato de potássio (ECIBRA), com concentrações em torno de  $5 \times 10^{-3}$  M. Com exceção do clorato de potássio, todas as soluções foram preparadas utilizando-se os sais como padrões primários, de acordo com os procedimentos descritos na literatura<sup>(79)</sup>. A solução de perclorato de sódio, após tratamento do sal, foi preparada sob atmosfera de nitrogênio.

As medidas de troca aniônica foram efetuadas em vasos termostatizados em um banho termostático. A figura 3.1. descreve o sistema utilizado, em um dos aparelhos empregados durante este trabalho (Termostato 2095, Bath & Circulator - Masterline e Haake NB 22). Cada vaso termostático possui uma capacidade para 50 ml de solução e o líquido refrigerante utilizado para o banho foi água destilada.

Amostras de 60 mg do material funcionalizado foram coloca-

das nos vasos termostáticos a  $25,0 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$ . Adicionou-se 50 ml de solução aquosa contendo várias quantidades do sal teste. A mistura foi agitada durante duas horas no referido vaso. Em seguida deixou-se a mistura em repouso durante 30 a 40 minutos e foram retiradas as alíquotas do sobrenadante para a determinação da concentração dos ânions no equilíbrio.



- A- VASOS TERMOSTÁTICOS
- B- AJUSTE DO FLUXO
- C- TERMOSTATO
- D- TERMÔMETRO
- E- BOMBA
- F- AGITADORES MAGNÉTICOS

Figura 3.1. Descrição do sistema termostático

### 3.6. Estudo Competitivo entre o Perclorato e Vários Ânions

A influência do perclorato, sobre o processo de troca aniô-

nica dos ânions estudados, foi avaliada procedendo-se da seguinte forma:

- Amostras de 0,1 g de CPI e 50 ml de solução aquosa contendo a mistura dos ânions competidores, foram agitadas durante três horas, como descrito no item 3.5. A mistura dos ânions em solução foi feita mantendo-se uma quantidade fixa do ânion estudado e variando-se a quantidade de perclorato (ânion competidor). As relações entre concentrações do ânion competidor e do ânion estudado situaram-se dentro da faixa de zero a aproximadamente dois, onde a concentração do ânion estudado foi mantida constante, enquanto que a concentração do perclorato sofreu um aumento gradativo.

Para a análise, das espécies aniônicas no equilíbrio, foram retiradas alíquotas para a determinação do cloreto e para a determinação do ânion em estudo, segundo os métodos analíticos descritos no item 3.4. Foram estudados os sistemas: perclorato/iodeto; perclorato/iodato; perclorato/clorato; perclorato/brometo; perclorato/bromato; perclorato/tiocianato e perclorato/periodato. Neste último sistema, para a determinação do cloreto em solução, tornou-se necessária a eliminação do periodato, que foi feita levando-se o periodato à iodo em meio ácido com iodeto de potássio e posterior extração do iodo formado com tetracloreto de carbono.

### 3.7. Influência da Temperatura no Processo de Troca Aniônica

Este experimento teve como objetivo verificar os efeitos da variação de temperatura sobre o processo de troca. Para tanto, uti

lizou-se o iodato de potássio e o perclorato de sódio como sais de teste e as medidas de troca aniônica, como descrito anteriormente, foram feitas a diversas temperaturas.

Para o perclorato de sódio estas medidas foram feitas à 288, 293, 298, 303 e 308 K, enquanto que, para o iodato de potássio, as temperaturas estudadas foram 288, 293, 298 e 303 K. A partir das isotermas para a troca foram calculadas as constantes de troca, frações trocadas e constantes de equilíbrio em cada sistema.

### 3.8. Regeneração do Sal de Piridínio Imobilizado sobre Sílica Gel

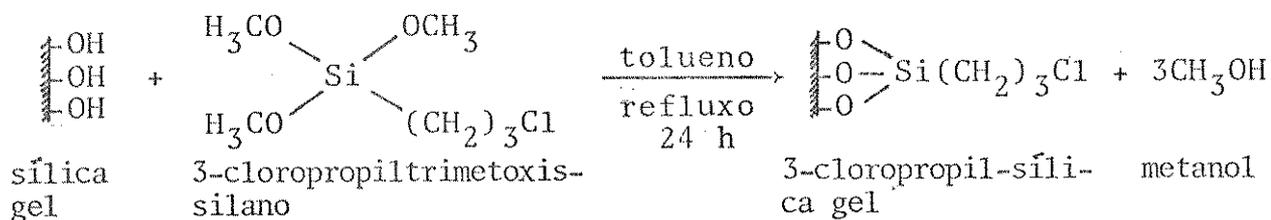
Na regeneração do trocador, utilizou-se o método descrito por Tundo e colaboradores<sup>(77)</sup>. Tratou-se a massa de sílica funcionalizada a ser regenerada com uma solução de bicarbonato de sódio a 5%, sob agitação durante 1 hora e logo a seguir com solução de ácido clorídrico 0,2 M, durante 30 minutos, à temperatura ambiente. O material assim tratado foi filtrado e lavado com água bidestilada até reação negativa para cloreto, etanol e éter etílico. Posteriormente o material foi seco à vácuo durante duas horas à temperatura de 100°C.

#### 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

##### 4.1. Síntese do Cloreto de Piridínio Imobilizado sobre Sílica Gel

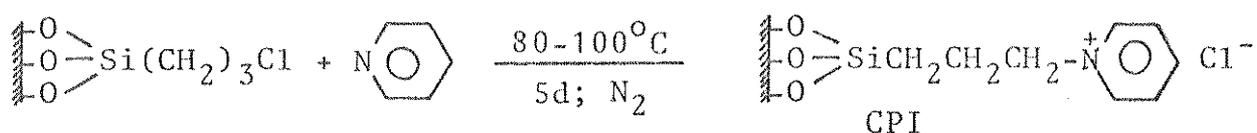
A síntese do CPI foi realizada utilizando-se o suporte com duas granulometrias diferentes, os quais apresentaram diferentes graus de funcionalização devido à diferença em suas áreas superficiais específicas.

A metodologia empregada foi publicada por Tundo e colaboradores<sup>(77)</sup> e esta encontra-se descrita no item 3.3., realizada em duas etapas. A reação para a obtenção do 3-cloropropil-sílica gel se fez entre os grupos silanóis da superfície e os grupos metoxila do agente modificador, segundo a reação:



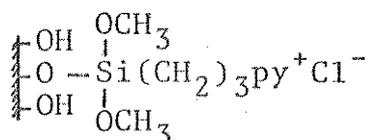
equação 4.1.

O átomo de Cl do grupo 3-cloropropil-sílica gel, obtido na equação 4.1. é muito reativo sofrendo reação de substituição nucleofílica com muita facilidade. Este torna-se então o precursor do CPI. A formação do cloreto de piridínio é favorecida pela grande nucleofilicidade da piridina.

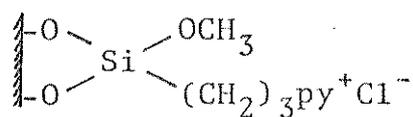


equação 4.2.

A formação da estrutura do cloreto de piridínio, imobilizado sobre sílica gel na equação 4.2., onde a superfície do suporte faz três ligações com o agente modificador, parece ser a mais provável, sendo que a formação de uma ou duas ligações também é possível (estruturas 1 e 2), embora a ligação com somente um átomo ocorra menos frequentemente. A proposta de formação de três ligações com o suporte tem sido sustentada por alguns pesquisadores<sup>(69,74-76)</sup>, embora se encontre na literatura as estruturas com uma ou duas ligações entre o organoalcoxissilano e a superfície do suporte<sup>(32,86)</sup>.



(1)



(2)

O número de sítios disponíveis para a troca aniônica, denominado como capacidade do trocador, foi determinado para os dois materiais sintetizados pela medida do cloro ionizado. Foram obtidos valores de capacidade de troca de  $0,75 \times 10^{-3} \text{ mol.g}^{-1}$  para o cloreto de piridínio que denominaremos de CPI(I), com menor granulometria, e  $0,47 \times 10^{-3} \text{ mol.g}^{-1}$  para o CPI(II), com maior granulometria. A diferença observada no grau de funcionalização dos dois materiais preparados, se deve, talvez, a diferenças no diâmetro de

partícula entre os mesmos.

O CPI manteve-se estável, podendo ser guardado por um longo período de tempo, sem que houvesse alteração na quantidade de sítios disponíveis para a troca.

Observando-se as figuras 4.1. e 4.2., notamos que, nos espectros infra-vermelho da sílica gel pura e do material funcionalizado, quando comparados na região de 1800 a 1300  $\text{cm}^{-1}$ , o segundo apresenta bandas novas não observadas no primeiro, evidenciando assim, a ocorrência da reação de organofuncionalização.

Na tabela 4.1. temos as frequências, na região infra-vermelho, da sílica funcionalizada com suas respectivas atribuições.

Tabela 4.1. Frequências na região i.v. para o cloreto de piridínio imobilizado

Frequências CPI ( $\text{cm}^{-1}$ )	Atribuição
1578 (f)	estiramento C=N (piridina)
1484 (F)	deformação C-H (-CH <sub>2</sub> -)
1409 (f)	deformação no plano C-H (-CH <sub>2</sub> -)

f - fraca; F - forte

#### 4.2. Troca Aniônica sobre o Cloreto de Piridínio Imobilizado

A troca aniônica ocorre sobre as bases da equivalência, portanto, para um número de miliequivalente de um ânion que entra em

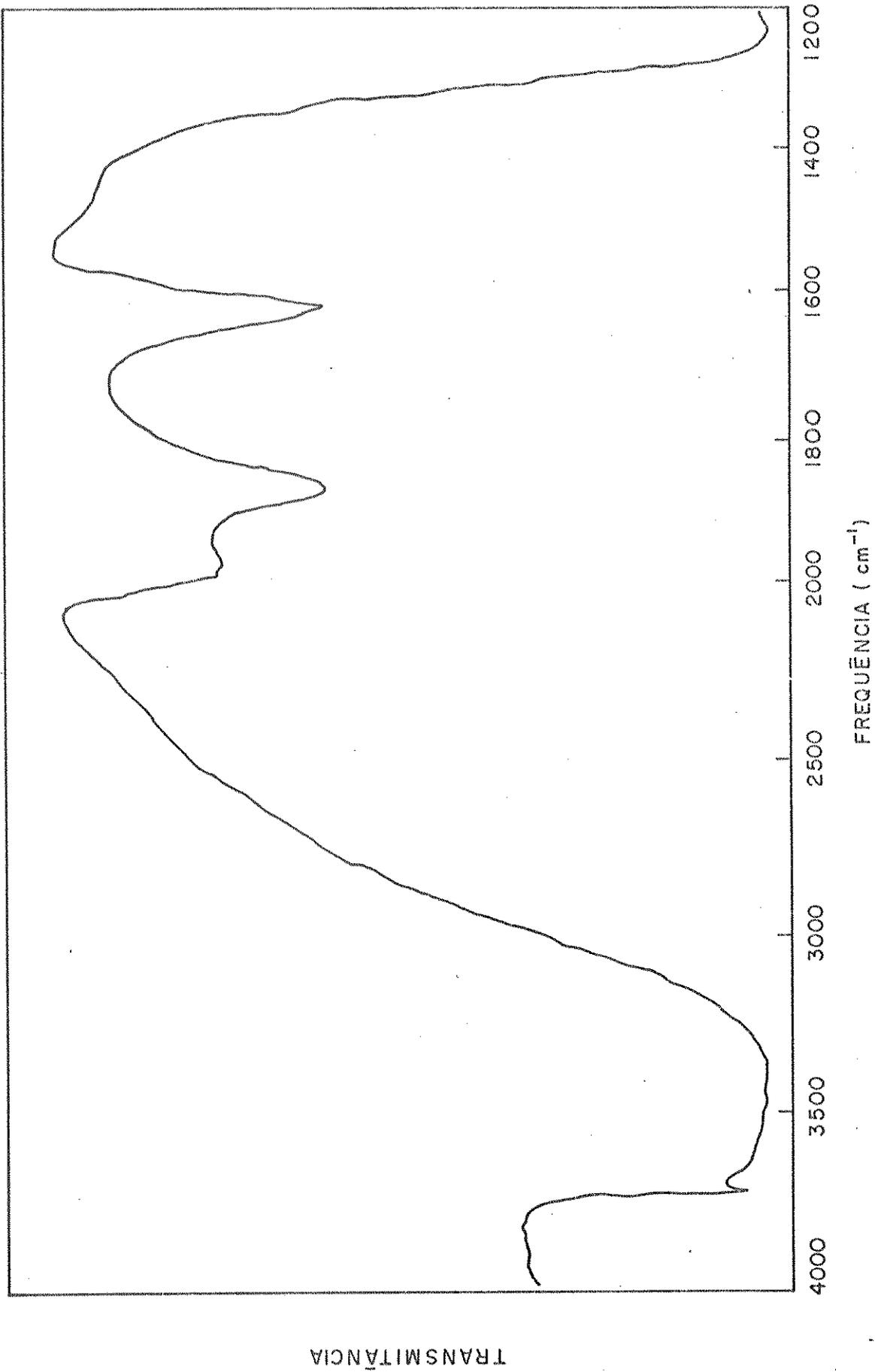


Figura 4.1. Espectro i.v. da sílica gel

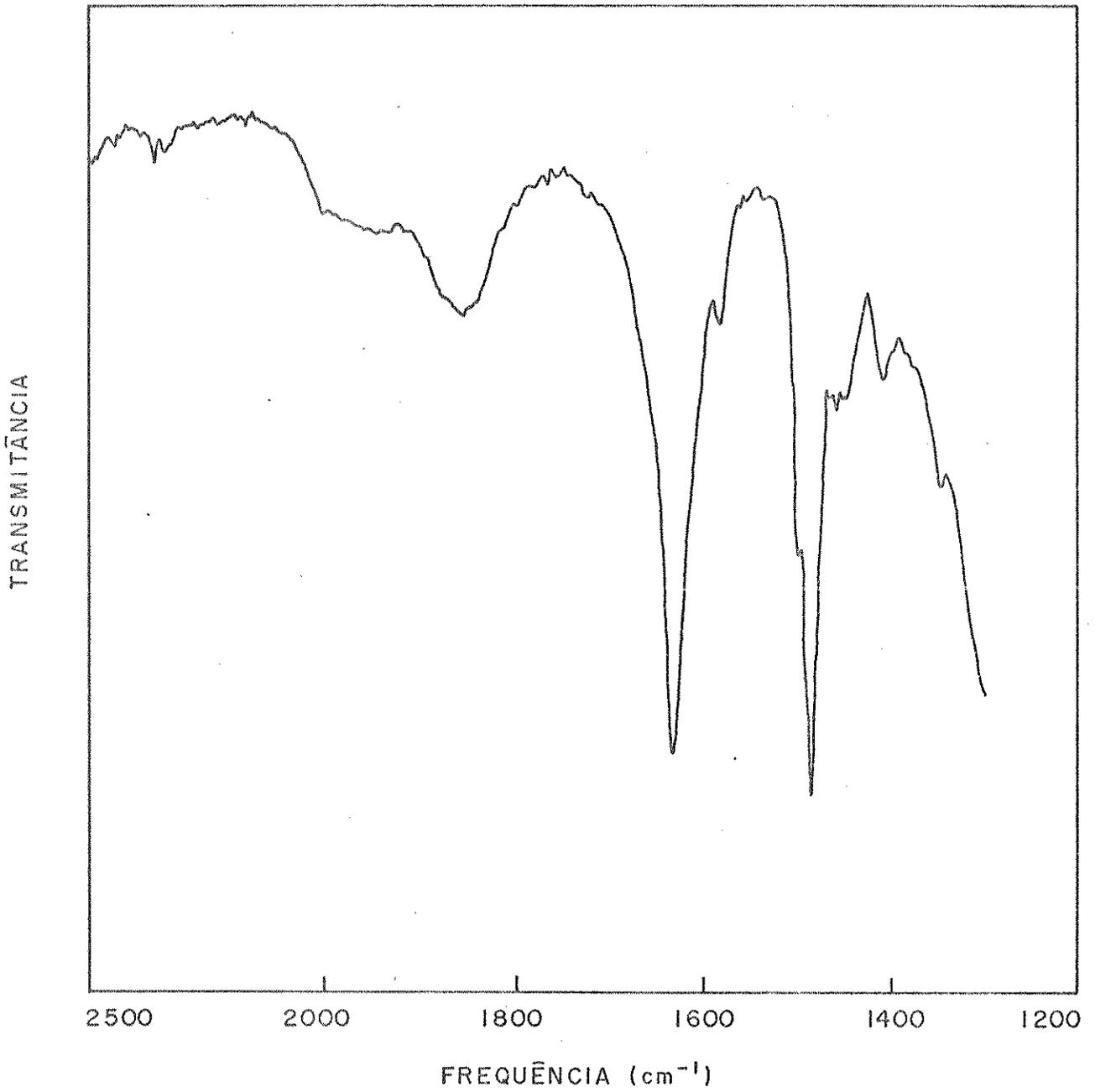


Figura 4.2. Espectro i.v. para o cloreto de piridínio imobilizado sobre sílica gel

um trocador, será deslocada para a solução uma quantidade idêntica de miliequivalentes do ânion trocado, sendo que a reação de troca geralmente é reversível.

Considerando-se a reação de troca para ânions monovalentes, este processo pode ser descrito pelo seguinte equilíbrio:



onde:

M = Na ou K

SP<sup>+</sup> = cátion piridínio imobilizado

Y<sup>-</sup> = Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, ClO<sub>3</sub><sup>-</sup>, BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>, IO<sub>3</sub><sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, IO<sub>4</sub><sup>-</sup> e SCN<sup>-</sup>

O material utilizado para o estudo das propriedades de troca foi o CPI(I) e as medidas foram feitas à temperatura de 25,0 ± 0,1°C. Os estudos desta natureza encontram-se descritos no item 3.5. de onde se obteve, pela análise das espécies, as concentrações molares no equilíbrio dos ânions presentes em solução, bem como o número de moles trocado por grama do material funcionalizado.

As tabelas 4.2. a 4.9. mostram os resultados obtidos a partir da análise destas espécies em solução, bem como o número de moles trocados por grama. As figuras 4.3. a 4.10. representam o comportamento destas espécies e as isotermas resultantes justificam a aplicação do modelo de Langmuir.

Tabela 4.2. Dados referentes à troca aniônica do  $\text{KIO}_3$  à  $25^\circ\text{C}$ .

$$\text{CPI(I)} = 0,75 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{g}^{-1}$$

$N_t \times 10^3$ ( $\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ )	$[\text{Cl}^-] \times 10^3$ (M)	$[\text{IO}_3^-] \times 10^3$ (M)	$\bar{x}_{\text{Cl}^-}$	$\bar{x}_{\text{IO}_3^-}$	k	$\gamma_{\pm\text{KCl}}$	$\gamma_{\pm\text{KIO}_3}$	log k
0,087	0,121	0,279	0,885	0,115	0,056	0,977	0,977	-1,25
0,109	0,120	0,382	0,856	0,144	0,053	0,974	0,974	-1,28
0,120	0,152	0,447	0,841	0,159	0,064	0,972	0,972	-1,19
0,136	0,157	0,546	0,820	0,180	0,063	0,969	0,969	-1,20
0,146	0,179	0,619	0,807	0,193	0,069	0,967	0,967	-1,16
0,168	0,194	0,811	0,778	0,222	0,068	0,963	0,963	-1,17
0,185	0,208	0,998	0,755	0,245	0,067	0,960	0,960	-1,17
0,207	0,183	1,32	0,726	0,274	0,052	0,955	0,955	-1,28
0,202	0,244	1,25	0,732	0,268	0,072	0,956	0,956	-1,14
0,215	0,244	1,48	0,715	0,285	0,060	0,953	0,953	-1,22
0,227	0,265	1,74	0,699	0,301	0,065	0,949	0,949	-1,19
0,237	0,291	2,02	0,686	0,314	0,066	0,945	0,945	-1,18

Tabela 4.3. Dados referentes à troca aniônica do  $\text{KBrO}_3$  a  $25^\circ\text{C}$ .

$$\text{CPI(I)} = 0,75 \times 10^{-3} \text{ mol.g}^{-1}$$

$N_t \times 10^3$ (mol.g <sup>-1</sup> )	$[\text{Cl}^-] \times 10^3$ (M)	$[\text{BrO}_3^-] \times 10^3$ (M)	$\bar{X}_{\text{Cl}^-}$	$\bar{X}_{\text{BrO}_3^-}$	k	$\gamma_{\pm\text{KCl}}$	$\gamma_{\pm\text{KBrO}_3}$	log k
0,088	0,112	0,189	0,883	0,117	0,078	0,980	0,980	-1,11
0,112	0,146	0,255	0,851	0,149	0,100	0,977	0,977	-1,00
0,128	0,147	0,303	0,830	0,170	0,100	0,975	0,975	-1,00
0,138	0,164	0,336	0,817	0,183	0,109	0,974	0,974	-0,963
0,138	0,163	0,337	0,817	0,183	0,109	0,974	0,974	-0,963
0,185	0,184	0,517	0,755	0,245	0,115	0,969	0,969	-0,939
0,177	0,215	0,485	0,756	0,235	0,136	0,969	0,969	-0,866
0,178	0,212	0,489	0,764	0,236	0,134	0,969	0,969	-0,873
0,230	0,248	0,753	0,695	0,305	0,144	0,963	0,963	-0,842
0,251	0,307	0,894	0,667	0,333	0,171	0,960	0,960	-0,767
0,283	0,348	1,15	0,625	0,375	0,181	0,955	0,955	-0,742
0,298	0,388	1,31	0,604	0,396	0,193	0,953	0,953	-0,714
0,324	0,371	1,63	0,571	0,429	0,171	0,949	0,949	-0,767
0,350	0,432	2,07	0,537	0,463	0,180	0,943	0,943	-0,745

Tabela 4.4. Dados referentes à troca aniônica de  $\text{KClO}_3$  à  $25^\circ\text{C}$ .

$$\text{CPI(I)} = 0,75 \times 10^{-3} \text{ mol.g}^{-1}$$

$N_t \times 10^3$ (mol.g <sup>-1</sup> )	$[\text{Cl}^-] \times 10^3$ (M)	$[\text{ClO}_3^-] \times 10^3$ (M)	$\bar{X}_{\text{Cl}^-}$	$\bar{X}_{\text{ClO}_3^-}$	k	$\gamma_{\pm\text{KCl}}$	$\gamma_{\pm\text{KClO}_3}$	log k
0,116	0,143	0,165	0,846	0,154	0,158	0,980	0,980	-0,801
0,133	0,163	0,195	0,824	0,176	0,178	0,978	0,978	-0,750
0,158	0,164	0,245	0,792	0,208	0,176	0,977	0,977	-0,755
0,168	0,189	0,272	0,777	0,223	0,200	0,975	0,975	-0,699
0,171	0,233	0,279	0,773	0,227	0,246	0,974	0,974	-0,609
0,223	0,298	0,419	0,705	0,295	0,297	0,969	0,969	-0,527
0,211	0,334	0,383	0,721	0,279	0,338	0,969	0,969	-0,471
0,258	0,273	0,546	0,658	0,342	0,259	0,967	0,967	-0,587
0,288	0,343	0,681	0,618	0,382	0,311	0,963	0,963	-0,507
0,319	0,369	0,860	0,577	0,423	0,315	0,960	0,960	-0,502
0,338	0,389	0,993	0,552	0,448	0,318	0,957	0,957	-0,498
0,361	0,341	1,19	0,521	0,479	0,263	0,955	0,955	-0,580
0,376	0,388	1,35	0,501	0,499	0,285	0,952	0,952	-0,545
0,381	0,488	1,41	0,495	0,505	0,354	0,950	0,950	-0,451
0,394	0,467	1,58	0,478	0,522	0,323	0,948	0,948	-0,491
0,404	0,507	1,75	0,464	0,536	0,336	0,946	0,946	-0,474

Tabela 4.5. Dados referentes à troca aniônica do KBr à 25°C.

$$\text{CPI(I)} = 0,75 \times 10^{-3} \text{ mol.g}^{-1}$$

$N_t \times 10^3$ (mol.g <sup>-1</sup> )	$[\text{Cl}^-] \times 10^3$ (M)	$[\text{Br}^-] \times 10^3$ (M)	$\bar{X}_{\text{Cl}^-}$	$\bar{X}_{\text{Br}^-}$	k	$\gamma_{\pm\text{KCl}}$	$\gamma_{\pm\text{KBr}}$	log k
0,220	0,231	0,269	0,708	0,292	0,353	0,974	0,974	-0,452
0,204	0,265	0,235	0,729	0,271	0,419	0,974	0,974	-0,378
0,223	0,324	0,276	0,704	0,296	0,494	0,972	0,972	-0,306
0,267	0,305	0,395	0,646	0,354	0,422	0,969	0,969	-0,375
0,295	0,350	0,500	0,609	0,391	0,448	0,966	0,966	-0,439
0,319	0,374	0,621	0,577	0,423	0,441	0,964	0,964	-0,356
0,345	0,406	0,794	0,543	0,457	0,430	0,960	0,960	-0,367
0,373	0,427	1,07	0,506	0,494	0,388	0,956	0,956	-0,411
0,383	0,484	1,22	0,492	0,508	0,411	0,953	0,953	-0,386
0,401	0,454	1,55	0,468	0,532	0,334	0,949	0,949	-0,476
0,399	0,509	1,49	0,472	0,528	0,383	0,949	0,949	-0,417
0,406	0,539	1,66	0,462	0,538	0,378	0,946	0,946	-0,423

Tabela 4.6. Dados referentes à troca aniônica do  $\text{NaIO}_4$  a  $25^\circ\text{C}$ .

$$\text{CPI(I)} = 0,75 \times 10^{-3} \text{ mol.g}^{-1}$$

$N_t \times 10^3$ (mol.g <sup>-1</sup> )	$[\text{Cl}^-] \times 10^3$ (M)	$[\text{IO}_4^-] \times 10^3$ (M)	$\bar{X}_{\text{Cl}^-}$	$\bar{X}_{\text{IO}_4^-}$	k	$\gamma_{\pm\text{NaCl}}$	$\gamma_{\pm\text{NaIO}_4}$	log k
0,227	0,280	0,210	0,700	0,300	0,572	0,974	0,974	-0,243
0,286	0,348	0,338	0,621	0,379	0,628	0,970	0,970	-0,202
0,347	0,409	0,572	0,540	0,460	0,610	0,964	0,964	-0,215
0,374	0,430	0,746	0,504	0,496	0,567	0,961	0,961	-0,246
0,400	0,478	0,994	0,470	0,530	0,542	0,956	0,956	-0,266
0,410	0,526	1,14	0,456	0,544	0,551	0,953	0,953	-0,259
0,428	0,499	1,46	0,433	0,567	0,447	0,949	0,949	-0,350
0,434	0,531	1,62	0,424	0,576	0,444	0,947	0,947	-0,353

Tabela 4.7. Dados referentes à troca aniônica do KI à 25°C.

$$\text{CPI(I)} = 0,75 \times 10^{-3} \text{ mol.g}^{-1}$$

$N_t \times 10^3$ (mol.g <sup>-1</sup> )	$[\text{Cl}^-] \times 10^3$ (M)	$[\text{I}^-] \times 10^3$ (M)	$\bar{X}_{\text{Cl}^-}$	$\bar{X}_{\text{I}^-}$	k	$\gamma_{\pm\text{KCl}}$	$\gamma_{\pm\text{KI}}$	log k
0,138	0,202	0,115	0,817	0,183	0,393	0,979	0,979	-0,406
0,247	0,247	0,282	0,672	0,328	0,427	0,973	0,973	-0,370
0,254	0,338	0,296	0,663	0,337	0,580	0,971	0,971	-0,237
0,295	0,341	0,399	0,609	0,391	0,547	0,969	0,969	-0,262
0,341	0,385	0,566	0,548	0,452	0,561	0,964	0,964	-0,251
0,347	0,461	0,596	0,539	0,461	0,660	0,963	0,963	-0,181
0,383	0,464	0,804	0,492	0,508	0,597	0,959	0,959	-0,224
0,385	0,561	0,813	0,490	0,510	0,718	0,957	0,957	-0,144
0,419	0,465	1,120	0,445	0,555	0,518	0,954	0,954	-0,286
0,433	0,495	1,30	0,426	0,574	0,512	0,951	0,951	-0,291
0,441	0,684	1,430	0,416	0,584	0,673	0,947	0,947	-0,172
0,457	0,579	1,750	0,394	0,606	0,509	0,945	0,945	-0,293

Tabela 4.8. Dados referentes à troca aniônica do KSCN à 25°C.

$$\text{CPI(I)} = 0,75 \times 10^{-3} \text{ mol.g}^{-1}$$

$N_t \times 10^3$ (mol.g <sup>-1</sup> )	$[\text{Cl}^-] \times 10^3$ (M)	$[\text{SCN}^-] \times 10^3$ (M)	$\bar{X}_{\text{Cl}^-}$	$\bar{X}_{\text{SCN}^-}$	k	$\gamma_{\pm\text{KCl}}$	$\gamma_{\pm\text{KSCN}}$	log k
0,350	0,379	0,123	0,536	0,464	2,67	0,974	0,974	0,427
0,358	0,425	0,128	0,525	0,475	3,00	0,973	0,973	0,477
0,444	0,409	0,195	0,411	0,589	3,01	0,972	0,972	0,479
0,372	0,517	0,137	0,507	0,493	3,67	0,970	0,970	0,565
0,515	0,428	0,276	0,317	0,683	3,34	0,969	0,969	0,524
0,411	0,588	0,166	0,455	0,545	4,25	0,968	0,968	0,628
0,496	0,533	0,251	0,342	0,658	4,24	0,967	0,967	0,627
0,521	0,721	0,284	0,309	0,691	5,66	0,963	0,963	0,753
0,534	0,717	0,289	0,306	0,694	5,64	0,963	0,963	0,751
0,626	0,689	0,517	0,170	0,830	6,49	0,960	0,960	0,812
0,627	0,685	0,522	0,169	0,831	6,47	0,960	0,960	0,811
0,654	0,779	0,629	0,133	0,867	8,10	0,957	0,957	0,909
0,650	0,899	0,609	0,138	0,862	9,18	0,955	0,955	0,963
0,703	0,675	0,933	0,068	0,932	9,88	0,954	0,954	0,995
0,699	0,805	0,904	0,073	0,927	11,30	0,953	0,953	1,05
0,721	0,887	1,12	0,043	0,957	17,40	0,949	0,949	1,24
0,734	0,875	1,34	0,023	0,977	27,70	0,946	0,946	1,44

Tabela 4.9. Dados referentes à troca aniônica do  $\text{NaClO}_4$  à  $25^\circ\text{C}$ .

$$\text{CPI(I)} = 0,75 \times 10^{-3} \text{ mol.g}^{-1}$$

$N_t \times 10^3$ (mol.g <sup>-1</sup> )	$[\text{Cl}^-] \times 10^3$ (M)	$[\text{ClO}_4^-] \times 10^3$ (M)	$\bar{X}_{\text{Cl}^-}$	$\bar{X}_{\text{ClO}_4^-}$	k	$\gamma_{\pm\text{NaCl}}$	$\gamma_{\pm\text{NaClO}_4}$	log k
0,407	0,669	0,046	0,460	0,540	17,1	0,969	0,969	1,23
0,545	0,677	0,140	0,277	0,723	12,4	0,967	0,967	1,10
0,584	0,682	0,237	0,225	0,775	9,92	0,965	0,965	0,996
0,599	0,714	0,308	0,206	0,794	8,95	0,963	0,963	0,952
0,613	0,697	0,427	0,187	0,813	7,11	0,961	0,961	0,852
0,618	0,738	0,488	0,181	0,819	6,84	0,960	0,960	0,835
0,631	0,743	0,790	0,164	0,836	4,79	0,955	0,955	0,680
0,635	0,754	0,983	0,158	0,842	4,09	0,952	0,952	0,611
0,639	0,771	1,270	0,153	0,847	3,36	0,948	0,948	0,526
0,641	0,767	1,480	0,150	0,850	2,94	0,946	0,946	0,468

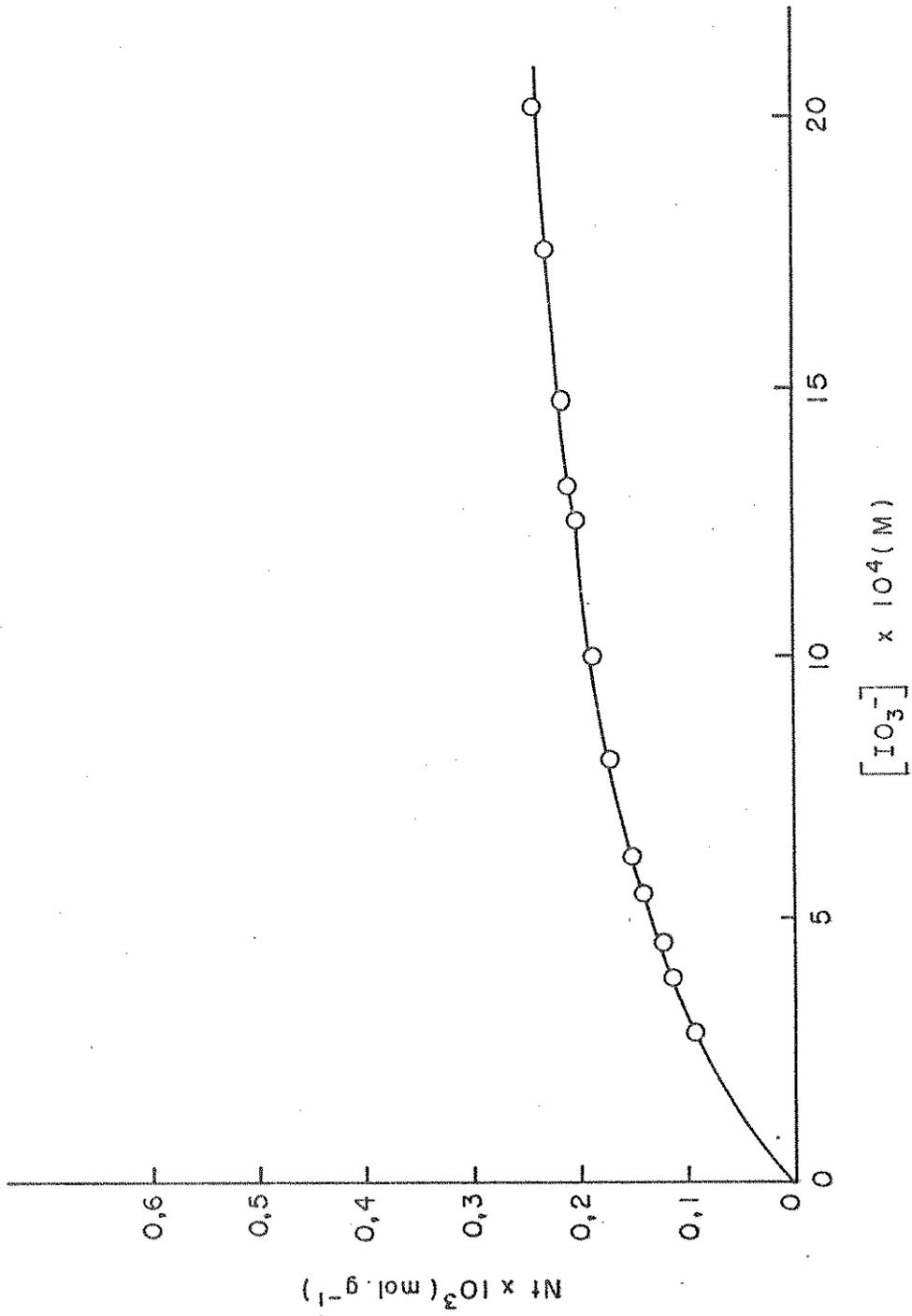


Figura 4.3. Isotherma para a troca do  $\text{KIO}_3$ .

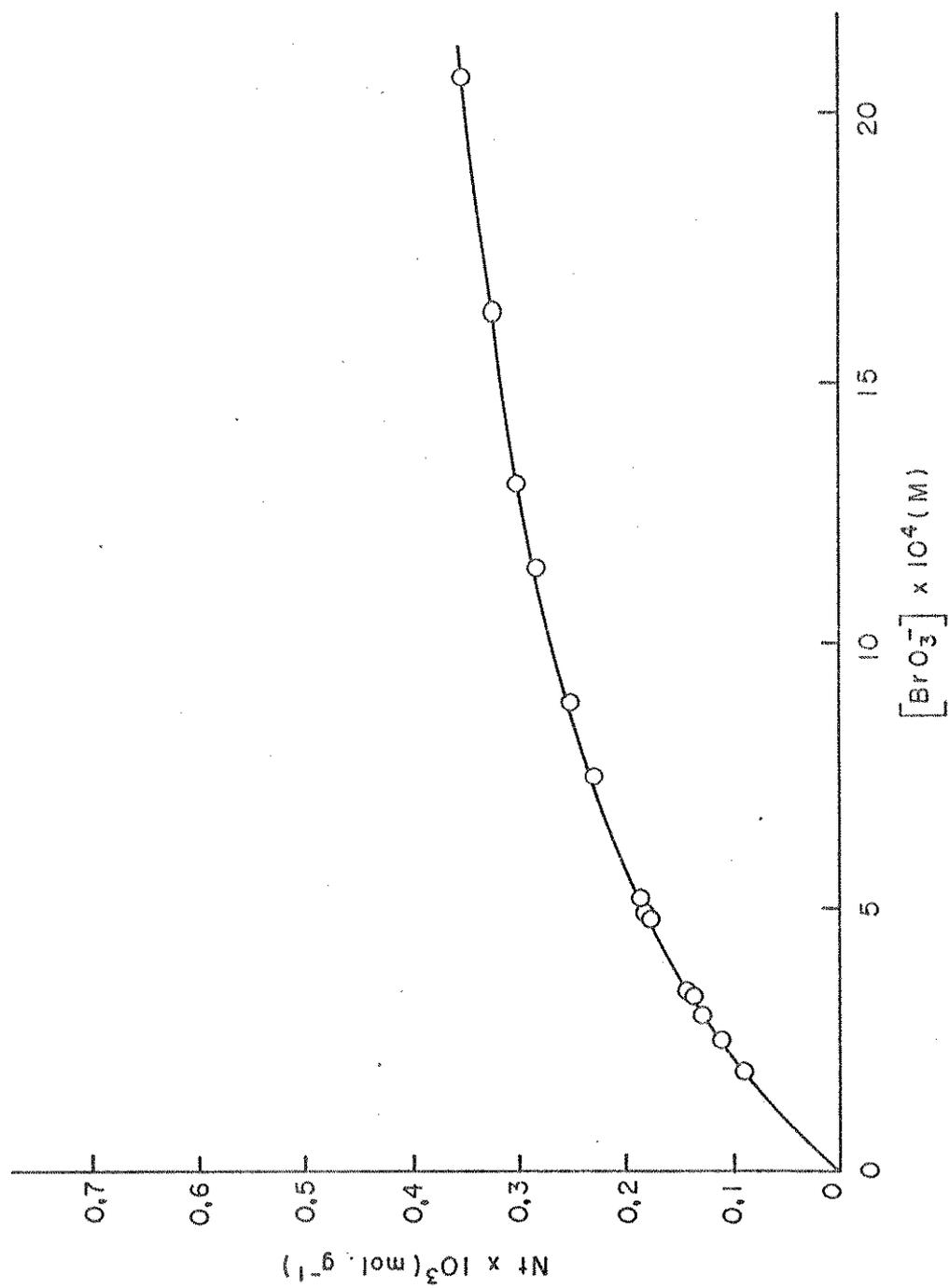


Figura 4.4. Isotherma para a troca do  $\text{KBrO}_3$ .

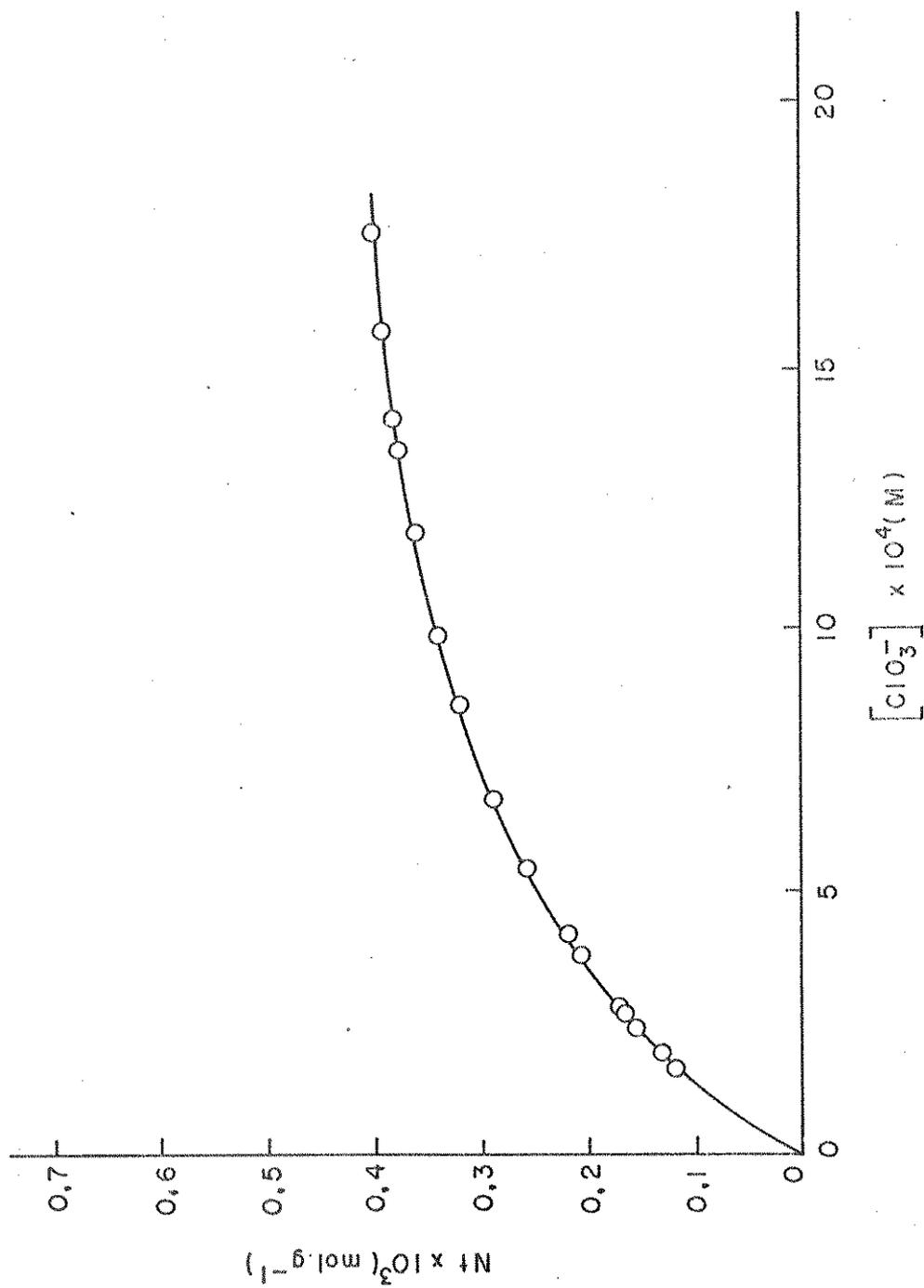


Figura 4.5. Isotherma para a troca do  $\text{KClO}_3$ .

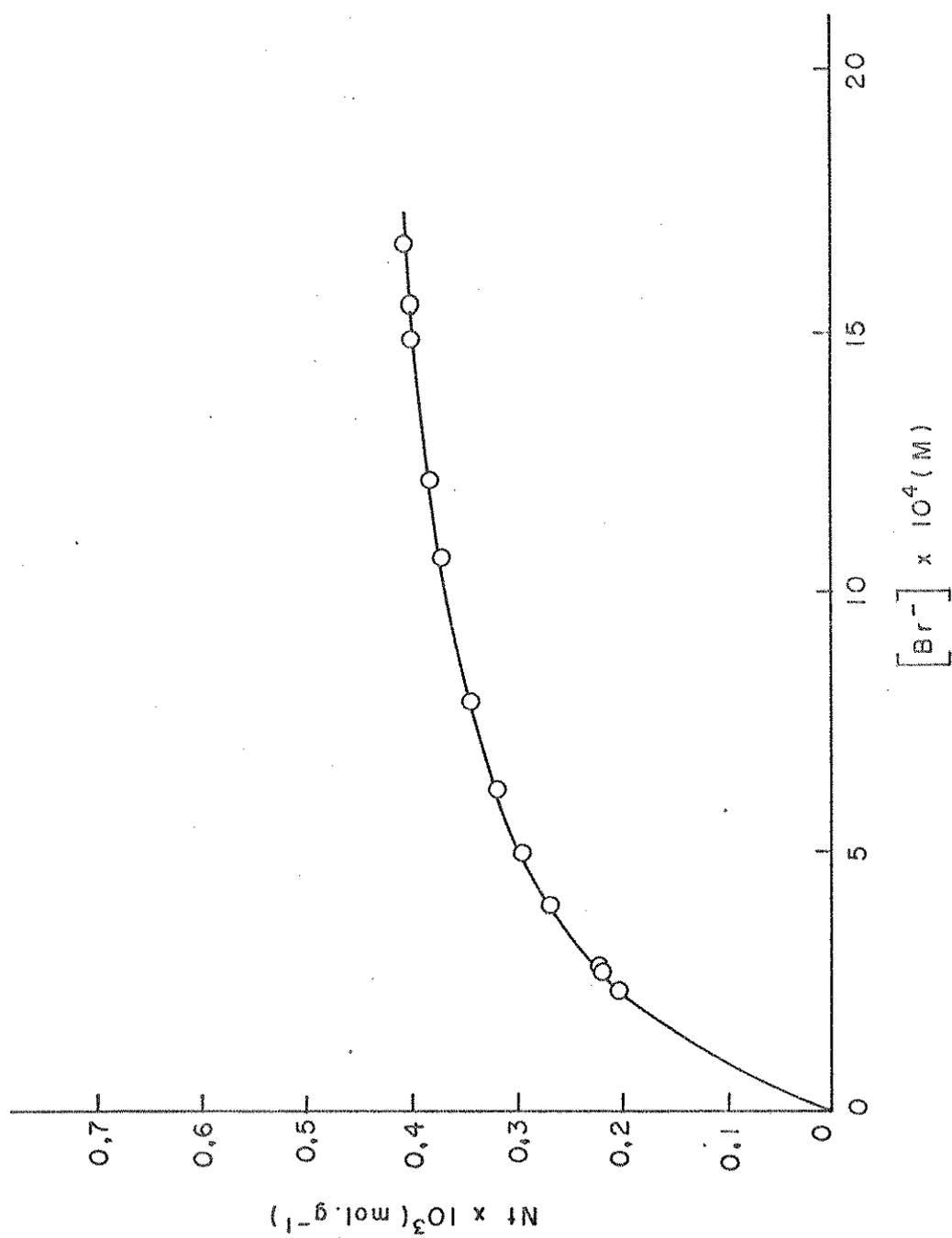


Figura 4.6. Isotherma para a troca do KBr.

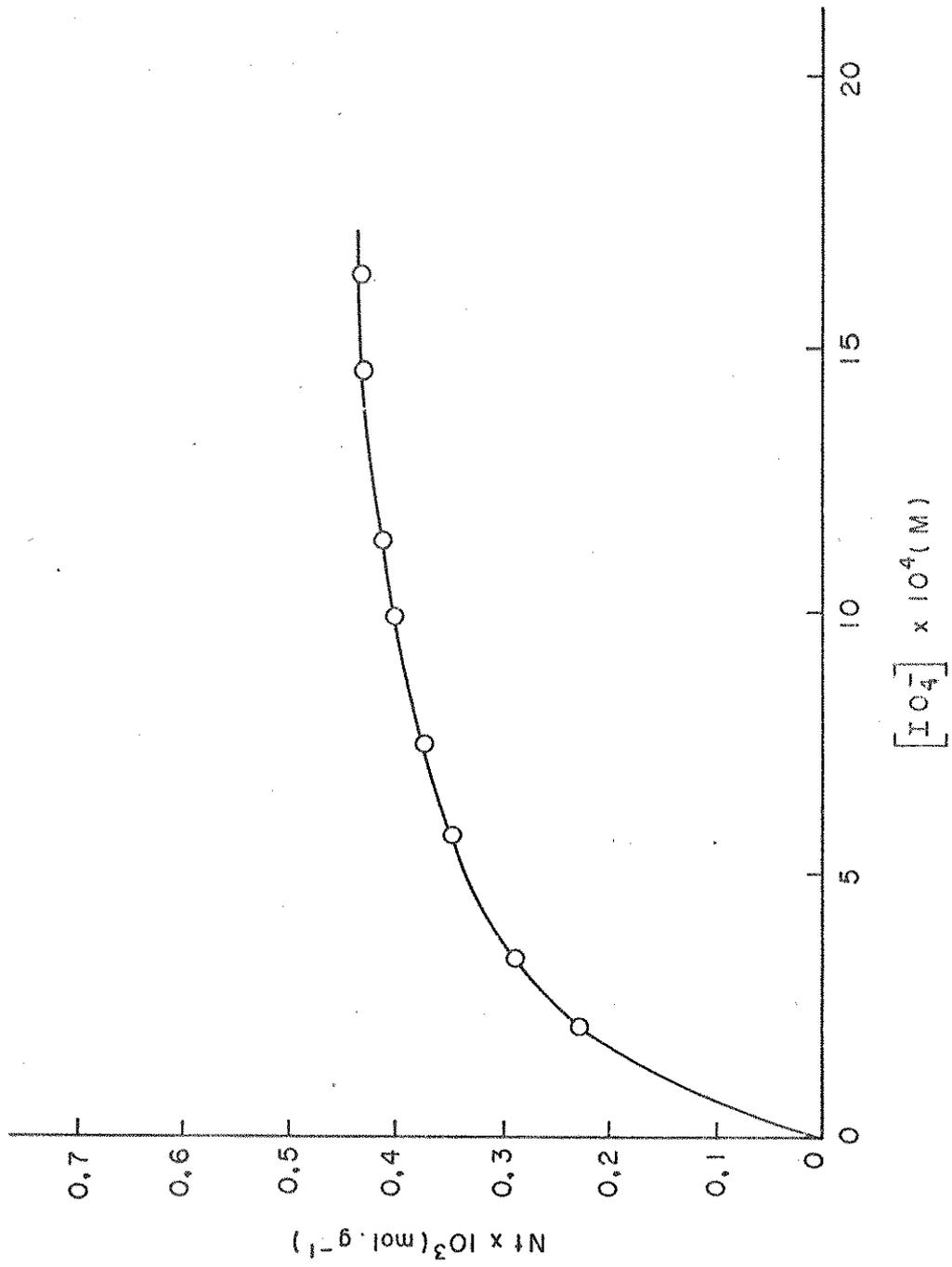


Figura 4.7. Isotherma para a troca do  $\text{NaIO}_4$ .

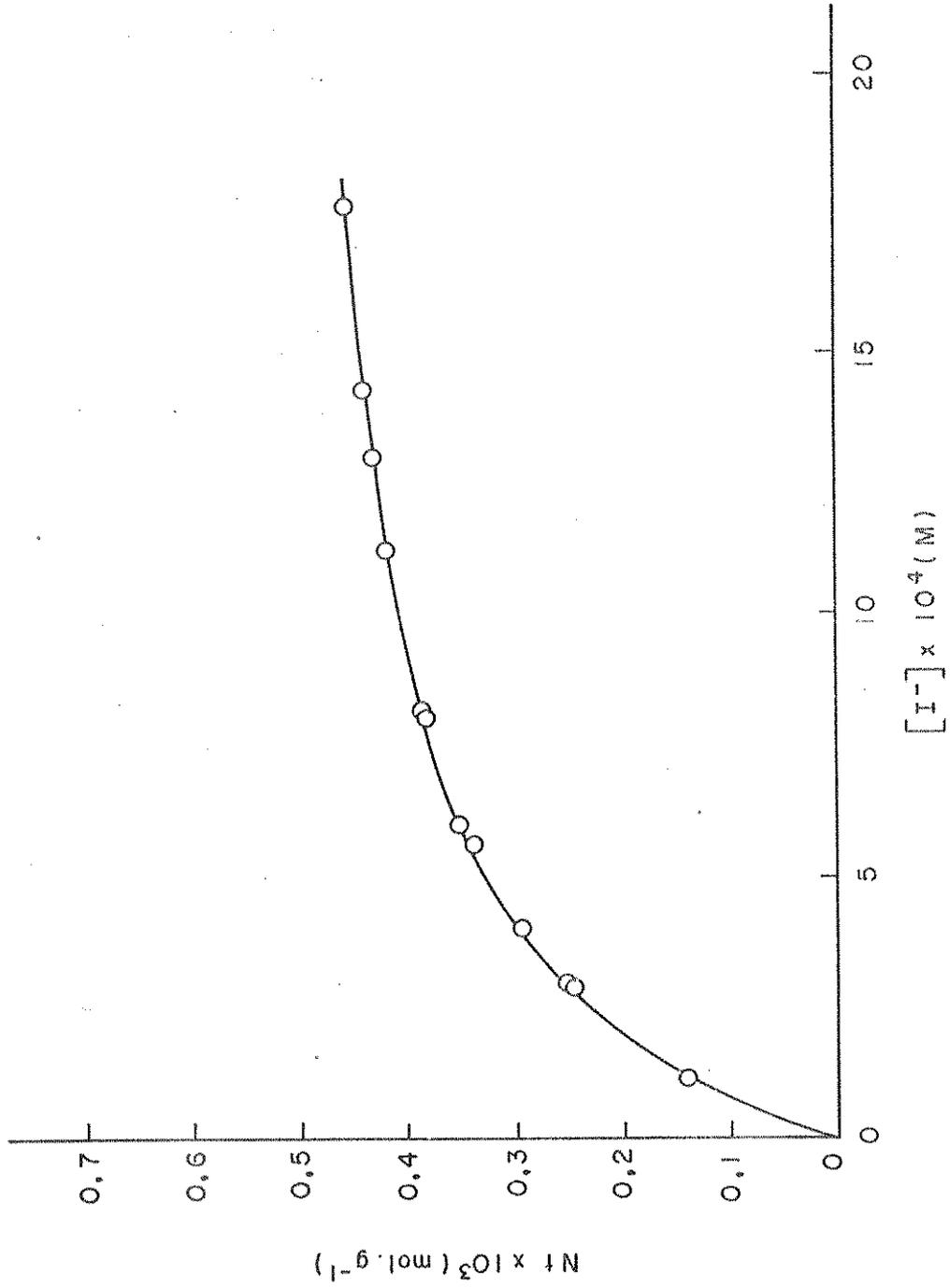


Figura 4.8. Isotherma para a troca do KI.

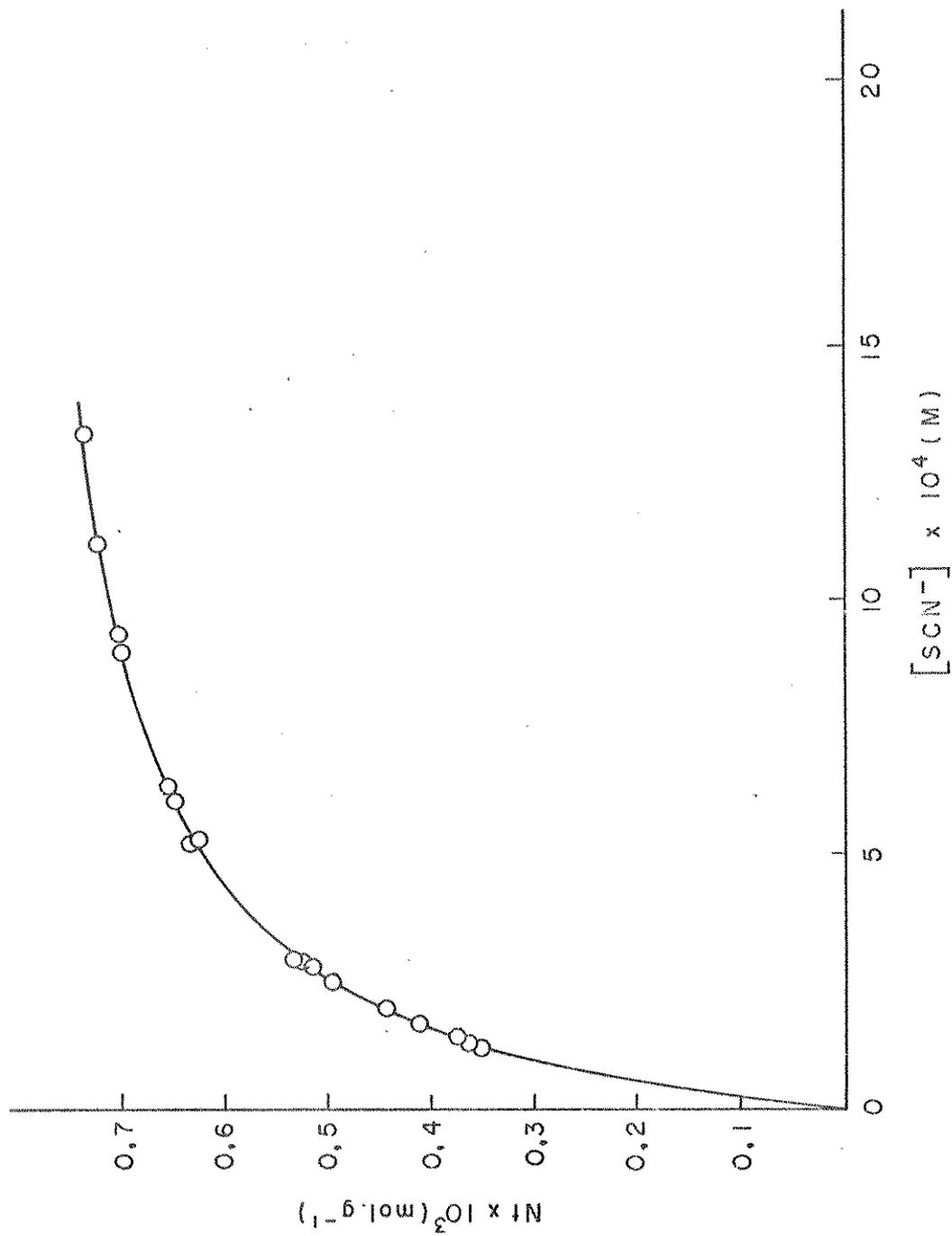


Figura 4.9. Isotherma para a troca do KSCN.

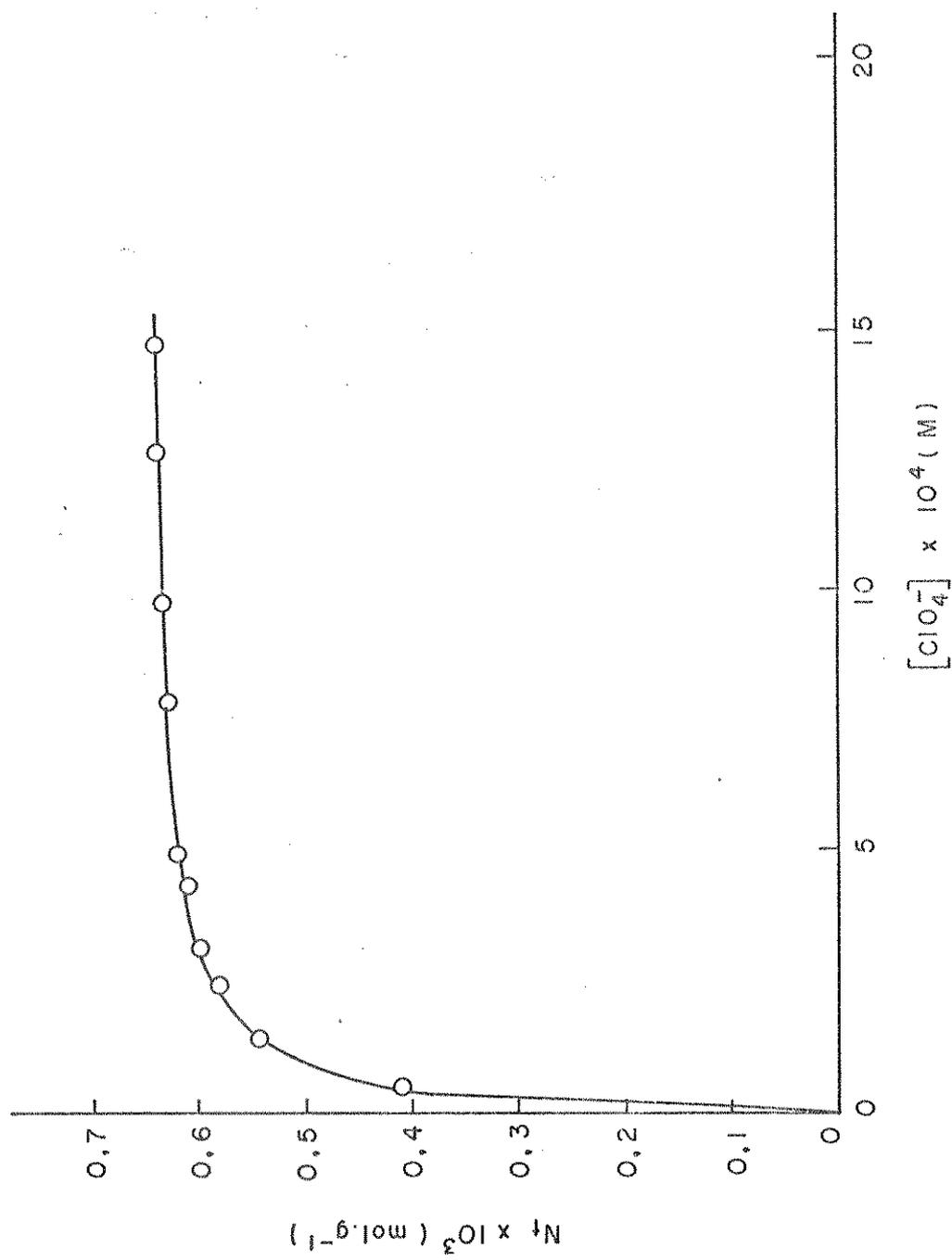


Figura 4.10. Isotherma para a troca do  $\text{NaClO}_4$ .

Através do equilíbrio representado pela equação 4.3., estes resultados foram analisados segundo o tratamento de Klotz<sup>(87)</sup>, onde a partir de considerações cinéticas, se chega à forma rearranjada da equação de Langmuir:

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{n} + \frac{1}{nK[Y^-]} \quad \text{equação 4.4.}$$

onde:

$1/R$  - é a razão entre os sítios disponíveis para a troca, isto é, a capacidade de troca do material ( $N_0$ ), e o número de moles do ânion que entra no trocador por unidade de peso do mesmo ( $N_t$ ).

$n$  - é a fração molar do ânion que foi trocado (no caso  $Cl^-$ ), à concentração infinita do ânion competidor.

$K$  - é a constante intrínseca de ligação.

$[Y^-]$  - é a concentração residual do ânion competidor no equilíbrio.

Multiplicando-se ambos os termos da equação 4.4. por  $[Y^-]$  e rearranjando-se obtemos:

$$\frac{[Y^-]}{N_t} = \frac{[Y^-]}{nN_0} + \frac{1}{nN_0K} \quad \text{equação 4.5.}$$

Nas figuras 4.11. a 4.18. encontram-se as isotermas onde são expressos os comportamentos destes ânions, segundo a forma rearranjada da equação de Langmuir, descritos pela equação 4.5.

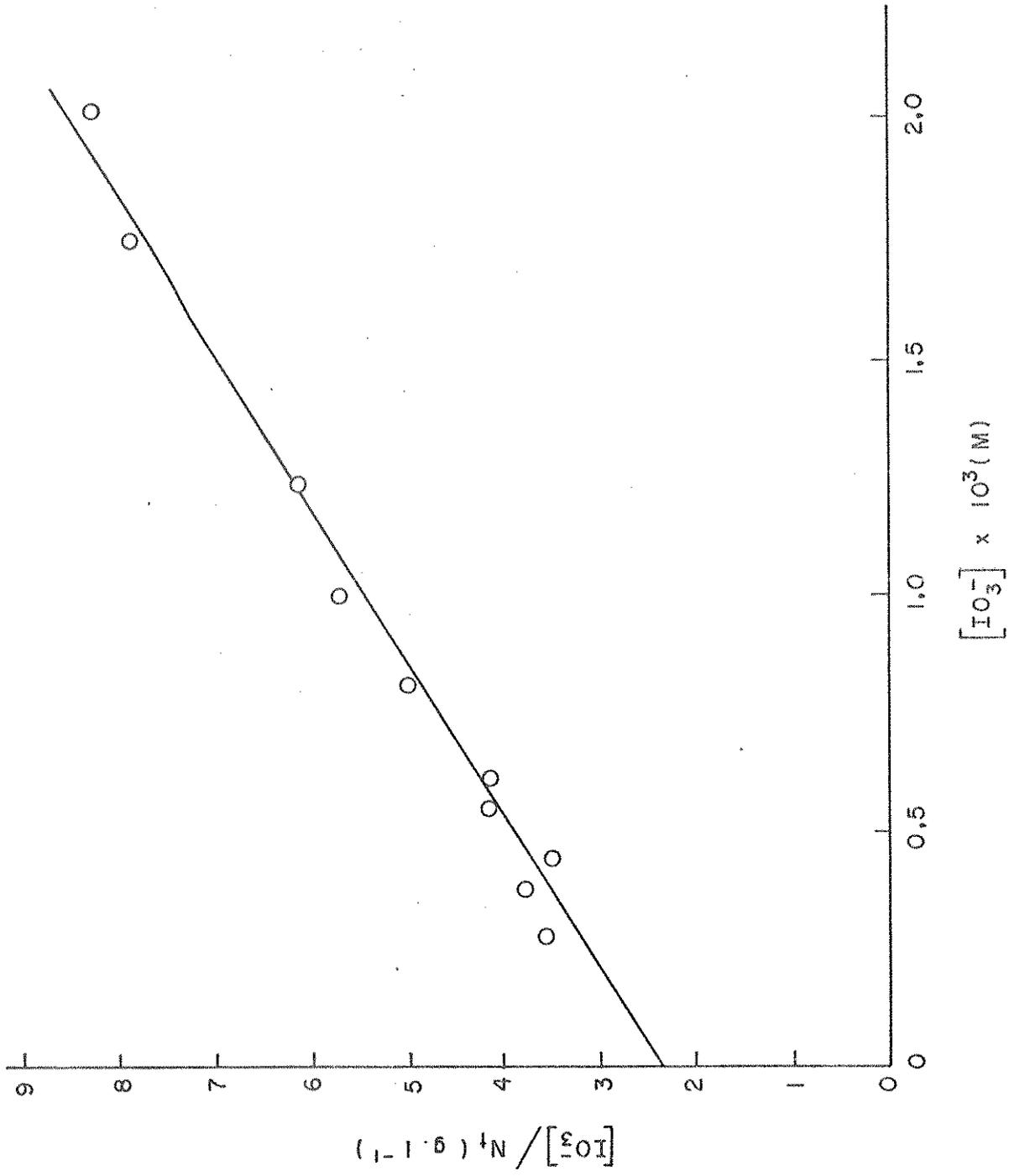


Figura 4.11. Linearização da isoterma de troca para o  $KIO_3$  segundo a equação 4.5.

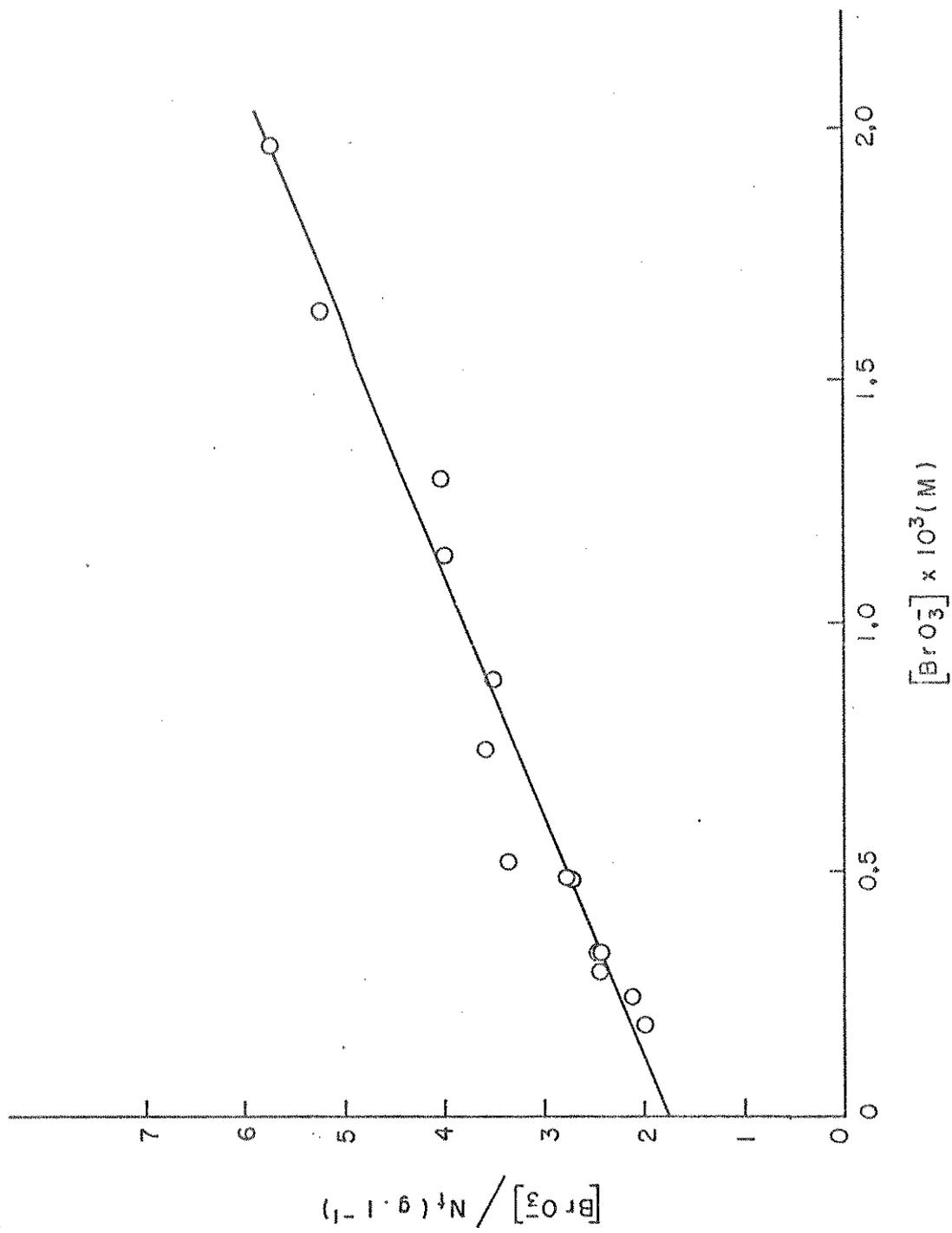


Figura 4.12. Linearização da isoterma de troca para o  $\text{KBrO}_3$  segundo a equação 4.5.

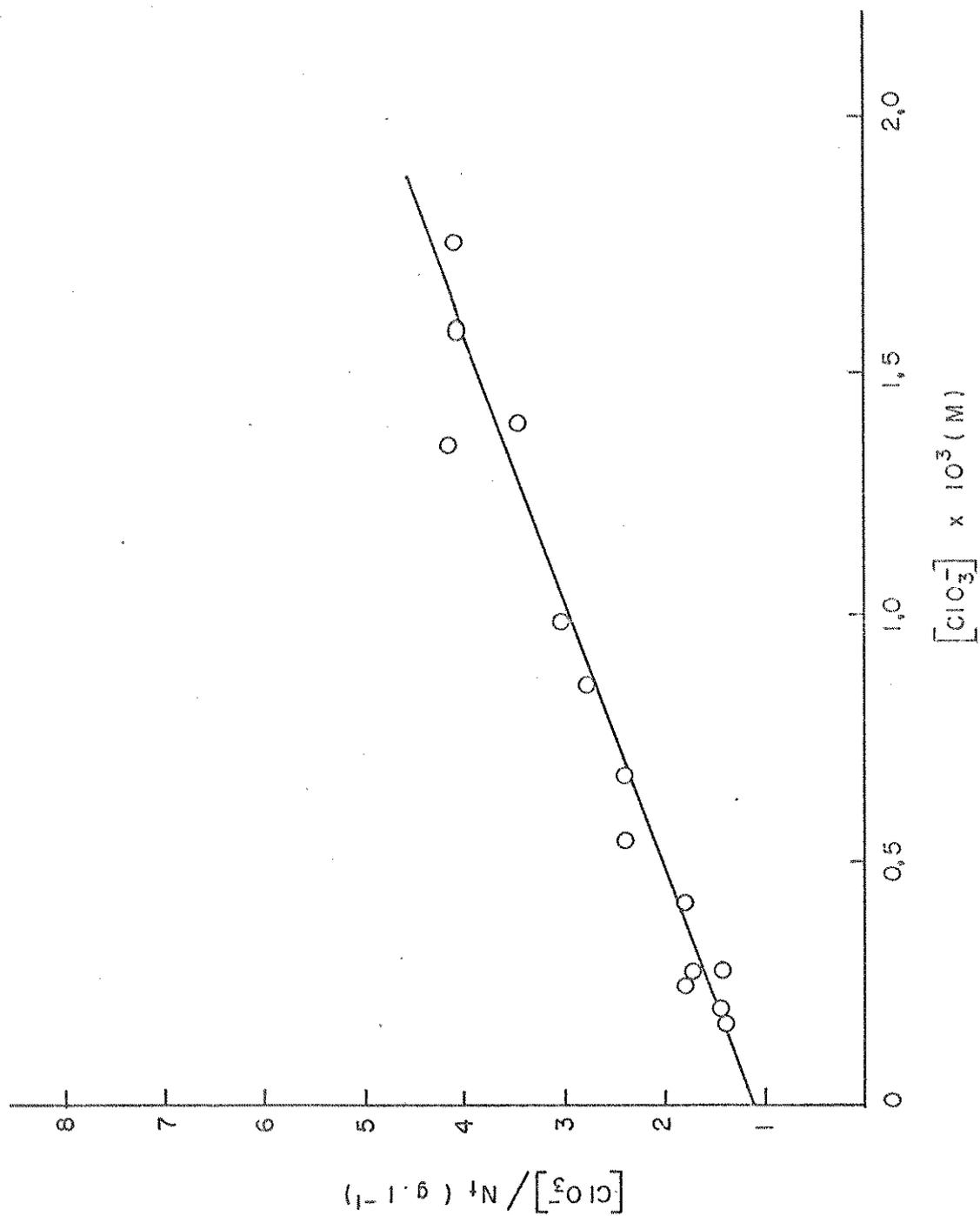


Figura 4.13. Linearização da isoterma de troca para o  $\text{KClO}_3$  segundo a equação 4.5.

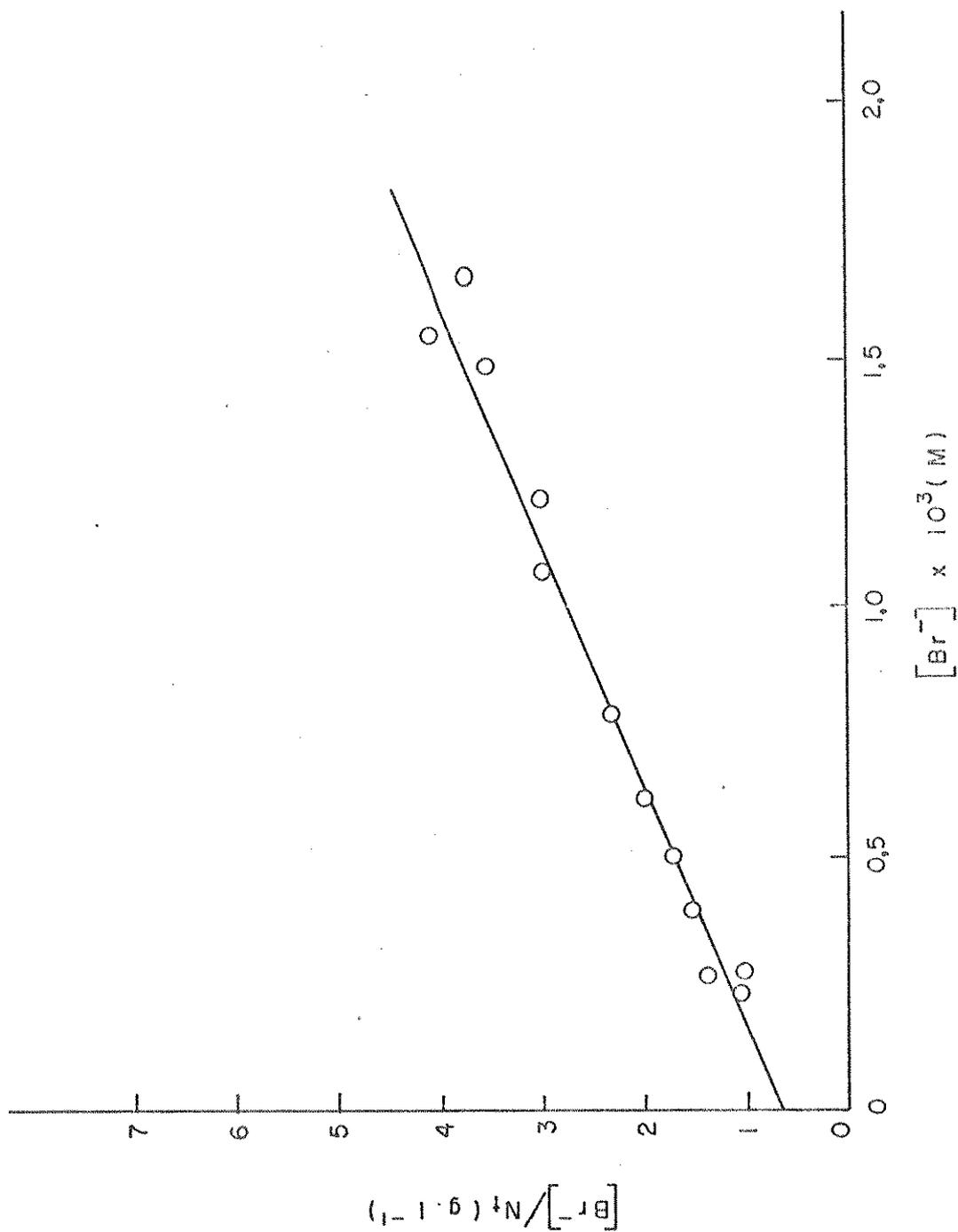


Figura 4.14. Linearização da isoterma de troca para o KBr segundo a equação 4.5.

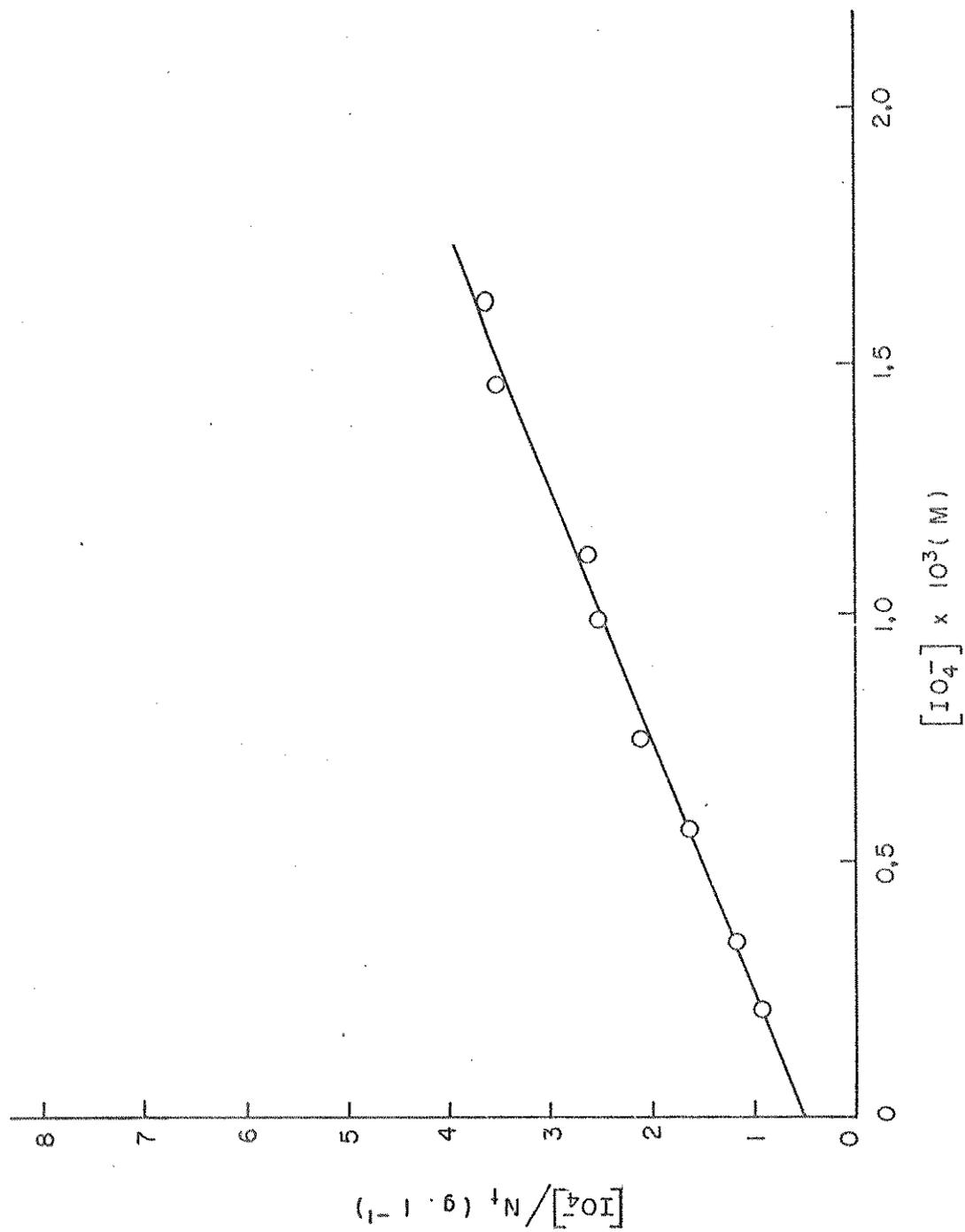


Figura 4.15. Linearização da isoterma de troca para o  $NaIO_4$  segundo a equação 4.5.

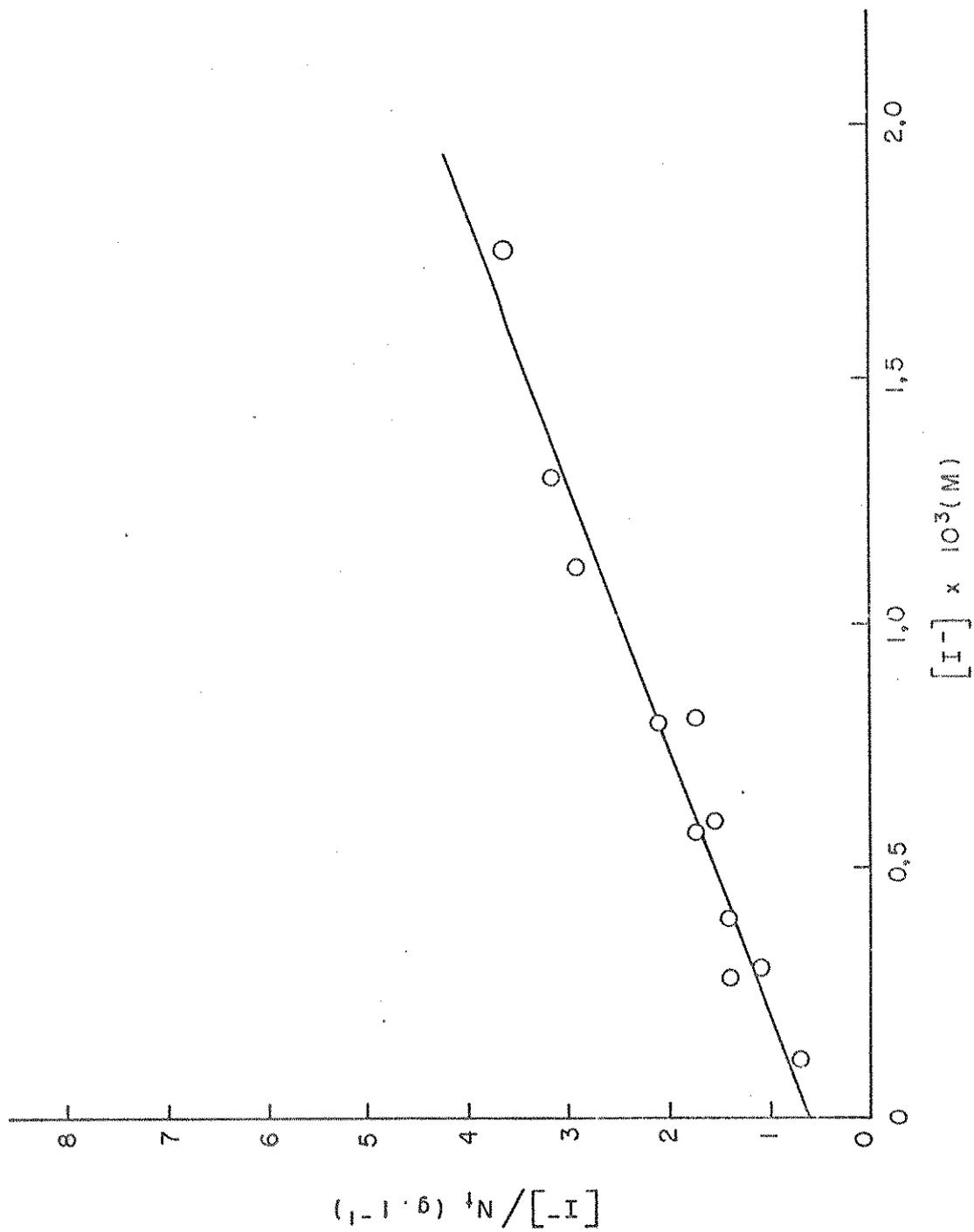


Figura 4.16. Linearização da isoterma de troca para o KI segundo a equação 4.5.

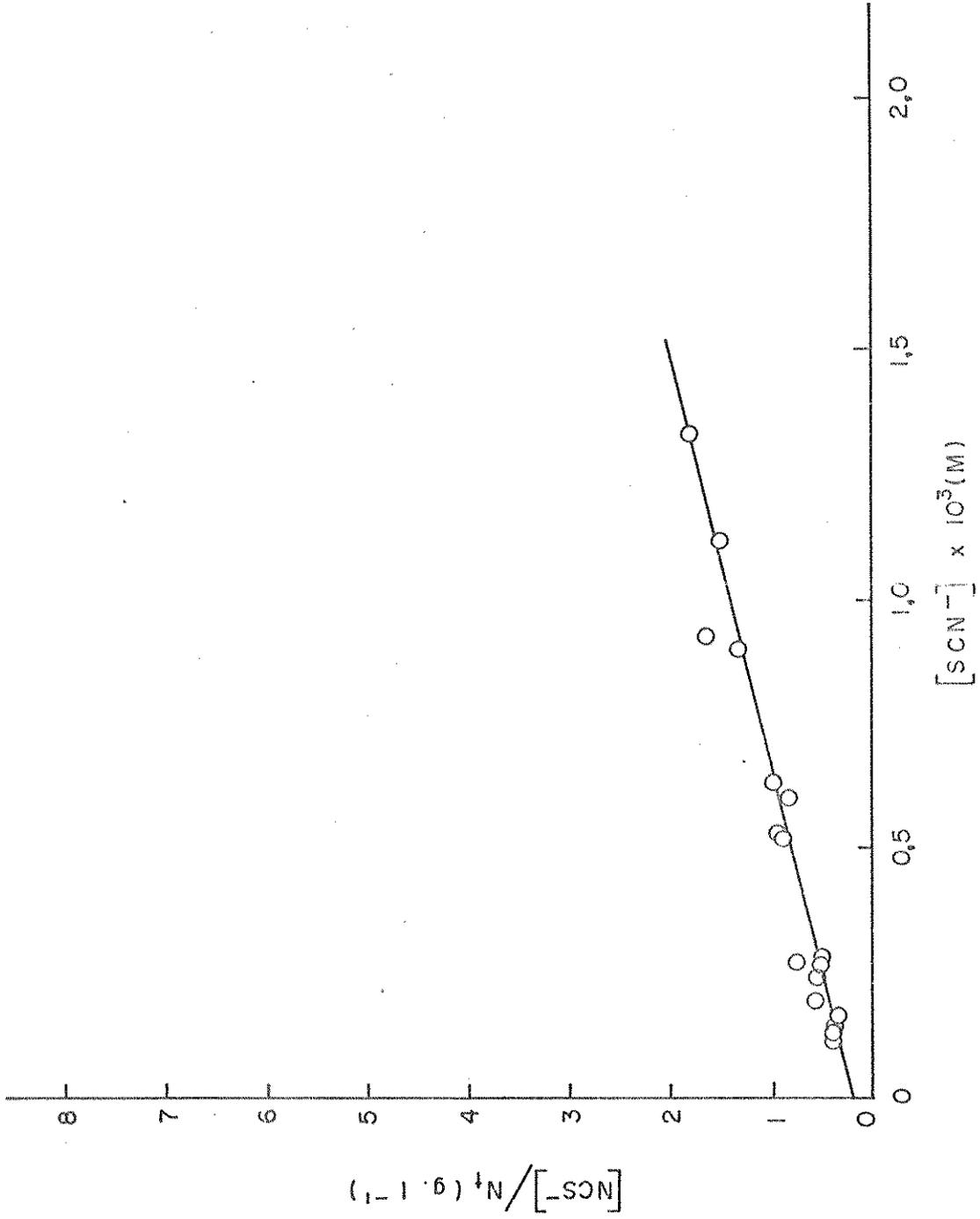


Figura 4.17. Linearização da isoterma de troca para o KSCN segundo a equação 4.5.

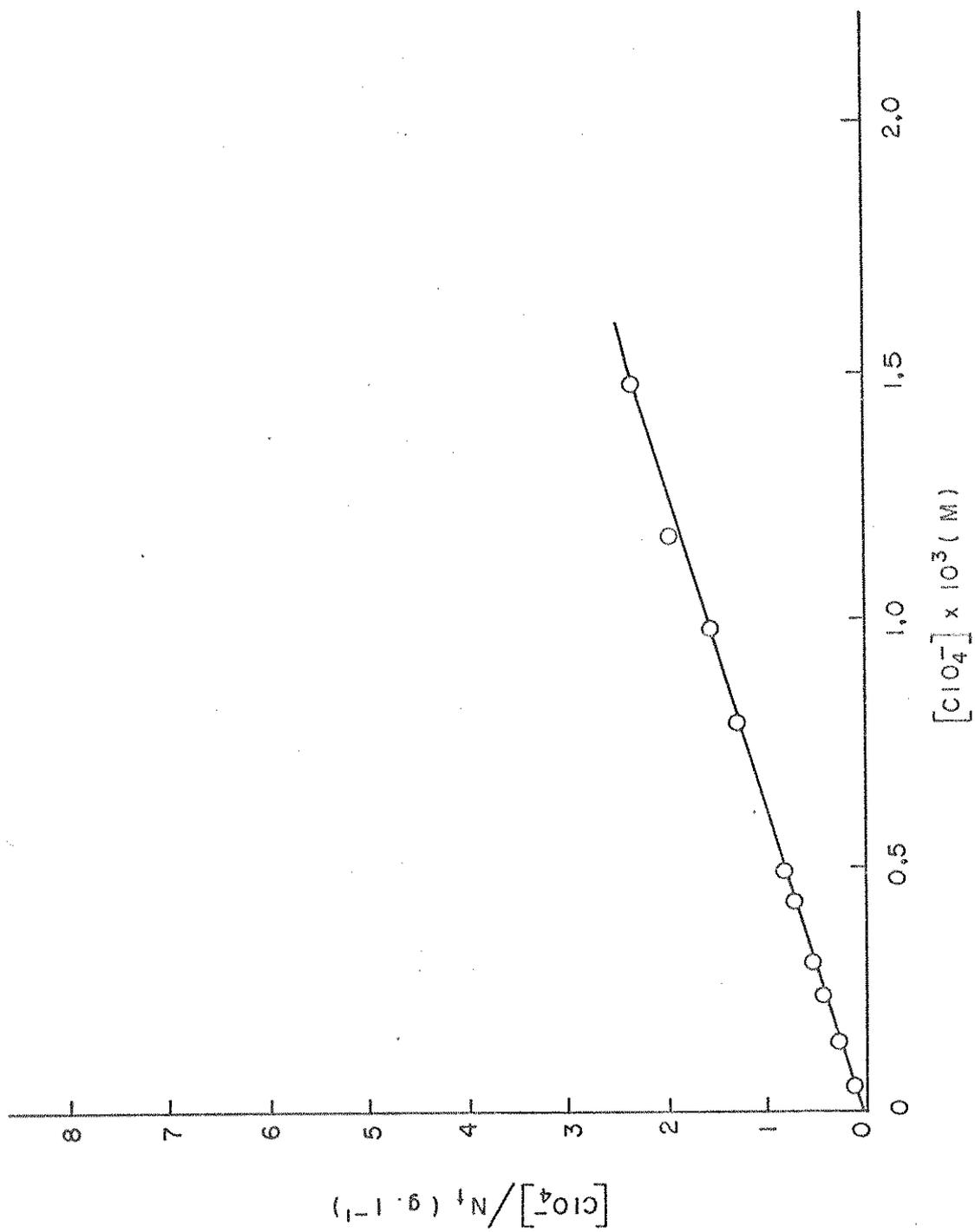


Figura 4.18. Linearização da isoterma de troca para o  $\text{NaClO}_4$  segundo a equação 4.5.

Para o equilíbrio 4.3., pode-se também definir a constante de equilíbrio, para o processo de troca, expressa pela seguinte equação:

$$K_{Cl}^Y = \frac{\bar{X}_{Y^-} \cdot f(SP^+Y^-) [Cl^-] \gamma_{Cl^-}}{\bar{X}_{Cl^-} \cdot f(SP^+Cl^-) [Y^-] \gamma_{Y^-}} \quad \text{equação 4.6.}$$

onde, considerando-se  $Y^-$  e  $Cl^-$  iguais a  $\underline{i}$ ,

$f(SP^+i^-)$  - é o coeficiente de atividade da espécie  $\underline{i}$  no sólido

$\gamma_i$  - é o coeficiente de atividade da espécie  $\underline{i}$  em solução

$\bar{X}_i$  - é a fração molar da espécie  $\underline{i}$  no sólido

$[i]$  - é a concentração molar da espécie  $\underline{i}$  na solução

Podemos reescrever a equação 4.6.

$$K_{Cl}^Y = k \frac{f(SP^+Y^-)}{f(SP^+Cl^-)} \quad \text{equação 4.7.}$$

onde

$$k = \frac{\bar{X}_{Y^-} \cdot [Cl^-] \gamma_{Cl^-}}{\bar{X}_{Cl^-} \cdot [Y^-] \gamma_{Y^-}} \quad \text{equação 4.8.}$$

Se a razão entre as espécies varia,  $k$  também varia e portanto  $k$  não é uma constante, denominada como coeficiente de atividade.

Pela aplicação da equação de Gibbs-Duhem<sup>(84)</sup>, obtemos as expressões:

$$\ln K_{Cl}^Y = \int_0^1 \ln k d\bar{X}_{Y^-} \quad \text{equação 4.9.}$$

$$\ln f(\text{SP}^+\text{Y}^-) = -(1-\bar{X}_{\text{Y}^-})\ln k + \int_{\bar{X}_{\text{Y}^-}}^1 \ln k d\bar{X}_{\text{Y}^-} \quad \text{equação 4.10.}$$

$$\ln f(\text{SP}^+\text{Cl}^-) = \bar{X}_{\text{Y}^-}\ln k - \int_0^{\bar{X}_{\text{Y}^-}} \ln k d\bar{X}_{\text{Y}^-} \quad \text{equação 4.11.}$$

Desde que o  $\ln k$  expressa somente as interações dentro do trocador, então,  $K_{\text{Cl}}^{\text{Y}}$ ,  $f(\text{SP}^+\text{Y}^-)$  e  $f(\text{SP}^+\text{Cl}^-)$  também as expressarão.

Pela equação 4.9., observa-se que  $K_{\text{Cl}}^{\text{Y}}$  representa uma média de todos os valores de  $k$  em todo o intervalo de composição iônica.

A avaliação exata de  $K_{\text{Cl}}^{\text{Y}}$  é muito trabalhosa, visto que requer um grande número de medidas de  $k$  na faixa de  $\bar{X}_{\text{Y}^-}$  de zero à unidade. Para uma estimativa de  $K_{\text{Cl}}^{\text{Y}}$  é suficiente calcular alguns valores de  $k$  e montar um gráfico do  $\log k$  em função de  $\bar{X}_{\text{Y}^-}$  e determinar o valor de  $K_{\text{Cl}}^{\text{Y}}$ , extrapolando-se ou interpolando-se a curva em  $\bar{X}_{\text{Y}^-} = 0,5$ . Então:

$$K_{\text{Cl}}^{\text{Y}} = [k]_{\bar{X}_{\text{Y}^-}=0,5} \quad \text{equação 4.12.}$$

Esta aproximação é exata quando o  $\log k$  é uma função linear de  $\bar{X}_{\text{Y}^-}$ , o que nem sempre ocorre, mas mesmo quando  $\log k$  não é uma função linear de  $\bar{X}_{\text{Y}^-}$  é possível se conseguir um valor exato utilizando-se a equação 4.12., e mesmo quando o valor obtido não é exato, o erro raramente é muito grande<sup>(18)</sup>.

Nas tabelas 4.2. a 4.9. encontram-se os valores das frações molares das respectivas espécies na superfície, seus coeficientes de seletividade e os coeficientes de atividade médios, calculados de acordo com a equação de Debye-Huckel<sup>(85)</sup>. Apesar das soluções

utilizadas serem diluídas, o cálculo dos coeficientes de atividade médios para os eletrólitos em solução foi feito e a razão, entre os coeficientes de atividade das espécies em solução, sendo as mesmas monovalentes, foi igual à unidade.

Com esses resultados foram construídas as curvas de  $\log k$  em função de  $\bar{X}_Y$ , representadas pelas figuras 4.19. a 4.26., de onde obteve-se os valores para a constante de equilíbrio em  $\bar{X}_Y=0,5$ .

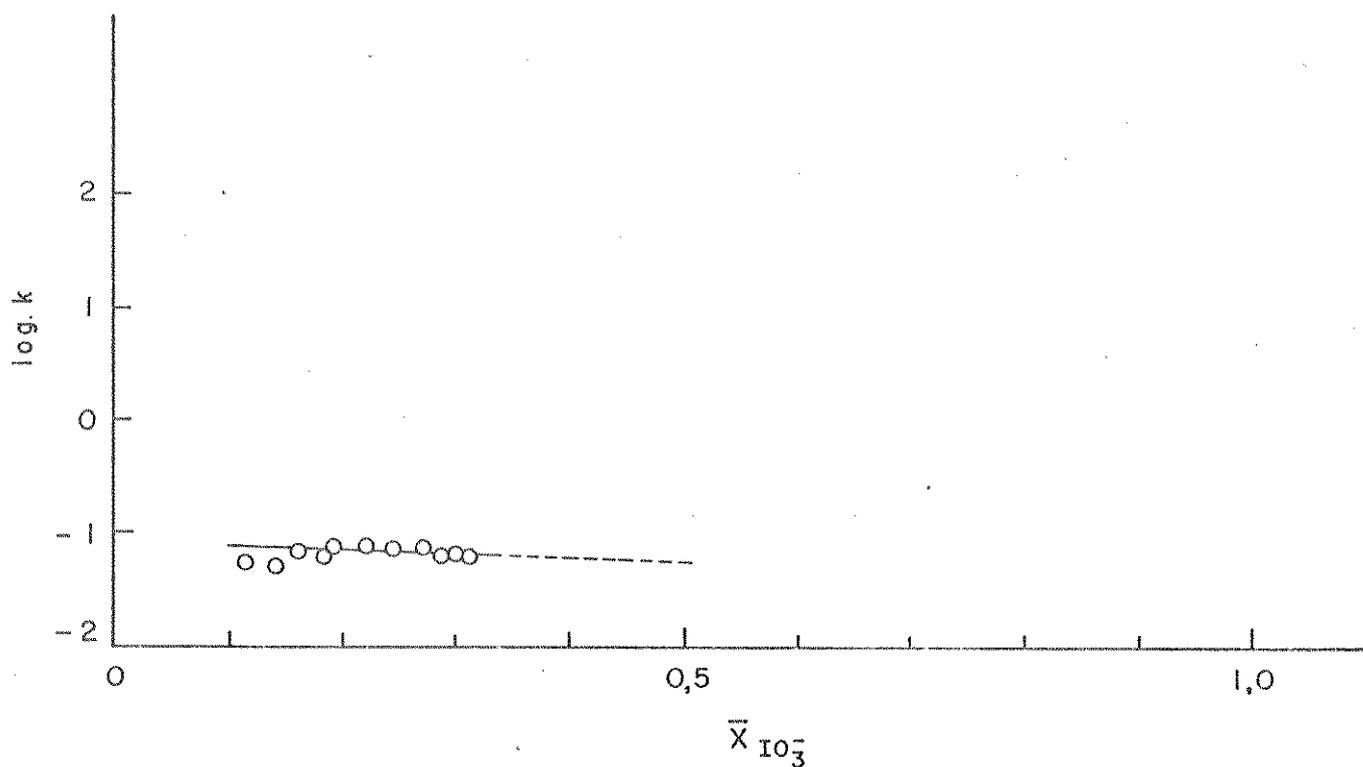


Figura 4.19. Representação gráfica do  $\log k$  em função de  $\bar{X}_Y$  para o  $KIO_3$

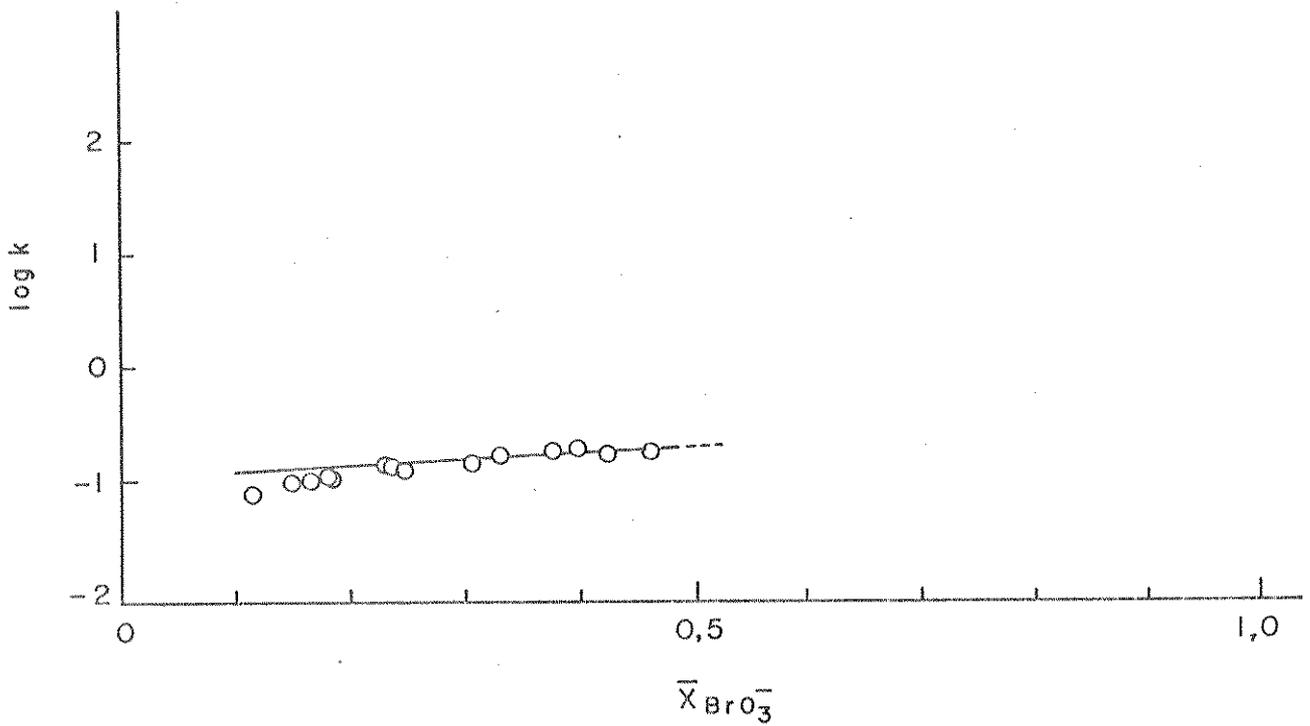


Figura 4.20. Representação gráfica do  $\log k$  em função de  $\bar{X}_Y$  para o  $\text{KBrO}_3$ .

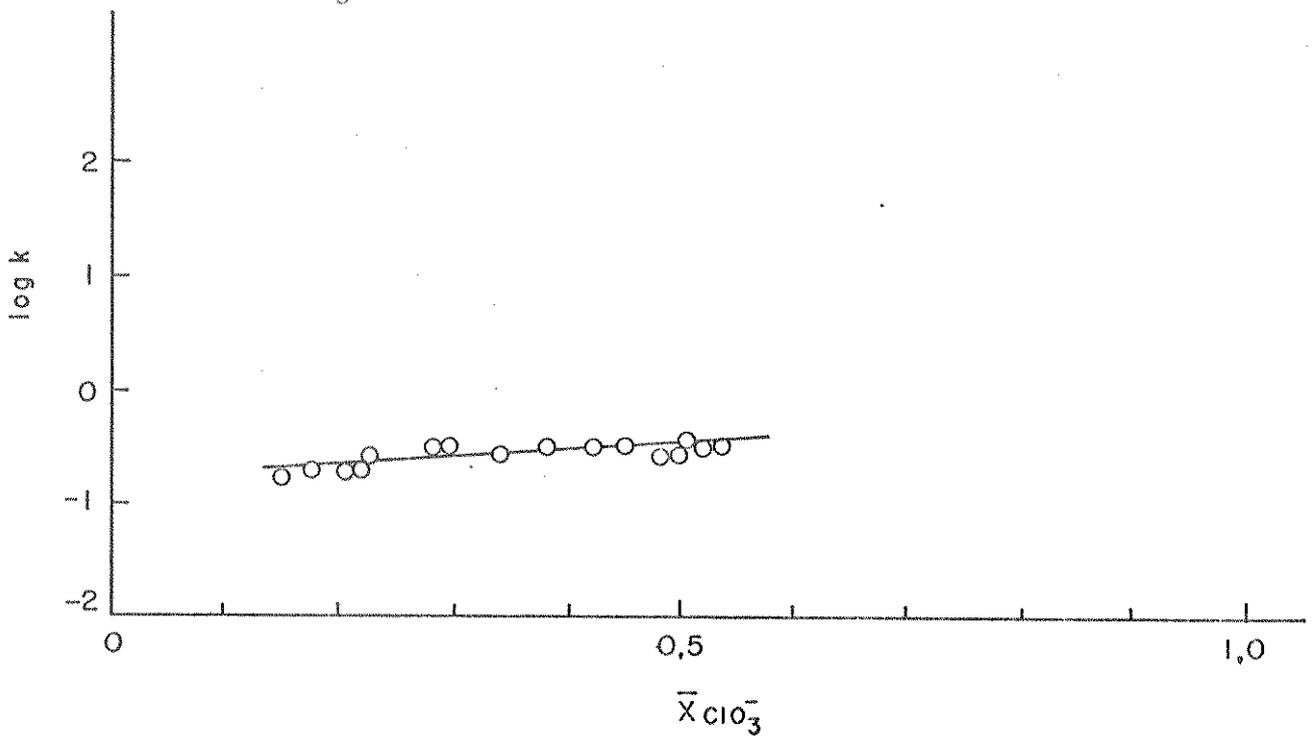


Figura 4.21. Representação gráfica de  $\log k$  em função de  $\bar{X}_Y$  para o  $\text{KClO}_3$ .

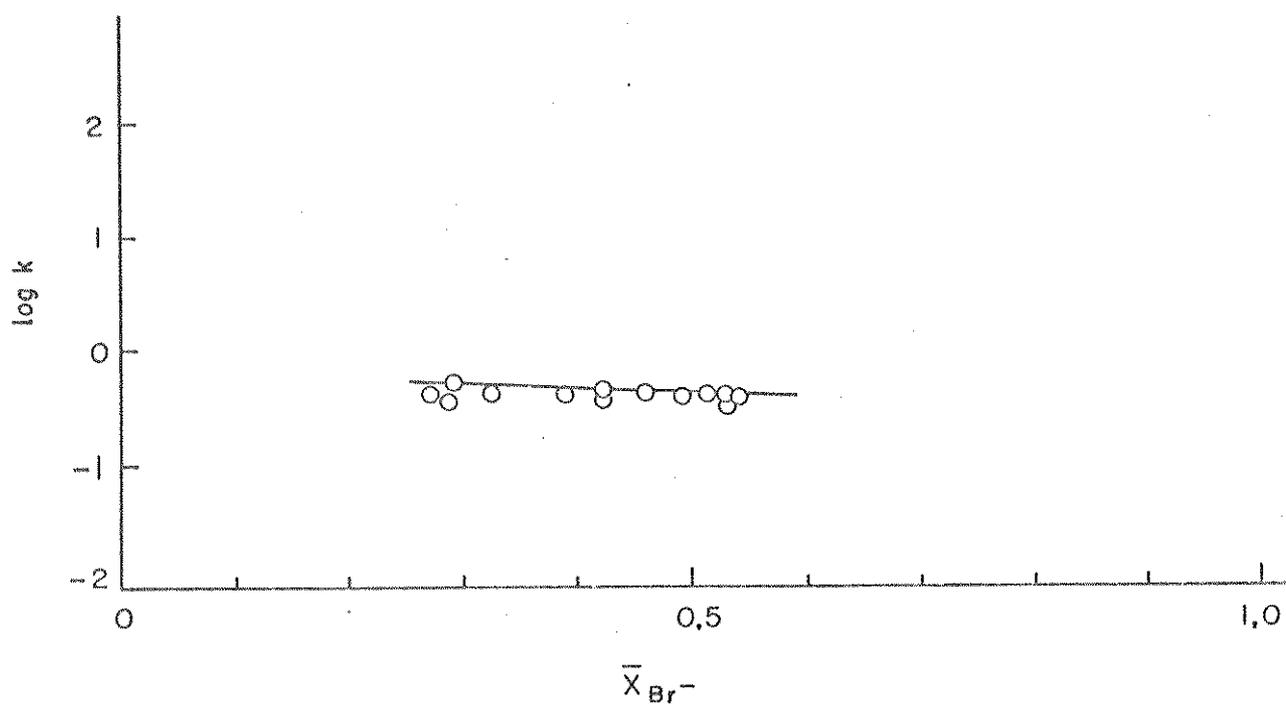


Figura 4.22. Representação gráfica do  $\log k$  em função de  $\bar{X}_Y$  para o KBr.

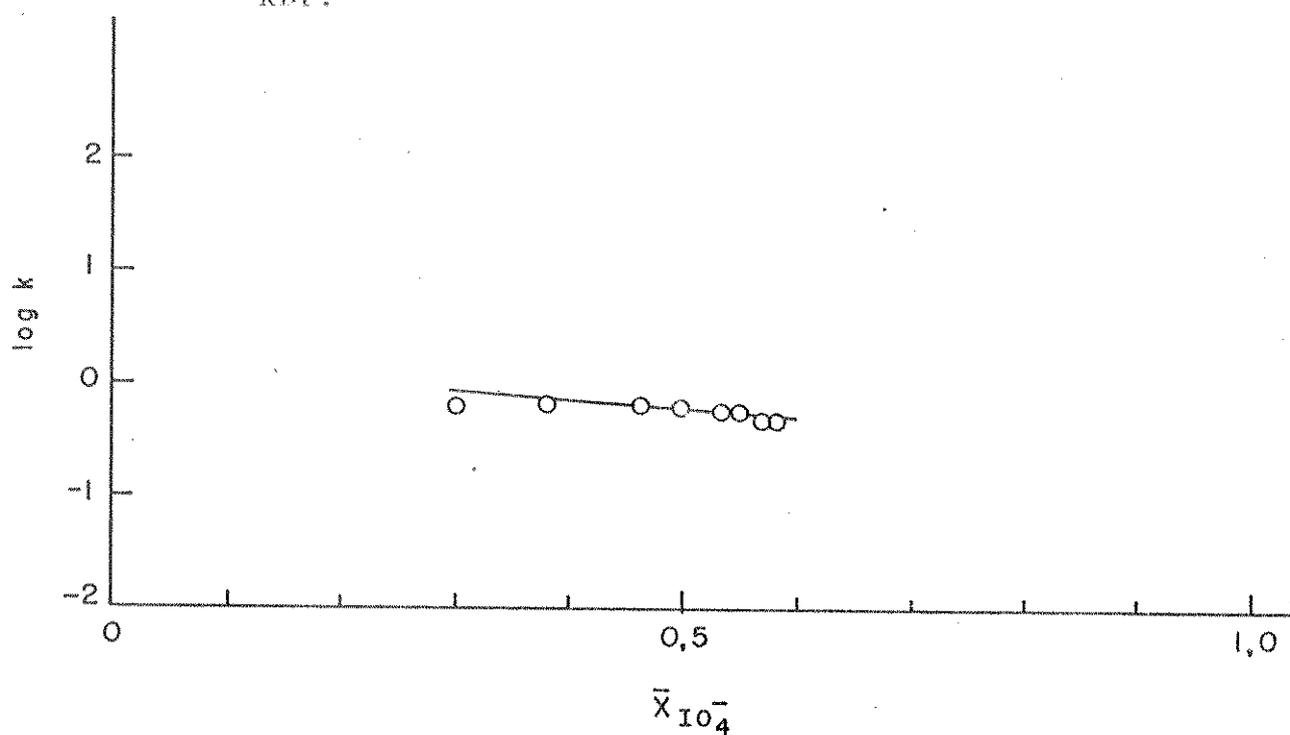


Figura 4.23. Representação gráfica do  $\log k$  em função de  $\bar{X}_Y$  para o  $NaIO_4$ .

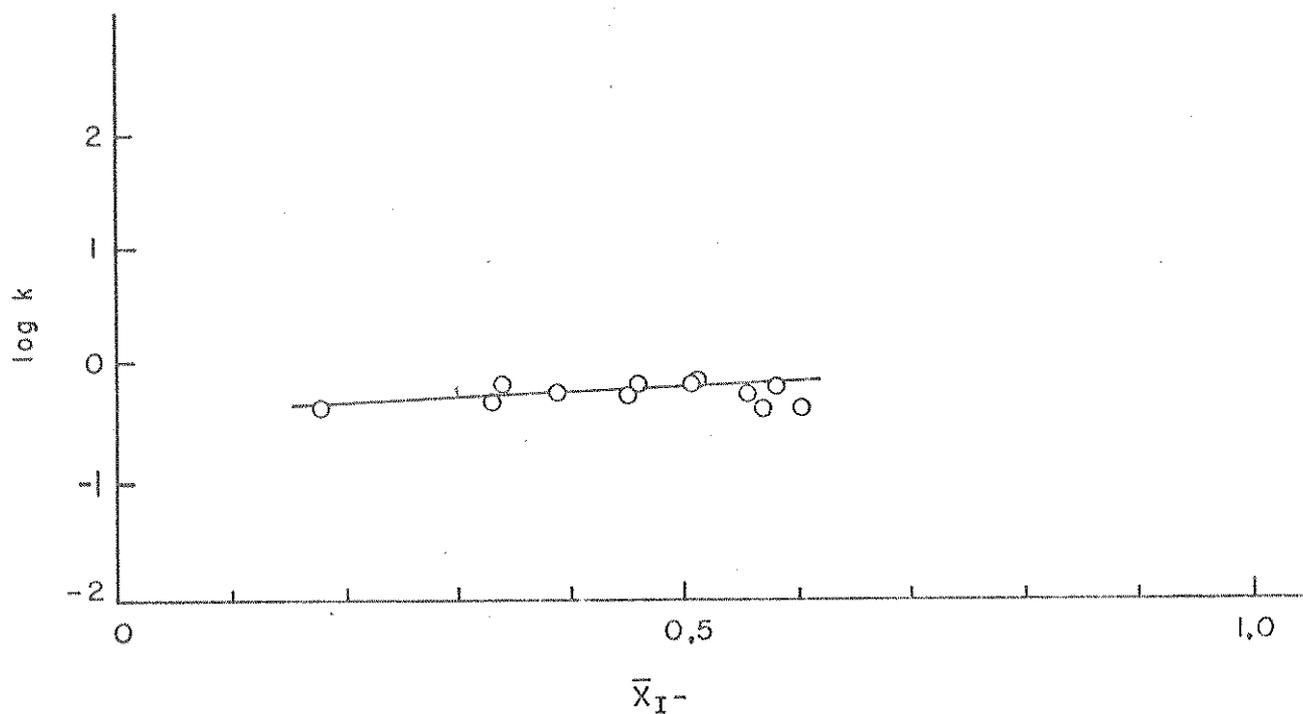


Figura 4.24. Representação gráfica do  $\log k$  em função de  $\bar{X}_Y$  para o KI.

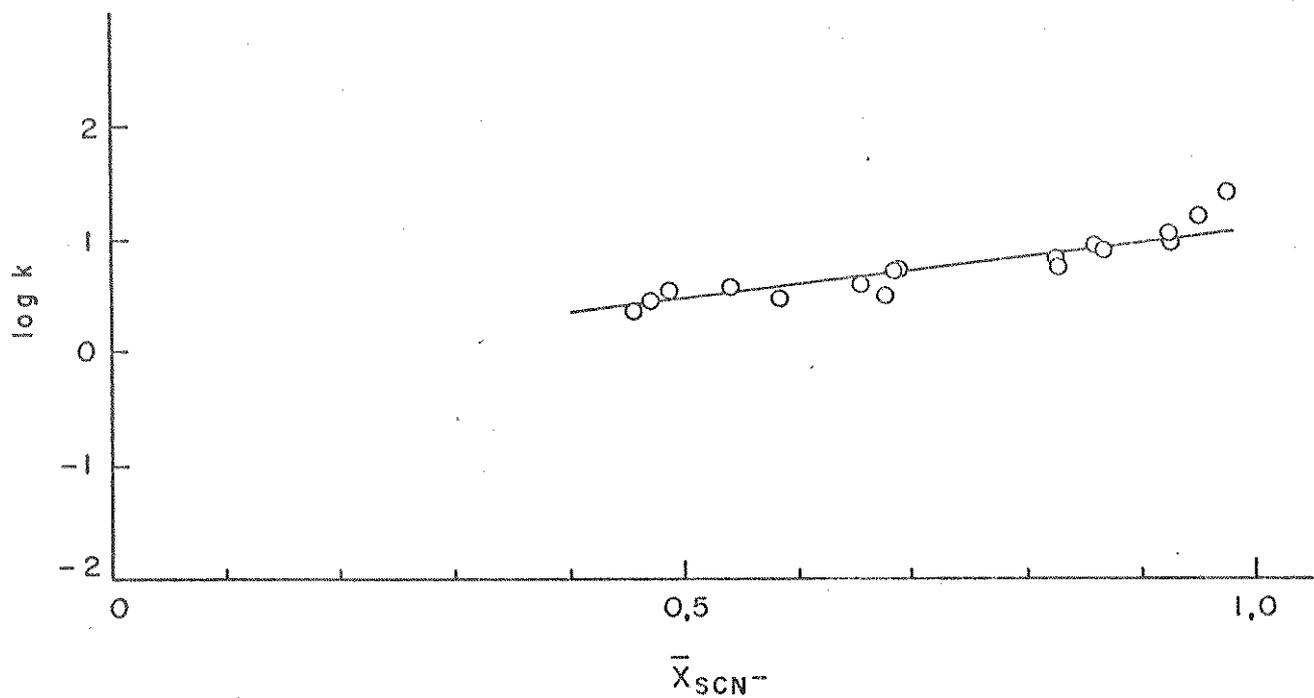


Figura 4.25. Representação gráfica de  $\log k$  em função de  $\bar{X}_Y$  para o KSCN.

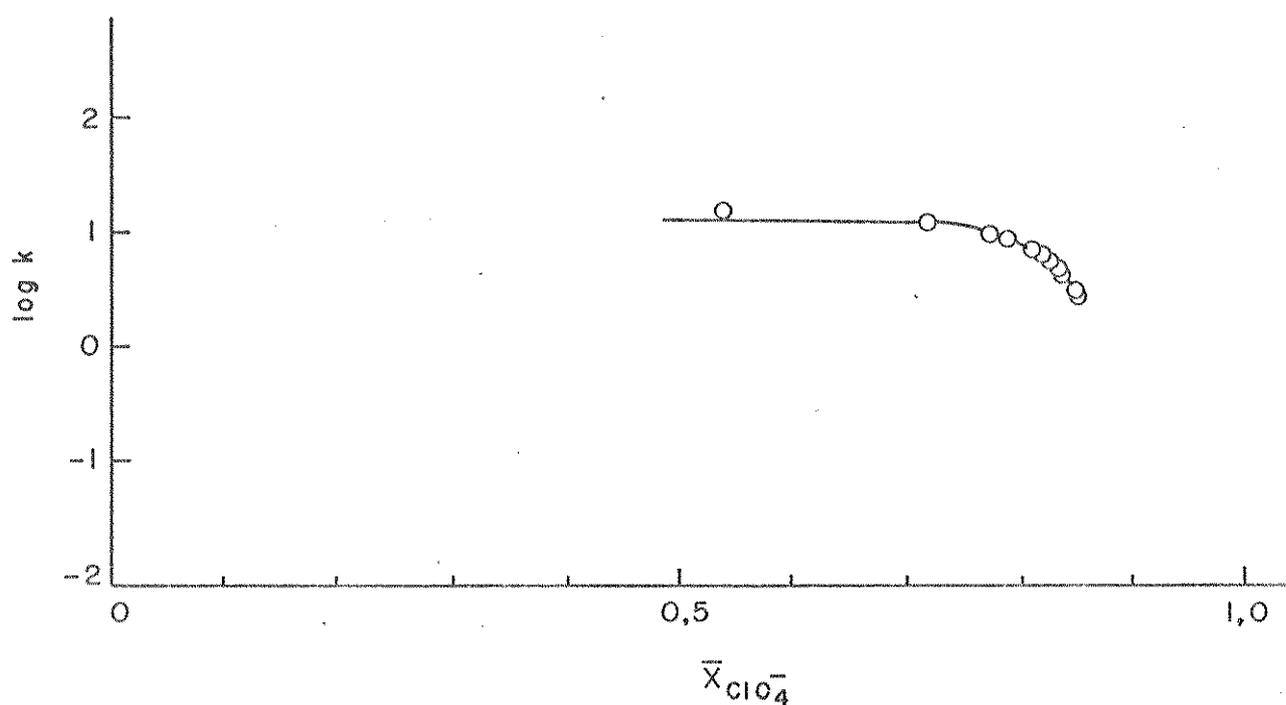


Figura 4.26. Representação gráfica do  $\log k$  em função de  $\bar{X}_Y$  para o  $\text{NaClO}_4$ .

#### 4.2.1. Constante Intrínseca de Ligação

Utilizando-se a equação 4.5., foi possível o cálculo da constante intrínseca de ligação ( $K$ ), que expressa a força de interação entre o cátion piridínio e o ânion. O significado desta constante é que, quanto maior o seu valor, maior será a força de interação entre o ânion  $Y^-$  e o  $SP^+$ .

Considerando-se o modelo de Langmuir, a interação íon-sítio deve ser a mesma em todos os sítios, ou seja, a ligação entre um ânion e um sítio não afeta a ligação de outro ânion com o sítio vizinho, exceto quando o primeiro reduz os espaços disponíveis para o segundo.

Dos valores de K, mostrados na tabela 4.10., dentre os ânions aqui estudados, o perclorato mostra uma maior força interativa com o cátion piridínio, pelo alto valor de sua constante intrínseca de ligação.

Tabela 4.10. Valores de K, n e  $K_{Cl}^Y$ , à temperatura de 25,0°C.

Ânion	n	$K \times 10^{-3} (M^{-1})$	$K_{Cl}^Y$ (a)
$IO_3^-$	0,433	1,31	0,056
$BrO_3^-$	0,660	1,14	0,209
$ClO_3^-$	0,720	1,65	0,355
$Br^-$	0,640	3,09	0,417
$IO_4^-$	0,670	3,89	0,575
$I^-$	0,723	2,94	0,631
$SCN^-$	1,00	5,42	3,17
$ClO_4^-$	0,870	36,1	15,8

(a) Valores calculados de acordo com a equação 4.9.

Para os valores encontrados, a seguinte ordem, segundo a força de interação entre o ânion e o cátion piridínio, foi obtida:



O grau de interação entre o cátion no trocador aniônico e

os ânions é afetado, tanto pela geometria do ânion como por sua polarizabilidade. Com os halatos o eixo de polarização torna-se quase equivalente, do clorato para o iodato. Esses ânions, de geometria piramidal, não são simétricos, e as forças íon-dipolo atuam em sentido oposto às forças de polarização. Estes fatos associados ao efeito de deslocalização de carga no anel aromático do  $SP^+$ , provavelmente contribuem para o seu baixo grau de interação.

O tiocianato possui alta polarizabilidade, como também contribui para a deslocalização de carga e sua estrutura linear favorece uma maior interação com o  $SP^+$ . Os haletos de geometria esférica, entretanto, apresentam valores similares para a força de interação.

A configuração tetraédrica do perclorato, que possui alta força de polarização, refletida por sua refração iônica<sup>(27)</sup>, é aqui confirmada pela grande interação entre o  $SP^+$  e este ânion, além do fato que o mesmo possui uma baixa solubilidade com o cátion piridínio, fator esse que contribui para uma forte interação entre os dois.

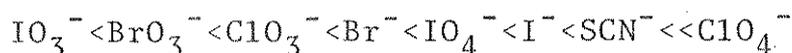
O valor de  $n$  representa a fração molar do ânion trocado, portanto, o produto de  $n$  e  $N_0$  resulta no número de moles máximo do ânion  $Y^-$ , que poderá ocupar o trocador aniônico. É interessante notar que, os altos valores de  $n$  significam que o cloreto do suporte pode ser trocado quase completamente, mesmo que a interação entre o cátion piridínio e o ânion  $Y^-$  seja fraca.

Como pode-se observar pela tabela 4.10., o tiocianato e o perclorato trocam quase que inteiramente o cloreto do suporte, mas

apesar do perclorato apresentar uma força de interação muito maior com o  $SP^+$ , o tiocianato é capaz de substituir todo o cloreto do su porte.

#### 4.2.2. Constante de Equilíbrio ou Constante de Seletividade

Observando-se a tabela 4.10., para os valores de  $K_{Cl}^Y$ , obteve-se a seguinte sequência de seletividade do CPI, em relação aos ânions estudados:



O perclorato e o tiocianato são os ânions que apresentam os maiores valores de  $K_{Cl}^Y$ , portanto existe uma maior seletividade do CPI em relação a estes ânions.

Várias teorias foram desenvolvidas para a elucidação do processo de troca aniônica e sua seletividade que, no caso da troca catiônica, são bem definidas.

A correlação entre a seletividade e o raio iônico hidratado falha completamente, na tentativa de explicar o processo de troca aniônica, comprovado pelo fato que o perclorato possui uma seletividade muito maior, em relação a todos os ânions monovalentes, apesar de sua mobilidade ser menor, como ficou aqui demonstrado.

Nota-se que a sequência obtida para a seletividade destes ânions não foi a mesma que se obteve para a constante intrínseca de ligação. Deve-se lembrar que a seletividade aniônica, para o ca

so de sais quaternários de amônio, não é somente governada por interações diretas entre o cátion imobilizado e os contra-íons, mas também, por outras interações, ou seja, uma forte interação entre o ânion e o cátion imobilizado não garante uma alta seletividade, a menos que não exista uma interação semelhante com o co-íon (cátion em solução) ou com a água.

Um fator, que pode justificar a alta constante de equilíbrio do perclorato, está no fato que este ânion possui baixa energia de hidratação e portanto pode romper a barreira energética mais facilmente ao entrar no trocador.

Embora a ordem de seletividade para os haletos seja muito bem explicada pela polarizabilidade destes ânions, no caso dos halatos isso já não acontece. Pode-se explicar a sequência de seletividade para os halatos, levando-se em consideração que se um ânion possui a propriedade de retirar prótons da água, quanto maior essa habilidade maior será sua afinidade pela fase aquosa. Portanto, o iodato deverá ter menor afinidade pelo CPI, seguido do bromato e do clorato, como se justifica pela sequência obtida para estes ânions.

O comportamento do perclorato em relação ao CPI é bem diferenciado dos demais ânions estudados. Como sais de amônio quaternários deste ânion são em sua maioria insolúveis, pode-se supor que este fato contribua grandemente para sua alta afinidade.

A alta seletividade para o perclorato e para o tiocianato pode ser explicada por suas formas geométricas e suas refrações iônicas, como para os íon haletos<sup>(27)</sup>. Seus arranjos estruturais, te

traédrico para o perclorato e linear para o tiocianato, como também suas polarizabilidades, determinam o alto valor da constante de equilíbrio para estes ânions.

#### 4.3. Estudo Competitivo entre Perclorato e Vários Ânions

Como foi demonstrado anteriormente, o CPI apresenta maior ou menor afinidade por certos ânions. Pela análise dos valores da constante de equilíbrio, dados na tabela 4.10., poder-se-ia prever quais ânions seriam seletivamente trocados pelo material funcionalizado.

O efeito causado pela presença de mais de um ânion em solução frente ao CPI foi investigado, observando-se o comportamento de troca do  $\text{ClO}_3^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{BrO}_3^-$ ,  $\text{IO}_3^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{IO}_4^-$  e  $\text{SCN}^-$ , na presença do perclorato (ânion competidor) em várias concentrações. O ânion  $\text{Y}^-$  teve sua concentração fixa, em quantidade superior à capacidade de troca do CPI. Nestas experiências utilizou-se o CPI(II) com capacidade de troca de  $0,47 \times 10^3$  moles.g<sup>-1</sup>. O perclorato sofreu uma variação de concentração de zero até praticamente o dobro da concentração do ânion  $\text{Y}^-$ , na maioria dos casos.

As tabelas 4.11. a 4.17. mostram os resultados obtidos para cada sistema. Alguns sistemas ( $\text{ClO}_4^-/\text{IO}_4^-$ ;  $\text{ClO}_4^-/\text{IO}_3^-$ ;  $\text{ClO}_4^-/\text{Br}^-$  e  $\text{ClO}_4^-/\text{ClO}_3^-$ ) apresentaram relação entre concentrações abaixo de dois, devido ao fato de que as condições experimentais não permitiram relações de concentrações maiores dentro da capacidade do vaso termostático. Mesmo assim, este fato não interferiu nos resultados

obtidos e todas as medidas foram feitas à temperatura de  $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ .

O equilíbrio ternário é bastante complexo, onde várias variáveis estão envolvidas, mas empiricamente pode-se demonstrar o comportamento para cada espécie aniônica durante a competição.

Considerando-se o desaparecimento relativo da espécie  $Y^-$  na superfície como:

$$DR = \frac{\bar{X}_{OY^-} - \bar{X}_{Y^-}}{\bar{X}_{OY^-}} \quad \text{equação 4.13.}$$

onde:

DR - é o desaparecimento relativo da espécie  $Y^-$

$\bar{X}_{OY^-}$  - é a fração molar do ânion  $Y^-$  no trocador na ausência do ânion competidor

$\bar{X}_{Y^-}$  - a fração molar do ânion  $Y^-$  no trocador na presença do ânion competidor

Em função do aumento da relação entre concentrações das duas espécies ( $C_{ClO_4^-}/C_{Y^-}$ ), pode-se, então, observar que, à medida que a relação entre as concentrações aumenta, existe uma correlação com o decréscimo da espécie  $Y^-$  na superfície do trocador. Este comportamento é demonstrado na figura 4.27.

Como dito anteriormente, pelos valores da constante de equilíbrio poder-se-ia prever o comportamento destes sistema. Devido ao alto valor da constante de equilíbrio, o perclorato ( $K_{Cl}^Y = 15,8$ ) seria o ânion de maior afinidade ao CPI, e este fato realmente verificou-se pelos resultados aqui obtidos.

Tabela 4.11. Resultados obtidos para a competição entre perclorato e tiocianato.  $CPI(II) = 0,47 \times 10^{-3} \text{ mol.g}^{-1}$

$\frac{C_{\text{ClO}_4^-}}{C_{\text{SCN}^-}}$	$\bar{X}_{\text{SCN}^-}$	$\bar{X}_{\text{ClO}_4^-}$	$\bar{X}_{\text{Cl}^-}$	$\frac{\bar{X}_{\text{oSCN}} - \bar{X}_{\text{SCN}}}{\bar{X}_{\text{oSCN}}}$
0	0,509	0	0,491	0
0,20	0,494	0,174	0,331	0,03
0,50	0,433	0,381	0,186	0,15
0,80	0,384	0,460	0,156	0,25
1,00	0,350	0,527	0,123	0,31
1,40	0,314	0,541	0,145	0,38
1,60	0,281	0,575	0,144	0,45
2,00	0,255	0,613	0,132	0,50

Tabela 4.12. Resultados obtidos para a competição entre perclorato e iodeto.  $CPI(II) = 0,47 \times 10^{-3} \text{ mol.g}^{-1}$

$\frac{C_{\text{ClO}_4^-}}{C_{\text{I}^-}}$	$\bar{X}_{\text{I}^-}$	$\bar{X}_{\text{ClO}_4^-}$	$\bar{X}_{\text{Cl}^-}$	$\frac{\bar{X}_{\text{oI}} - \bar{X}_{\text{I}^-}}{\bar{X}_{\text{oI}}}$
0	0,595	0	0,405	0
0,20	0,509	0,212	0,279	0,14
0,50	0,360	0,396	0,244	0,39
0,80	0,316	0,455	0,229	0,47
1,00	0,289	0,449	0,262	0,51
1,40	0,251	0,534	0,214	0,58
1,60	0,251	0,541	0,208	0,58
2,00	0,226	0,592	0,182	0,62

Tabela 4.13. Resultados obtidos para a competição entre o perclorato e o brometo.  $CPI(II) = 0,47 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{g}^{-1}$

$\frac{C_{\text{ClO}_4^-}}{C_{\text{Br}^-}}$	$\bar{X}_{\text{Br}^-}$	$\bar{X}_{\text{ClO}_4^-}$	$\bar{X}_{\text{Cl}^-}$	$\frac{\bar{X}_{\text{oBr}} - \bar{X}_{\text{Br}}}{\bar{X}_{\text{oBr}}}$
0	0,626	0	0,374	0
0,20	0,524	0,210	0,267	0,16
0,50	0,444	0,298	0,258	0,29
0,80	0,400	0,368	0,232	0,36
1,00	0,349	0,437	0,214	0,44
1,20	0,345	0,449	0,206	0,45
1,49	0,314	0,460	0,226	0,50
1,69	0,297	0,474	0,229	0,53

Tabela 4.14. Resultados obtidos para a competição entre o perclorato e o clorato.  $CPI(II) = 0,47 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{g}^{-1}$

$\frac{C_{\text{ClO}_4^-}}{C_{\text{ClO}_3^-}}$	$\bar{X}_{\text{ClO}_3^-}$	$\bar{X}_{\text{ClO}_4^-}$	$\bar{X}_{\text{Cl}^-}$	$\frac{\bar{X}_{\text{oClO}_3} - \bar{X}_{\text{ClO}_3}}{\bar{X}_{\text{oClO}_3}}$
0	0,458	0	0,542	0
0,20	0,319	0,453	0,228	0,30
0,40	0,235	0,690	0,074	0,49
0,60	0,188	0,760	0,052	0,59
0,80	0,253	0,691	0,057	0,45
1,00	0,217	0,742	0,041	0,53
1,20	0,203	0,748	0,049	0,56
1,45	0,181	0,760	0,059	0,60

Tabela 4.15. Resultados obtidos para a competição entre perclorato e periodato.  $CPI(II) = 0,47 \times 10^{-3} \text{ mol.g}^{-1}$

$\frac{C_{ClO_4^-}}{C_{IO_4^-}}$	$\bar{X}_{IO_4^-}$	$\bar{X}_{ClO_4^-}$	$\bar{X}_{Cl^-}$	$\frac{\bar{X}_{OIO_4^-} - \bar{X}_{IO_4^-}}{\bar{X}_{OIO_4^-}}$
0	0,343	0	0,657	0
0,20	0,264	0,430	0,306	0,23
0,40	0,193	0,743	0,064	0,44
0,60	0,132	0,795	0,073	0,62
0,80	0,105	0,864	0,031	0,69
1,00	0,075	0,867	0,057	0,78
1,20	0,044	0,894	0,063	0,87
1,50	0,029	0,967	0,004	0,92

Tabela 4.16. Resultados obtidos para a competição entre perclorato e bromato.  $CPI(II) = 0,47 \times 10^{-3} \text{ mol.g}^{-1}$

$\frac{C_{ClO_4^-}}{C_{BrO_3^-}}$	$\bar{X}_{BrO_3^-}$	$\bar{X}_{ClO_4^-}$	$\bar{X}_{Cl^-}$	$\frac{\bar{X}_{OBrO_3^-} - \bar{X}_{BrO_3^-}}{\bar{X}_{OBrO_3^-}}$
0	0,261	0	0,739	0
0,20	0,169	0,357	0,474	0,35
0,50	0,069	0,703	0,228	0,74
0,80	0,015	0,766	0,218	0,94
1,00	0	0,795	0,205	1,00
1,40	0	0,810	0,190	1,00
1,60	0	0,833	0,167	1,00
2,00	0	0,823	0,177	1,00

Tabela 4.17. Resultados obtidos para a competição entre o perclorato e o iodato.  $CPI(II) = 0,47 \times 10^{-3} \text{ mol.g}^{-1}$

$\frac{C_{\text{ClO}_4^-}}{C_{\text{IO}_3^-}}$	$\bar{X}_{\text{IO}_3^-}$	$\bar{X}_{\text{ClO}_4^-}$	$\bar{X}_{\text{Cl}^-}$	$\frac{\bar{X}_{\text{oIO}_3^-} - \bar{X}_{\text{IO}_3^-}}{\bar{X}_{\text{oIO}_3^-}}$
0	0,200	0	0,800	0
0,20	0,058	0,487	0,459	0,71
0,40	0	0,797	0,203	1,00
0,60	0	0,838	0,162	1,00
0,80	0	0,821	0,179	1,00
1,00	0	0,817	0,183	1,00
1,40	0	0,829	0,171	1,00
1,55	0	0,841	0,159	1,00

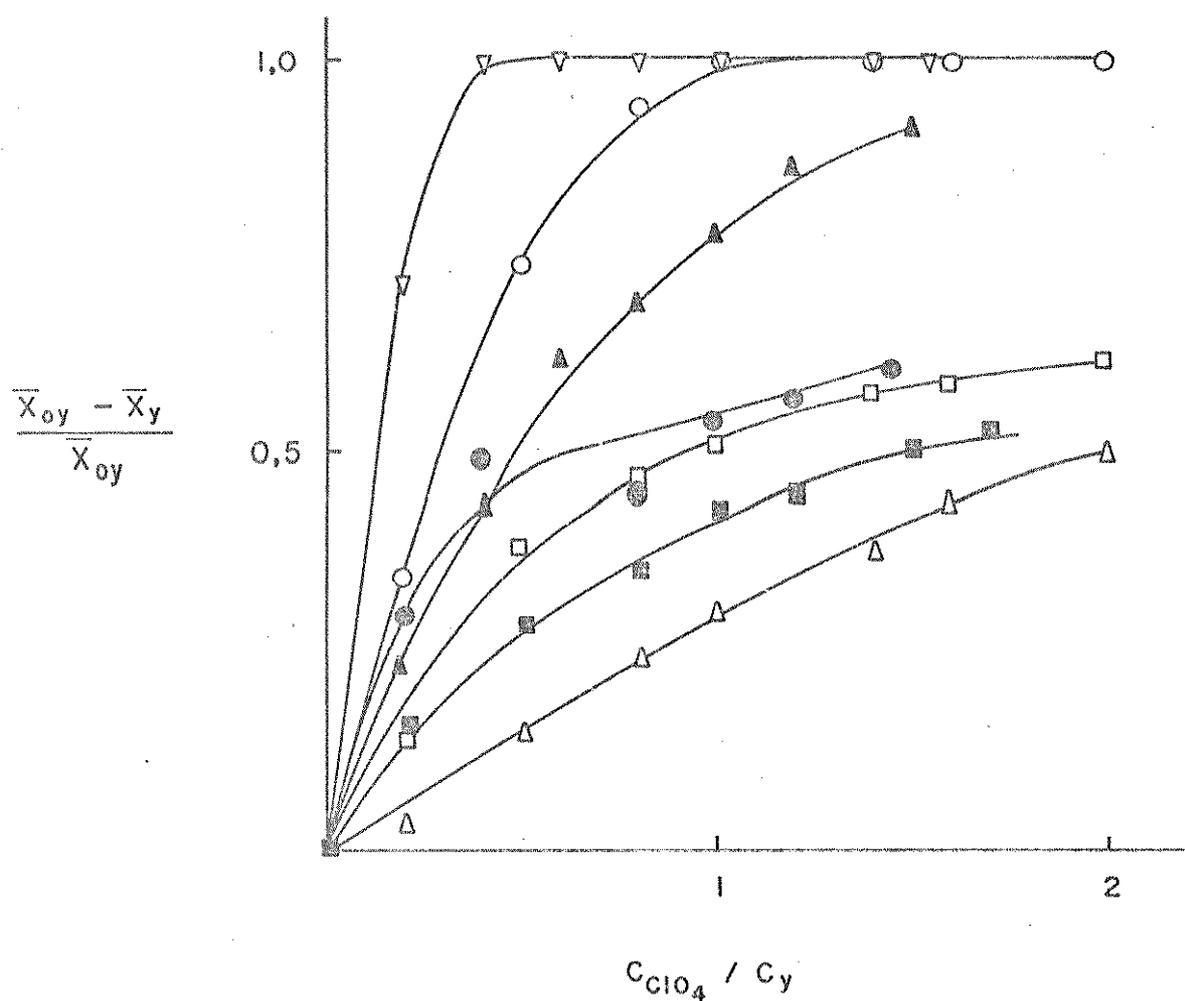
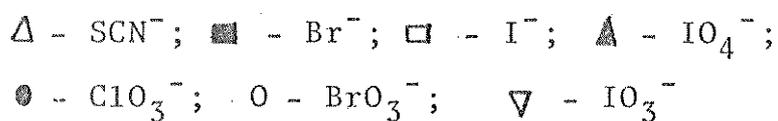


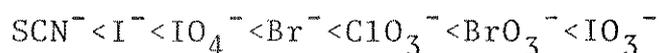
Figura 4.27. Influência do perclorato no processo de troca aniônica



Observou-se que a presença do perclorato realmente afeta o comportamento de todos esses ânions frente ao CPI, mesmo onde ele encontre-se em baixa concentração.

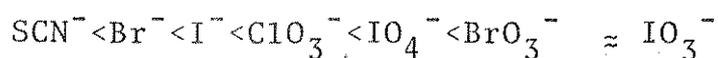
Comparando-se as constantes de equilíbrio para essas espécies aniônicas, poder-se-ia esperar que a influência causada pela

presença do perclorato em solução se manifestaria na ordem crescente:



Na figura 4.27., podemos observar que a constante de equilíbrio, de cada sistema isolado, pode determinar seu comportamento frente ao trocador aniônico na presença de outra espécie. Quando a relação de concentrações é 0,2, a ordem sugerida pela constante de equilíbrio se verificou, com ligeiro desvio do periodato. Com o aumento da concentração de perclorato ocorre um certo desvio na ordem acima citada, mais pronunciado no caso do periodato, que será comentado posteriormente. Deve-se lembrar aqui que as constantes de equilíbrio para o brometo, periodato e iodeto, um pouco menos para o clorato, não possuem valores bem diferenciados entre si, sendo portanto aceitável esse desvio.

Para uma relação entre concentrações igual à unidade, onde temos quantidades equimolares das duas espécies em solução, verificou-se a seguinte ordem:



Nota-se que o tiocianato é a espécie aniônica que sofre o menor efeito causado pela presença do perclorato em solução e que o bromato e iodato são as que mais sofrem esse efeito. Para o bromato e o iodato, que possuem menores valores para a constante de

equilíbrio, a influência do perclorato é tão grande que a troca desses ânions, em determinadas concentrações, chegou a ser nula.

O periodato em solução possui um comportamento não ideal. Este ânion, em solução, pode se apresentar na forma de orto-, meta- e para-periodato<sup>(88)</sup>. Cada uma destas formas possui geometria e esfera de hidratação diferentes e esse polimorfismo se deve, geralmente, a diferenças de pH.

A troca aniônica, e a constante de equilíbrio que expressa o fenômeno, é influenciada significativamente pelas modificações no arranjo estrutural da água. A presença de um ânion em solução causa distúrbios no arranjo estrutural da água, por interações água-íon. Durante um processo de troca aniônica, o ânion que entra no trocador tende a rearranjar sua esfera de hidratação.

Todas as medidas foram realizadas em pH neutro, e considerou-se que o periodato se apresentou na forma de meta-periodato ( $\text{IO}_4^-$ ). Mas durante o processo de competição, onde no equilíbrio tem-se três espécies competindo pelo sítio de troca, a presença do perclorato, apesar deste ânion não sofrer hidrólise, pode causar uma perturbação na solução, que por sua vez pode influir nas interações água-íon e na forma polimórfica do periodato. Esta perturbação pode causar uma modificação na maneira como o CPI recebe estas espécies e portanto desviar o comportamento do periodato, afetando sua constante de equilíbrio.

Apesar do comportamento do periodato, notou-se, com os dados obtidos, que a constante de seletividade realmente representa a afinidade do trocador pelo ânion  $\text{Y}^-$  e que quanto maior o seu va-

lor maior será esta afinidade pelo CPI.

#### 4.4. Influência da Temperatura no Processo de Troca do Iodato e do Perclorato

Como todo equilíbrio, o processo de troca aniônica está sujeito aos efeitos causados pelas mudanças nas condições experimentais, tais como o efeito causado pela variação de temperatura. Esses efeitos podem ser sentidos através das variações nos valores da constante de equilíbrio.

Por definição, a energia livre para o sistema é expressa por:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \text{equação 4.14.}$$

Para o equilíbrio 4.3., a energia livre se relaciona com a constante de equilíbrio pela equação:

$$RT \ln K_{Cl}^Y = \Delta G \quad \text{equação 4.15.}$$

Aplicando-se 4.15. em 4.14., temos:

$$RT \ln K_{Cl}^Y = \Delta H - T\Delta S \quad \text{equação 4.16.}$$

e rearranjando-se a equação 4.16.:

$$\ln K_{Cl}^Y = \frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta S}{R} \quad \text{equação 4.17.}$$

Construindo-se um gráfico de  $\ln K_{C1}^Y$  em função de  $1/T$ , pode-se avaliar a variação da entalpia para o sistema.

Nas tabelas 4.18. a 4.20. encontram-se os dados obtidos para o iodato nas temperaturas de 288, 293 e 303 K, respectivamente. A figura 4.28. representa as isotermas para o processo de troca a cada temperatura. Os dados referentes à temperatura de 298 K encontram-se na tabela 4.2.

Tabela 4.18. Dados referentes à troca aniônica do  $\text{KIO}_3$  à  $15^\circ\text{C}$ .

$$\text{CPI(I)} = 0,75 \times 10^{-3} \text{ mol.g}^{-1}$$

$N_t \times 10^3$ ( $\text{mol.g}^{-1}$ )	$[\text{Cl}^-] \times 10^3$ (M)	$[\text{IO}_3^-] \times 10^3$ (M)	$\bar{X}_{\text{Cl}^-}$	$\bar{X}_{\text{IO}_3^-}$	k	$\gamma_{\pm\text{KCl}}$	$\gamma_{\pm\text{KIO}_3}$	log k
0,131	0,159	0,352	0,826	0,174	0,095	0,974	0,974	-1,02
0,167	0,209	0,507	0,778	0,222	0,117	0,970	0,970	-0,932
0,213	0,247	0,776	0,718	0,282	0,125	0,964	0,964	-0,903
0,234	0,284	0,943	0,689	0,311	0,136	0,960	0,960	-0,867
0,264	0,294	1,24	0,650	0,350	0,128	0,956	0,956	-0,893
0,276	0,349	1,39	0,634	0,366	0,145	0,953	0,953	-0,839
0,296	0,345	1,70	0,607	0,393	0,131	0,949	0,949	-0,883
0,305	0,386	1,86	0,596	0,404	0,140	0,947	0,947	-0,854

Tabela 4.19. Dados referentes à troca aniônica do  $\text{KIO}_3$  à  $20^\circ\text{C}$ .

$$\text{CPI(I)} = 0,75 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{g}^{-1}$$

$N_t \times 10^3$ ( $\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ )	$[\text{Cl}^-] \times 10^3$ (M)	$[\text{IO}_3^-] \times 10^3$ (M)	$\bar{X}_{\text{Cl}^-}$	$\bar{X}_{\text{IO}_3^-}$	k	$\gamma_{\pm\text{KCl}}$	$\gamma_{\pm\text{KIO}_3}$	log k
0,073	0,106	0,204	0,903	0,097	0,056	0,980	0,980	-1,25
0,114	0,177	0,355	0,849	0,151	0,089	0,973	0,973	-1,05
0,123	0,124	0,393	0,837	0,163	0,062	0,974	0,974	-1,21
0,139	0,154	0,466	0,815	0,185	0,075	0,971	0,971	-1,13
0,154	0,183	0,540	0,796	0,204	0,087	0,969	0,969	-1,06
0,171	0,191	0,635	0,773	0,227	0,088	0,967	0,967	-1,06
0,196	0,237	0,796	0,740	0,260	0,105	0,963	0,963	-0,979
0,222	0,246	0,994	0,706	0,294	0,103	0,960	0,960	-0,987
0,247	0,319	1,23	0,673	0,327	0,126	0,955	0,955	-0,900
0,266	0,297	1,46	0,647	0,353	0,111	0,952	0,952	-0,955
0,285	0,360	1,72	0,623	0,377	0,127	0,948	0,948	-0,896
0,296	0,363	1,91	0,607	0,393	0,123	0,946	0,946	-0,910

Tabela 4.20. Dados referentes à troca aniônica do  $\text{KIO}_3$  a  $30^\circ\text{C}$ .

$$\text{CPI(I)} = 0,75 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{g}^{-1}$$

$N_t \times 10^3$ ( $\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ )	$[\text{Cl}^-] \times 10^3$ (M)	$[\text{IO}_3^-] \times 10^3$ (M)	$\bar{X}_{\text{Cl}^-}$	$\bar{X}_{\text{IO}_3^-}$	k	$\gamma_{\pm\text{KCl}}$	$\gamma_{\pm\text{KIO}_3}$	log k
0,092	0,119	0,382	0,878	0,122	0,043	0,974	0,974	-1,37
0,095	0,108	0,403	0,874	0,126	0,039	0,974	0,974	-1,41
0,119	0,131	0,572	0,843	0,157	0,043	0,969	0,969	-1,37
0,120	0,133	0,582	0,841	0,159	0,043	0,969	0,969	-1,37
0,120	0,143	0,581	0,841	0,159	0,046	0,969	0,969	-1,34
0,146	0,171	0,834	0,807	0,193	0,049	0,963	0,963	-1,31
0,147	0,175	0,848	0,805	0,195	0,050	0,963	0,963	-1,30
0,161	0,178	1,03	0,786	0,214	0,047	0,960	0,960	-1,33
0,162	0,191	1,04	0,786	0,214	0,050	0,959	0,959	-1,30
0,161	0,216	1,02	0,787	0,213	0,057	0,959	0,959	-1,24
0,177	0,226	1,28	0,766	0,234	0,054	0,955	0,955	-1,27
0,177	0,242	1,29	0,765	0,235	0,058	0,955	0,955	-1,24
0,188	0,199	1,51	0,751	0,249	0,044	0,952	0,952	-1,36
0,189	0,209	1,53	0,750	0,250	0,046	0,952	0,952	-1,34
0,189	0,223	1,53	0,749	0,251	0,049	0,952	0,952	-1,31
0,198	0,237	1,77	0,737	0,263	0,048	0,948	0,948	-1,32
0,200	0,226	1,82	0,735	0,265	0,045	0,948	0,948	-1,35
0,204	0,258	1,95	0,729	0,271	0,049	0,946	0,946	-1,31
0,206	0,238	2,01	0,726	0,274	0,044	0,945	0,945	-1,36
0,215	0,258	2,32	0,715	0,285	0,044	0,942	0,942	-1,36

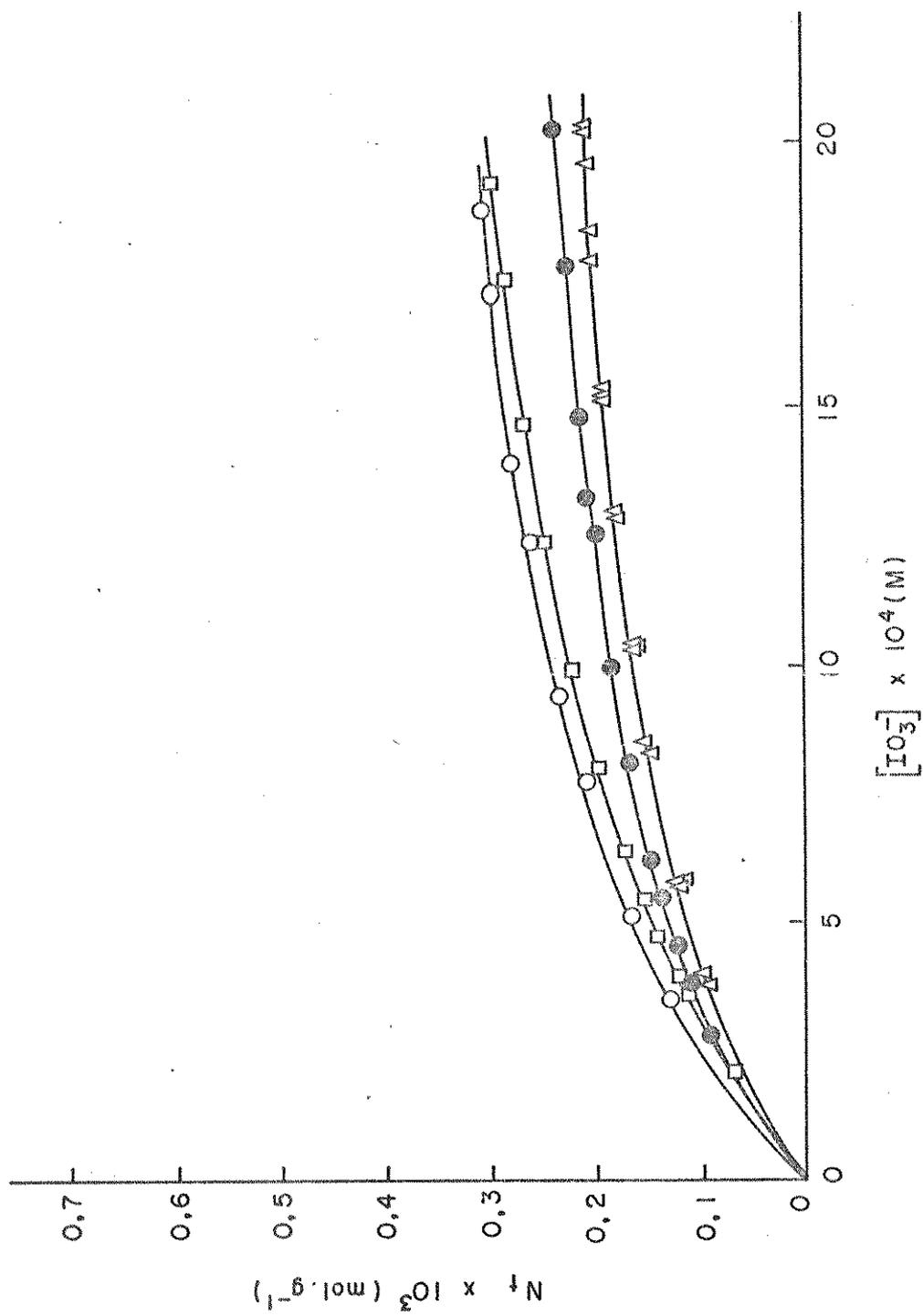


Figura 4.28. Isotermas para a troca do  $\text{KIO}_3$  a diversas temperaturas.  
 ○ -288 K □ -293 K ● -298 K △ -303 K

Na tabela 4.21. observa-se os valores de  $K_{Cl}^{IO_3}$ , n e K para os dados obtidos.

Tabela 4.21. Valores de  $K_{Cl}^{IO_3}$ , n e K para o iodato a diversas temperaturas

T (K)	$K_{Cl}^{IO_3}$	n	$K \times 10^{-3} (M^{-1})$	$\ln K_{Cl}^{IO_3}$
288	0,13	0,584	1,21	-2,03
293	0,17	0,618	0,913	-1,75
298	0,06	0,433	1,31	-2,88
303	0,05	0,387	1,20	-3,06

Pela observação dos valores da constante  $K_{Cl}^{IO_3}$  notamos que a 288 e 293 K o valor da constante de equilíbrio aumenta ligeiramente e a partir dessa temperatura a constante  $K_{Cl}^{IO_3}$  diminui, o que indica que o processo de troca para essa espécie, a temperaturas acima de 20°C, é exotérmico.

Os dados obtidos para o perclorato são encontrados nas tabelas 4.22. a 4.25. e a figura 4.29. representa as isotermas para a troca aniônica do perclorato sobre o CPI, nas temperaturas de 288, 293, 303 e 308 K. Os dados referentes à troca do perclorato, à temperatura de 298 K, encontram-se da tabela 4.9.

Tabela 4.22. Dados referentes à troca aniônica do  $\text{NaClO}_4$  a  $15^\circ\text{C}$ .

$$\text{CPI(I)} = 0,75 \times 10^{-3} \text{ mol.g}^{-1}$$

$N_t \times 10^3$ (mol.g <sup>-1</sup> )	$[\text{Cl}^-] \times 10^3$ (M)	$[\text{ClO}_4^-] \times 10^3$ (M)	$\bar{X}_{\text{Cl}^-}$	$\bar{X}_{\text{ClO}_4^-}$	k	$\gamma_{\pm\text{NaCl}}$	$\gamma_{\pm\text{NaClO}_4}$	log k
0,497	0,621	0,146	0,341	0,659	8,21	0,968	0,968	0,914
0,517	0,635	0,183	0,315	0,685	7,56	0,967	0,967	0,879
0,547	0,640	0,280	0,275	0,725	6,04	0,966	0,966	0,781
0,561	0,658	0,364	0,256	0,744	5,26	0,964	0,964	0,721
0,570	0,681	0,443	0,244	0,756	4,77	0,962	0,962	0,679
0,583	0,692	0,637	0,227	0,773	3,70	0,959	0,959	0,568
0,590	0,704	0,828	0,218	0,782	3,06	0,956	0,956	0,486
0,595	0,710	1,03	0,211	0,789	2,58	0,953	0,953	0,412

Tabela 4.23. Dados referentes à troca aniônica do  $\text{NaClO}_4$  à  $20^\circ\text{C}$ .

$$\text{CPI(I)} = 0,75 \times 10^{-3} \text{ mol.g}^{-1}$$

$N_t \times 10^3$ (mol.g <sup>-1</sup> )	$[\text{Cl}^-] \times 10^3$ (M)	$[\text{ClO}_4^-] \times 10^3$ (M)	$\bar{X}_{\text{Cl}^-}$	$\bar{X}_{\text{ClO}_4^-}$	k	$\gamma_{\pm\text{NaCl}}$	$\gamma_{\pm\text{NaClO}_4}$	log k
0,541	0,672	0,219	0,282	0,718	7,81	0,966	0,966	0,893
0,557	0,681	0,269	0,261	0,739	7,15	0,965	0,965	0,854
0,579	0,686	0,383	0,232	0,768	5,92	0,963	0,963	0,772
0,591	0,692	0,497	0,216	0,784	5,06	0,961	0,961	0,704
0,599	0,704	0,603	0,206	0,794	4,51	0,959	0,959	0,654
0,607	0,732	0,812	0,193	0,807	3,77	0,955	0,955	0,576
0,615	0,736	1,05	0,185	0,815	3,11	0,952	0,952	0,493
0,619	0,746	1,28	0,179	0,821	2,68	0,949	0,949	0,428

Tabela 4.24. Dados referentes a troca aniônica do  $\text{NaClO}_4$  a  $30^\circ\text{C}$ .

$$\text{CPI(I)} = 0,75 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{g}^{-1}$$

$N_t \times 10^3$ ( $\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ )	$[\text{Cl}^-] \times 10^3$ (M)	$[\text{ClO}_4^-] \times 10^3$ (M)	$\bar{X}_{\text{Cl}^-}$	$\bar{X}_{\text{ClO}_4^-}$	k	$\gamma_{\pm\text{NaCl}}$	$\gamma_{\pm\text{NaClO}_4}$	log k
0,477	0,671	0,044	0,368	0,632	26,0	0,969	0,969	1,42
0,562	0,679	0,139	0,255	0,745	14,3	0,967	0,967	1,16
0,582	0,688	0,232	0,228	0,772	10,0	0,965	0,965	1,00
0,591	0,689	0,333	0,216	0,784	7,51	0,963	0,963	0,876
0,596	0,716	0,416	0,210	0,790	6,46	0,961	0,961	0,810
0,599	0,717	0,509	0,206	0,794	5,44	0,959	0,959	0,736
0,604	0,725	0,807	0,199	0,801	3,62	0,955	0,955	0,559
0,606	0,728	1,01	0,196	0,804	2,96	0,952	0,952	0,471

Tabela 4.25. Dados referentes à troca aniônica do  $\text{NaClO}_4$  à  $35^\circ\text{C}$ .

$$\text{CPI(I)} = 0,75 \times 10^{-3} \text{ mol.g}^{-1}$$

$N_t \times 10^3$ (mol.g <sup>-1</sup> )	$[\text{Cl}^-] \times 10^3$ (M)	$[\text{ClO}_4^-] \times 10^3$ (M)	$\bar{X}_{\text{Cl}^-}$	$\bar{X}_{\text{ClO}_4^-}$	k	$\gamma_{\pm\text{NaCl}}$	$\gamma_{\pm\text{NaClO}_4}$	log k
0,542	0,705	0,062	0,282	0,718	29,2	0,967	0,967	1,47
0,549	0,697	0,069	0,272	0,728	26,9	0,967	0,967	1,43
0,575	0,710	0,107	0,237	0,763	21,2	0,966	0,966	1,33
0,586	0,710	0,159	0,223	0,777	15,6	0,965	0,965	1,19
0,592	0,707	0,212	0,215	0,785	12,2	0,964	0,964	1,09
0,598	0,713	0,258	0,207	0,793	10,6	0,963	0,963	1,03
0,601	0,713	0,309	0,203	0,797	9,06	0,962	0,962	0,957
0,605	0,715	0,409	0,198	0,802	7,11	0,961	0,961	0,852
0,608	0,714	0,512	0,194	0,806	5,79	0,959	0,959	0,763
0,609	0,719	0,609	0,192	0,808	4,97	0,957	0,957	0,696
0,611	0,735	0,798	0,189	0,811	3,98	0,954	0,954	0,600
0,613	0,733	1,00	0,188	0,812	3,17	0,951	0,951	0,501

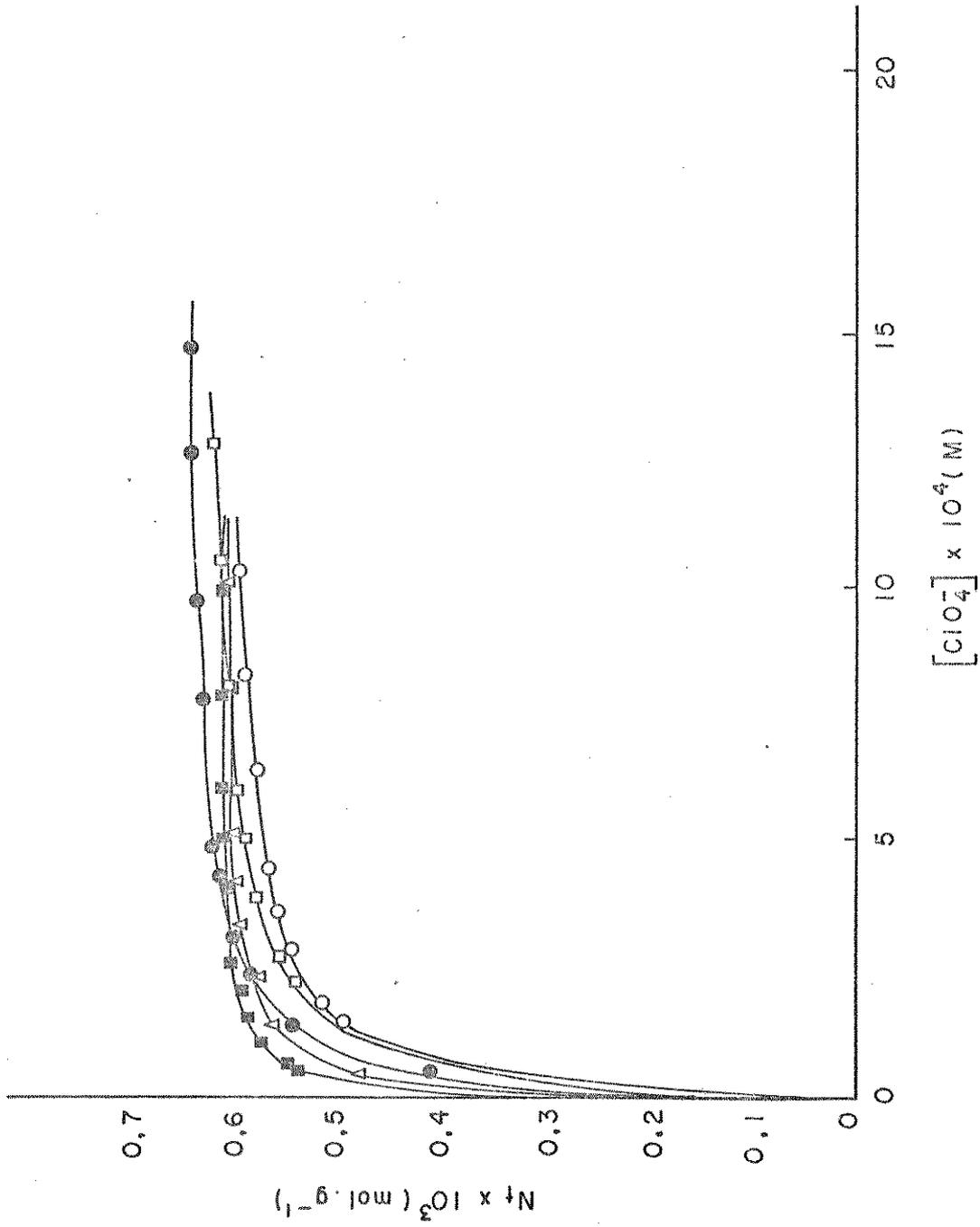


Figura 4.29. Isotermas para a troca do NaClO<sub>4</sub> a diversas temperaturas  
 0 - 288K □ - 293 K ● - 298 K △ - 303 K ■ - 308 K

Destes dados foram obtidos os valores de  $K_{Cl}^{ClO_4}$ ,  $n$  e  $K$  para a troca de perclorato, que encontram-se na tabela 4.26.

Tabela 4.26. Valores de  $K_{Cl}^{ClO_4}$ ,  $n$  e  $K$  para o perclorato a diversas temperaturas

T (K)	$K_{Cl}^{ClO_4}$	$n$	$K \times 10^{-3} (M^{-1})$	$\ln K_{Cl}^{ClO_4}$
288	7,94	0,815	28,8	2,07
293	7,94	0,846	25,5	2,07
298	15,8	0,870	36,1	2,76
303	24,6	0,814	78,3	3,20
308	32,4	0,819	115,1	3,48

A temperaturas menores do que 293 K, a constante de equilíbrio não é afetada pela variação de temperatura. Para o perclorato a variação na constante de equilíbrio foi inversa à apresentada para o iodato, ocorrendo um aumento em seu valor com o aumento da temperatura, o que indica que para o perclorato o processo de troca é endotérmico.

#### 4.5. Regeneração do Cloreto de Piridínio Imobilizado

O material funcionalizado pôde ser regenerado devido a sua grande afinidade pelo bicarbonato, como demonstrado por Tundo e colaboradores<sup>(77)</sup>. Esta característica se deve ao fato de que o su-

porte tem grande afinidade por ânions hidrofílicos.

O CPI foi regenerado como descrito no item 3.8., obtendo-se valores para sua capacidade de troca que não divergiram muito de seu valor inicial. O material pôde então ser utilizado diversas vezes.

Neste trabalho, a regeneração do material funcionalizado utilizado em experiências onde envolveu-se o processo de troca em que o perclorato esteve presente, apresentou certas limitações. Durante várias tentativas de regeneração, que foram realizadas até mesmo utilizando-se ânions divalentes, como o carbonato, não se verificou a regeneração do material. A determinação de cloreto, após a regeneração, apresentou valores para a capacidade de troca, muito abaixo do valor inicial. Em testes qualitativos realizados com destruição do suporte, verificou-se que o perclorato ainda estava presente no suporte. Portanto, a interação entre o perclorato e o cátion piridínio realmente é muito forte e seu comportamento, diverso dos demais ânions, fica evidenciado mais uma vez por este fato.

## 5. CONCLUSÕES

Como demonstrado pela análise dos materiais obtidos, encontrou-se diferentes graus de funcionalização na superfície da sílica gel. Os dois materiais, CPI(I) e CPI(II), foram sintetizados utilizando-se sílicas géis de diferentes granulometrias e semelhantes diâmetros de poros, o que certamente é a principal causa para as diferenças encontradas em seus graus de funcionalização.

Observando-se as isotermas de troca para os sistemas, em meio aquoso, verificou-se que para todos os casos, o modelo de Langmuir pode ser aplicado. Nota-se ainda que:

1. Os valores de fração trocada do ânion podem variar em toda a faixa da capacidade de troca do cloreto de piridínio. Todo o cloreto do suporte pode ser trocado independentemente da força de interação entre o ânion e o cátion piridínio.
2. O perclorato é a espécie aniônica que apresenta uma maior força de interação com o cátion piridínio, favorecida por sua polarizabilidade e geometria. Os halatos apresentam fracas interações com o cátion imobilizado, que são afetadas também por sua polarizabilidade e geometria.
3. A influência da temperatura no processo de troca foi observada para as duas espécies, de comportamentos opostos em relação ao cátion piridínio. Seu efeito também se manifestou de forma oposta. O iodato mostrou um decréscimo no valor da constante de equilíbrio, sugerindo um comportamento exotérmico para o sistema. Pode-se supor que, com o aumento da temperatura, o sistema seja

afetado pela constante de dissociação do ácido iodóico. Com o aumento da temperatura a quantidade de ácido iodóico em solução aumenta, sendo então, menor a quantidade do íon iodato<sup>(89)</sup>, afetando assim os parâmetros que governam a troca. O perclorato de monstrou um aumento, tanto na força de interação com o cátion piridíneo, como nos valores da constante de equilíbrio, sugerindo que neste sistema o processo é endotérmico.

4. O cloreto de piridíneo imobilizado é seletivo para o perclorato e o tiocianato no processo de troca aniônica, mas, apesar da diferença na força de interação desses dois ânions, ficou demonstrado que a seletividade aniônica do material suportado não é governada somente pela força de interação direta entre o ânion e o cátion imobilizado.
5. A presença do perclorato, como ânion competidor, afeta consideravelmente o processo de troca dos ânions. Como foi observado, pelos resultados obtidos neste trabalho, a constante de seletividade regula o processo de competição aniônica. Excetua-se aqui, o caso do periodato, que, devido ao seu polimorfismo em solução, seu valor de equilíbrio na presença do perclorato pode ser afetado. Portanto, a constante de seletividade realmente representa a afinidade do cátion piridíneo imobilizado pelas espécies aniônicas.
6. O bromato e o iodato são as espécies aniônicas que mais sofrem o efeito causado pela presença do perclorato em solução. Quando isto ocorre a troca iônica dessas espécies torna-se praticamente nula.

Esse tipo de material possui a vantagem de sua estabilidade, mantendo-se estável durante um longo período, sem alteração em sua capacidade de troca. O material foi regenerado e o valor obtido para a capacidade de troca não sofreu grande variação. Deve-se aqui lembrar que quando o material foi utilizado para a troca com o perclorato, por essa espécie apresentar uma altíssima afinidade pelo cloreto de piridínio imobilizado, a regeneração não ocorreu, mantendo-o firmemente preso ao suporte.

O processo de troca ocorre sem modificar a estrutura do suporte, justificado pela aplicação do modelo de Langmuir. O material demonstra sua aplicabilidade em vários campos, como por exemplo na separação de íons ou reações com reagentes ativos ancorados à superfície do suporte.

Os fatos expostos aqui contribuem, mesmo que em pequena escala, aos estudos desenvolvidos nesta área, onde o conhecimento sobre as propriedades da sílica gel como suporte são de grande importância como forma alternativa nos processos de troca iônica, cromatografia líquida e iônica, tanto como na catálise por transferência de fase.

6. REFERÊNCIAS

1. Grismshaw, R.W. e Harland, C.E., "Ion-Exchange Introduction to Theory and Practice", Chemical Society, London (1975).
2. Chu, B., Whitney, D.C. e Diamond, R.M., J. Inorg. Nucl. Chem., 24, 1405 (1962).
3. Topp, N.E., Sci. Prog., 39, 640 (1951).
4. Ito, T. e Kenjo, Y., Bull. Chem. Soc. Jpn., 41, 614 (1968).
5. Lopez G., J.D., Valenzuela C., C. e Garcia R., A., An. Quim., 73, 485 (1977).
6. Valenzuela C., C., Garcia R., A. e Vega F., S., An. Quim., 78, 5 (1982).
7. Cliford, W.E. e Inving, H., Anal. Chim. Acta, 31(1), 1 (1964).
8. Barron, R.E. e Fritz, J.S., J. Chromatogr., 284, 13 (1984).
9. Nadan, D. e Gupta, A.R., J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1, 78 (3), 971 (1982).
10. Kunin, R., Anal. Chem. 21, 87 (1949).
11. Talesk, V. e Eliasek, J., Coll. Czech. Chem. Commun., 36, 77 (1971).
12. Tompkim, E.R., J. Chem. Educ., 26, 32 (1949).
13. Dyer, A. e Malik, S.A., J. Inorg. Nucl. Chem., 43, 2975 (1981).
14. Amphelett, C.B., McDonald, L.A. e Redman, M.J., J. Inorg. Nucl. Chem., 6, 236 (1958).
15. Leyden, D.E., Luttrell, G.H., Nonidez, W.K. e Dennis, B.W., Anal. Chem., 48, 67 (1976).
16. Fletcher, P. e Townsend, R.P., J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2,

- 77, 955 (1981).
17. Gill, J.S. e Tandon, S.N., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 34, 3885 (1972).
  18. Marinsky, J.A., "Ion Exchange", vol. 1, Marcel-Dekker Inc., New York (1966).
  19. Gaines Jr., G.L. e Thomas, H.C., *J. Chem. Phys.*, 21, 714 (1953).
  20. Gregor, H.P., Belle, J. e Marcus, R.A., *J. Chem. Soc.*, 76, 1984 (1954).
  21. Boyd, G.E. e Lindenbaum, S., *J. Phys. Chem.*, 69, 2378 (1965).
  22. Pauley, J.L., *J. Am. Chem. Soc.*, 76, 1422 (1954).
  23. Gregor, H.P., Belle, J. e Marcus, R.A., *J. Chem. Soc.*, 77, 2713 (1955).
  24. Frank, H.S. e Evans, M.W., *J. Chem. Phys.*, 13, 507 (1945).
  25. Soldano, B.A. e Boyd, G.E., *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 6099 (1953).
  26. Inczédy, J., *J. Chromatogr.*, 102, 41 (1974).
  27. Aveston, J., Everest, D.A. e Wells, R.A., *J. Chem. Soc.*, 231 (1958).
  28. Bhatnagar, R.P. e Mishra, D.D., *J. Indian Chem. Soc.*, 58, 804 (1981).
  29. Diamond, R.M., *J. Phys. Chem.*, 67, 2513 (1963).
  30. Jensen, C.H. e Diamond, R.M., *J. Phys. Chem.*, 69, 3440 (1965).
  31. Boehm, H.P., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 5, 533 (1966).
  32. Bourdat, M., *Chemtech*, 370 (1974).
  33. Unger, K., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 11, 267 (1972).
  34. Scott, R.P.W., *Faraday Symp. Chem. Soc.*, 15, 49 (1981).
  35. Iler, R.K., "The Chemistry of Silica", John Wiley & Sons, New

York (1979).

36. Sen, K.C. e Ghah, B.N., J. Indian Chem. Soc., 31, 83 (1954).
37. Carman, P.C., Trans. Faraday Soc., 36, 964 (1940).
38. Brunauer, S., Emmett, P.H. e Teller, E., J. Am. Chem. Soc., 60, 309 (1938).
39. Sears Jr., G.W., Anal. Chem., 28, 1981 (1956).
40. Ciola, R., "Fundamentos de Catálise", EDUSP, São Paulo, 1ª Ed. (1981).
41. Schmidbaur, H., Angew. Chem. Int. Ed., 4, 201 (1965).
42. Cadogan, D.F. e Sawyer, D.T., Anal. Chem., 42, 190 (1970).
43. Anderson, J.H. e Wickershan, K.A., Surf. Sci., 2, 252 (1964).
44. Unger, K.K., Becker, N. e Roumeliotis, P., J.Chromatogr., 125 115 (1976).
45. Sindorf, D.W. e Maciel, G.E., J. Phys. Chem., 87, 5516 (1983).
46. Fripiat, J.J. e Uytterhoeven, J., J. Phys. Chem., 66, 800 (1962).
47. Bermudez, V.M., J. Phys. Chem., 75, 5249 (1971).
48. Iler, R., J.Chromatogr., 209, 341 (1981).
49. Peri, J.B. e Hensley Jr., A.L., J. Phys. Chem., 72, 2926 (1968).
50. Armisted, C.G., Tyler, A.J., Hambleton, F.H., Mitchell, S.A. e Hockey, J.A., J. Phys. Chem., 73, 3947 (1969).
51. Peri, J.B., J. Phys. Chem., 70, 2937 (1966).
52. Locke, D.C., Schmermund, J.T. e Banner, B., Anal. Chem., 44, 90 (1972).
53. Brust, O., Sebastian, I. e Halász, I., J.Chromatogr., 83, 15 (1973).
54. Sebastian, I. e Halász, I., Adv. Chromatogr., 14, 75 (1976).

55. Hastings, C.R., Aue, W.A. e Larsen, F.N., *J.Chromatogr.*, 60, 329 (1971).
56. Suckling, C.J., *Chem. Soc. Rev.*, 6, 215 (1977).
57. Leigh, G.J. e Pickett, C., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1797 (1977).
58. Gonçalves, A.S., "Quimissorção na Interface Amino-piridinas Suportadas em Sílica Gel/Soluções Acetônicas e Etanólicas de  $\text{NiCl}_2$ ,  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{CuCl}_2$  e  $\text{ZnCl}_2$  e Alguns Estudos Envolvendo Complexos Suportados", Tese de Doutorado, Instituto de Química da UNICAMP, Campinas (1985).
59. Gushikem, Y. e Moreira, J.C., *J.Colloid Interface Sci.*, 107(1), 70 (1985).
60. Gushikem, Y. e Silva, M.A.A., *J.Colloid Interface Sci.*, 107(1), 81 (1985).
61. Castrillo, T., Knözinger, H., Lieto, J. e Wolf, M., *Inorg. Chim. Acta*, 44, L239 (1980).
62. Castrillo, T., Knözinger, K. e Wolf, M., *Inorg. Chim. Acta*, 45, L235 (1980).
63. Capka, M. e Heftlejs, J., *Coll. Czech. Chem. Commum.*, 39, 154 (1974).
64. Tundo, P. e Venturello, P., *J. Am. Chem. Soc.*, 101, 6606 (1979).
65. Ford, W.T., *Chemtech*, 436 (1984).
66. Tundo, P. e Venturello, P., *J. Am. Chem. Soc.*, 103, 856 (1981).
67. Tundo, P., Venturello, P. e Angeletti, E., *J. Am. Chem. Soc.*, 104, 6551 (1982).
68. Moreira, J.C. e Gushikem, Y., *Anal. Chim. Acta*, 176, 263 (1985).

69. Leyden, D.E. e Luttrell, G.H., *Anal. Chem.*, 47, 1612 (1975).
70. Wartmann, J. e Deuel, H., *Chimia*, 12, 82 (1958).
71. Cusa, N.W. e Kipping, F.S., *J. Chem. Soc.*, 1040 (1933).
72. Wommer, L.H., Pietrusza, E.W. e Whitmore, E.W., *J. Am. Chem. Soc.*, 69, 188 (1974).
73. Hair, M.L. e Hertl, W., *J. Phys. Chem.*, 73(7), 2372 (1969).
74. Haller, I., *J. Am. Chem. Soc.*, 100, 8050 (1978).
75. Burwell Jr., R.I. e Leal, O., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 342 (1974).
76. Tundo, P., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 641 (1977).
77. Tundo, P., Venturello, P. e Angeletti, E., *J. Am. Chem. Soc.*, 104, 6547 (1982).
78. Ryan, J.W., Gerald, K.M. e Speier, J.L., *J. Am. Chem. Soc.*, 82, 3601 (1960).
79. Assumpção, R.M. e Morita, T., "Manual de Soluções, Reagentes e Solventes", USP, São Paulo (1968).
80. Kolthoff, I.M. e Elving, P.J., "Treatise on Analytical Chemistry", Part II, vol. 7, Interscience, (1961).
81. Willard, H.H. e Greathouse, L.H., *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 15, 321 (1943).
82. Meites, L., "Handbook of Analytical Chemistry", 1ª Ed., McGraw-Hill (1963).
83. Meites, L. e Thomas, H.C., "Advanced Analytical Chemistry", McGraw-Hill (1958).
84. Lewis, G.N. e Randall, M., "Thermodynamics", McGraw-Hill, New York, 2ª Ed. (1961).

85. Latinen, H.A. e Harris, W.E., "Chemical Analysis", 2ª Ed., McGraw-Hill, New York (1975).
86. Basolo, F., Hoffman, B.M. e Ibers, J.A., Acc. Chem. Res., 8, 384 (1975).
87. Klotz, I.M., Walker, F.M. e Pivan, R.B., J. Am. Chem. Soc., 68, 1486 (1946).
88. Hill, A.E., J. Am. Chem. Soc., 50, 2678 (1928).
89. Sillén, L. e Martell, A.E., "Stability Constants of Metal-Ions Complexes", 2ª Ed., Chemical Society, London (1964).