

Universidade Estadual de Campinas
Instituto de Química

Dissertação de Mestrado

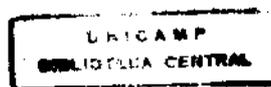
**“Termoquímica da interação de piridina com
argila modificada quimicamente”**



Anisio de Souza Filho

Orientador : Prof. Dr. José de Alencar Simoni

Campinas, SP, Julho de 1998



UNIDADE	IQ	
N.º CHAMADA:	T/UNICAMP	
	5089t	
V.	Es.	
TOMBO BC/	35241	
PROC.	395198	
C	<input type="checkbox"/>	D <input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	R\$ 11,00	
DATA	30/09/98	
N.º CPD	0.100194344-6	

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA
UNICAMP**

So89t Souza Filho, Anísio de
Termoquímica da interação de piridina com argila modificada quimicamente/ Anísio de Souza Filho. -- Campinas, [SP: s.n.], 1998.

Orientador: José de Alencar Simoni

Dissertação(mestrado) – Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química.

1. Absorção. 2. Argila. 3. Entalpia. I. Simoni, José de Alencar. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

“Ao meu pai, que mesmo não fazendo mais parte do mundo material sempre esteve e estará ao meu lado.”

Agradecimentos:

A Deus por ter me dado saúde e perseverança para concluir este trabalho;

À minha esposa Rocheli pelo amor e apoio constantes;

Ao meu irmão Sidnei pelo estímulo inicial e por todas as “dicas computacionais”;

À minha mãe pelo carinho, aos meus irmãos Marco, Rita, Clélia, e querido Marco Aurélio por compreenderem meu mau humor em alguns finais de semana de exaustivo trabalho;

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

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

À querida Neuza por todo o auxílio técnico;

Ao Euler pelas dicas gerais e à Eunice pela ajuda com o calorímetro;

À Vera, Carlos Franco, Bira, Carlos Peixoto, Damasceno, Elvino, Liliane, Sílvia, Reinaldo, Silvana, Sirlei, Toshio, César, Akira, Cristiano, Aluísio;

Aos professores Aécio, Celso Davanzo, Yoshitaka, Cláudio;

Ao CNPQ pelo auxílio financeiro;

Ao professor José A. Simoni, pela orientação, atenção, compreensão dispensadas durante todo o trabalho, mas principalmente pela amizade;

A todos os amigos de São José do Rio Pardo e àqueles que por ventura tenha esquecido.

Resumo

“TERMOQUÍMICA DA INTERAÇÃO DE PIRIDINA COM ARGILA MODIFICADA QUIMICAMENTE”

AUTOR: ANISIO DE SOUZA FILHO

ORIENTADOR: PROF. DR. JOSÉ DE ALENCAR SIMONI

PALAVRAS-CHAVE: ADSORÇÃO, ARGILA, CALORIMETRIA, ENTALPIA

Neste trabalho estudou-se a interação entre montmorilonita monoiónica-Na, Mg, Zn, Cu, Al e piridina, em meio pouco solvatante (heptano), através de titulação calorimétrica, isoterma de adsorção e espectroscopia de infravermelho. A interação entre argilas e substâncias orgânicas é fundamental para a compreensão de muitos processos agrícolas e industriais[1].

A montmorilonita utilizada do tipo bentonita provém de Boa Vista, Campina Grande, Paraíba, tendo sido purificada e caracterizada por análise química, difração de raios X, capacidade de troca catiônica, medida de área superficial, análise termogravimétrica e calorimetria de varredura diferencial (DSC).

Baseando-se nos dados de isoterma de adsorção e titulação calorimétrica foi possível verificar a diferença de heterogeneidade da superfície das argilas modificadas, a qual cresce na ordem: **Arg-Na < Arg-Al < Arg-Mg < Arg-Zn < Arg-Cu**. Considerando-se agora a força média das interações argila-piridina, é possível propor a seguinte ordem crescente: **Arg-Al < Arg-Na = Arg-Zn < Arg-Cu < Arg-Mg**.

O estudo de espectroscopia na região do infravermelho permitiu o reconhecimento do tipo de interação entre as argilas modificadas e a piridina. No caso das argilas de cobre e zinco as interações foram através de sítios ácidos de Lewis e Bronsted, sendo os primeiros mais pronunciados na argila de cobre, como já visto por Reis[2]. Já para as argilas de alumínio, magnésio e sódio, foram observados apenas sítios de Bronsted, o que pode ser atribuído à forte interação entre estes íons e moléculas de água.

Abstract

“THERMOCHEMISTRY OF THE INTERACTION BETWEEN PYRIDINE AND CHEMICALLY MODIFIED CLAY”

AUTHOR: ANISIO DE SOUZA FILHO

SUPERVISOR: PROF. DR. JOSÉ DE ALENCAR SIMONI

KEYWORDS: ADSORPTION, CLAY, CALORIMETRY, ENTHALPY

Research was carried out to study the interaction between montmorillonite monoionic-Na, Mg, Zn, Cu, Al and pyridine in heptane media, using calorimetric titration, adsorption isotherm and infrared spectroscopy. Comprehending the interaction between clays and organic compounds is fundamental in order to understand a number of industrial and agricultural processes[1].

The montmorillonite of the bentonita type used, came from Boa Vista, Campina Grande, Paraíba, and was purified and characterized through chemical analysis, x-ray diffraction, cationic exchange capacity, surface area measurement, thermogravimetry, and differential scanning calorimetry (DSC).

Based on the results obtained from the adsorption isotherm and calorimetric titration, it was possible to verify the difference of surface heterogeneity of the modified clay, that grows in the following order: **Clay-Na < Clay-Al < Clay-Mg < Clay-Zn < Clay-Cu**. Considering the medium strength of the clay-pyridine interaction, it is possible to suggest the following order: **Clay-Al < Clay-Na = Clay-Zn < Clay-Cu < Clay-Mg**.

The spectroscopy study at the infrared region permitted the recognition of the interaction type between the modified clays and pyridine. In the case of the copper and zinc clays, the interactions occurred through the Lewis and Bronsted sites, where the first were more pronounced on the copper clay, as was seen by Reis[2]. In the case of aluminium, magnesium and sodium clays, only Bronsted sites were observed, which may be attributed to the strong interaction between water molecules and these ions.

Curriculum Vitae

Anisio de Souza Filho

Rua Erasmo Braga, 313, Ap. 42 – Jardim Chapadão – Campinas, SP
CEP 13073-470 - tel. (019) 243-1255 (res.), (019) 973-3900 (cel.)
Data de nascimento: 08 de Junho de 1971.

Formação Acadêmica

Mestrado

Química (área de Físico-Química)
Instituto de Química - UNICAMP
Campinas, SP (agosto 94/ julho 98)
"Termoquímica da interação de piridina com argila modificada quimicamente"
Orientador: Prof. Dr. José de Alencar Simoni

Disciplinas de Pós-Graduação

"Termodinâmica Química", Prof. Dr. Aécio Pereira Chagas
"Tópicos Especiais em Química Interdisciplinar – Métodos Térmicos",
Prof. Dr. Pedro L. O. Volpe
"Planejamento Experimental e Análise de Dados Químicos",
Prof. Dr. Roy E. Bruns

Graduação

Curso: Bacharelado em Química com Atribuições Tecnológicas
Instituto de Química - UNICAMP
Campinas, SP (1990 / 1994)

Experiência Profissional

Estágios

Fundação Tropical de Pesquisas e Tecnologia André Tosello

Período: junho 1991 a fevereiro 1993 – Campinas, SP

Atividades: Análise e utilização de software de gerenciamento de coleções de cultura; Coleta de dados em Bancos de Dados Microbiológicos Internacionais utilizados para a confecção do catálogo da Coleção de Culturas Tropical; Manual do sistema BDT on-line; Estudos Quimiotaxonômicos Bacteriológicos.

Orientadores: Sidnei de Souza - Gerente de Sistemas
Prof. Dr. Vanderlei Perez Canhos - Diretor
Maria Giuliana Farris – Pesquisadora

Nestlé Industrial e Comercial LTDA.

Período: março 1993 - julho 1993 - São José do Rio Pardo, SP

Atividades: Análises Físico - Químicas e Microbiológicas de matérias-primas e produtos terminados; Análise de Esgotos e Águas; Degustação; Linha de Produção.

Orientador: João Paulluci - Chefe de Laboratório

Colégio Grafos.

Período: agosto 1993 - Dezembro 1993 - São José do Rio Pardo, SP

Atividade : Aprimoramento em técnicas de ensino.

Orientador: Prof. Eduardo A. Santos – Coord. Educacional e Prof. Química.

Empregos Anteriores

Função: Professor de Química ou Ciências

- EEPSEG Ângelo Campo Dall'Orto, Nova Veneza, Sumaré, SP
- EEPSEG Euclides da Cunha, São José do Rio Pardo, SP
- Colégio Pueri Domus, Unidade São José do Rio Pardo, SP
- Método Vestibulares, Unidade Paulínia, SP
- Colégio Carlos Drummond de Andrade, Sistema Objetivo de Ensino - Unidade Altinópolis, SP
- Curso e Colégio Oswaldo Cruz, COC, Unidade Franca, SP
- Curso e Colégio Oswaldo Cruz, COC, Unidade Campinas, SP

Empregos Atuais

Função: Professor de Química

- Colégio Sete de Setembro, Sistema COC de Ensino, Unidade Poços de Caldas, MG
- Colégio Carlos D. Andrade, Sistema COC de Ensino, Unidade São João da Boa Vista, SP
- Colégio Cidade de S. J. Rio Pardo, Sistema Anglo de Ensino, Unidade S. J. Rio Pardo, SP
- Colégio Notre Dame de Campinas, Campinas, SP

Cursos

Língua Inglesa, Escola: Speak out Ensino de Línguas e Escola: Fast Up School

Proficiência em Línguas

Domínio Básico : Inglês e Espanhol

Índice

Símbolos e Abreviações	1
I. Introdução	4
I.1 Argilas.....	4
I.1.1 Características gerais.....	4
I.1.2 As argilas no cotidiano	4
I.1.3 Características estruturais.....	5
I.1.4 Capacidade de troca iônica	8
I.1.5 Acidez das argilas	9
I.2 Isoterma de adsorção	10
I.3 Titulação calorimétrica	13
I.4 Espectroscopia de infravermelho.....	14
I.5 Objetivo	15
II. Experimental	16
II.1 Reagentes	16
II.1.1 Heptano	16
II.1.2 Piridina	16
II.1.3 Água	16
II.1.4 Argila.....	16
i. Eliminação de matéria orgânica	16
ii. Eliminação de óxidos de ferro.....	17
iii. Preparação das argilas mono-iônicas	17
II.2 Determinação da capacidade de troca catiônica da argila	17
II.3 Área superficial da argila	18
II.4 Difratomia de raios X.....	18
II.5 Análise térmica	18
II.6 Titulação calorimétrica	19
II.6.1 O calorímetro	19
II.6.2 A cela de titulação.....	19
II.6.3 A titulação calorimétrica	19
II.7 Isoterma de adsorção de piridina sobre as Arg-Na, Mg, Zn, Cu, Al	23
II.8 Espectroscopia na região do infravermelho	24
III. Resultados e Discussão	25
III.1 Caracterização da argila	25
III.1.1 Análise química da argila	25
III.1.2 Determinação da capacidade de troca catiônica	26
III.1.3 Difração de raios X.....	27
III.1.4 Análise térmica.....	28
III.1.5 Área superficial da argila.....	32
III.2 Isotermas de adsorção:	33

III.3 Titulação calorimétrica	37
III.4 Termoquímica das interações.....	44
III.5 Espectroscopia de infravermelho.....	45
IV. Conclusões	54
V. Bibliografia	55
Apêndice A Difratoograma das Arg-Na, Zn, Cu, Al.....	58
Apêndice B Curvas de TG e DSC das Arg-Na, Zn, Cu, Al.....	60
Apêndice C Isotermas de adsorção, Dados e Curvas das Arg-Na, Zn, Cu, Al.....	64
Apêndice D Titulação Calorimétrica, Resultados e Curvas das Arg-Na, Zn, Cu, Al.....	70
Apêndice E Espectros na Região de Infravermelho das Arg-Na, Mg, Zn, Cu, Al.....	77

Índice de Tabelas

Tabela 1:	Resultados da análise química da argila estudada.	26
Tabela 2:	Ângulo de reflexão e distância Interplanar obtidos por difração de raios X para as argilas estudadas.....	28
Tabela 3:	Resultados de TG e DSC, obtidos para as argilas estudadas.....	29
Tabela 4 :	Resultados de área superficial das argilas.....	32
Tabela 5:	Dados da isoterma de adsorção de piridina sobre Arg-Mg.	33
Tabela 6:	Resultados das titulações calorimétricas entre solução de piridina e Arg-Mg em heptano a 298,15 K.....	39
Tabela 7:	Dados da titulação calorimétrica da Arg-Mg com solução de piridina ($0,5 \text{ mol dm}^{-3}$) em heptano.	41
Tabela 8:	Resumo dos resultados obtidos para as diferentes argilas estudadas.....	43
Tabela 9:	Principais bandas da interação piridina sítios ácidos superficiais.....	48
Tabela 10:	Resultados de infravermelho para a Arg-Na.....	49
Tabela 11:	Resultados de infravermelho para a Arg-Mg.....	49
Tabela 12:	Resultados de infravermelho para a Arg-Zn.....	49
Tabela 13:	Resultados de infravermelho para a Arg-Cu.....	50
Tabela 14:	Resultados de infravermelho para a Arg-Al.....	50
Tabela C ₁ :	Dados da isoterma de adsorção de piridina sobre Arg-Na.....	64
Tabela C ₂ :	Dados da isoterma de adsorção de piridina sobre Arg-Zn.....	64
Tabela C ₃ :	Dados da isoterma de adsorção de piridina sobre Arg-Cu.....	65
Tabela C ₄ :	Dados da isoterma de adsorção de piridina sobre Arg-Al.....	65
Tabela D ₁ :	Resultados das titulações calorimétricas entre solução de piridina e Arg-Na em heptano a 298,15 K.....	70
Tabela D ₂ :	Resultados das titulações calorimétricas entre solução de piridina e Arg-Zn em heptano a 298,15 K.....	71
Tabela D ₃ :	Resultados das titulações calorimétricas entre solução de piridina e Arg-Cu em heptano a 298,15 K.....	72
Tabela D ₄ :	Resultados das titulações calorimétricas entre solução de piridina e Arg-Al em heptano a 298,15 K.....	73
Tabela D ₅ :	Valores de ΔH_{dmi} , ΔH_{adsi} e θ para a titulação calorimétrica da Arg-Na.....	74
Tabela D ₆ :	Valores de ΔH_{dmi} , ΔH_{adsi} e θ para a titulação calorimétrica da Arg-Zn.....	74
Tabela D ₇ :	Valores de ΔH_{dmi} , ΔH_{adsi} e θ para a titulação calorimétrica da Arg-Cu.....	75
Tabela D ₈ :	Valores de ΔH_{dmi} , ΔH_{adsi} e θ para a titulação calorimétrica da Arg-Al.....	76

Índice de Figuras

Figura 1:	Representação esquemática da estrutura da montmorilonita	7
Figura 2:	Representação esquemática de uma reação de troca iônica.....	9
Figura 3:	Classificação de isotermas segundo Gilles.....	12
Figura 4:	Modelo de isoterma de adsorção.....	13
Figura 5:	Diagrama do calorímetro	21
Figura 6:	Esquema da célula de titulação e do injetor titulante	22
Figura 7:	Difratograma de raios X da Arg-Nat.....	30
Figura 8:	Difratograma de raios X da Arg-Mg.	30
Figura 9:	Registro da termogravimetria para a Arg-Mg.	31
Figura 10:	Registro do DSC da Arg-Mg.	31
Figura 11:	Isoterma de adsorção de piridina sobre Arg-Mg	34
Figura 12:	Linearização da isoterma de adsorção (sistema: Arg-Mg e piridina).	37
Figura 13:	Trecho do entalpograma obtido através de uma titulação calorimétrica.....	39
Figura 14:	Resultados das titulações calorimétricas(Σ energia X ΣN_{adci}) da Arg-Mg com solução de piridina em heptano.....	40
Figura 15:	Entalpia diferencial para adsorção de piridina em argila modificada quimicamente.	42
Figura 16:	Entalpia integral para adsorção de piridina em argila modificada quimicamente.	42
Figura 17:	Representação da interação entre adsorvente-adsorvato num sistema sólido-líquido	44
Figura A ₁ :	Difratograma de raios X da Arg-Na.....	58
Figura A ₂ :	Difratograma de raios X da Arg-Zn.	58
Figura A ₃ :	Difratograma de raios X da Arg-Cu.....	59
Figura A ₄ :	Difratograma de raios X da Arg-Al.	59
Figura B ₁ :	Registro da termogravimetria para a Arg-Na.	60
Figura B ₂ :	Registro do DSC da Arg-Na.....	60
Figura B ₃ :	Registro da termogravimetria para a Arg-Zn.....	61
Figura B ₄ :	Registro do DSC da Arg-Zn.	61
Figura B ₅ :	Registro da termogravimetria para a Arg-Cu.	62
Figura B ₆ :	Registro de DSC da Arg-Cu.....	62
Figura B ₇ :	Registro da termogravimetria para a Arg-Al.....	63
Figura B ₈ :	Registro de DSC da Arg-Al.	63
Figura C ₁ :	Isoterma de adsorção de piridina sobre Arg-Na.....	66
Figura C ₂ :	Linearização da isoterma de adsorção de piridina sobre Arg-Na.	66
Figura C ₃ :	Isoterma de adsorção de piridina sobre Arg-Zn.	67
Figura C ₄ :	Linearização da isoterma de adsorção de piridina sobre Arg-Zn.	67
Figura C ₅ :	Isoterma de adsorção de piridina sobre Arg-Cu.....	68
Figura C ₆ :	Linearização da isoterma de adsorção de piridina sobre Arg-Cu.	68
Figura C ₇ :	Isoterma de adsorção de piridina sobre Arg-Al.	69

Figura C ₈ : Linearização da isoterma de adsorção de piridina sobre Arg-Al.	69
Figura D ₁ : Resultados das titulações calorimétricas(Σ energia X ΣN_{adci}) da Arg-Na com solução de piridina em heptano.....	70
Figura D ₂ : Resultados das titulações calorimétricas(Σ energia X ΣN_{adci}) da Arg-Zn com solução de piridina em heptano.....	71
Figura D ₃ : Resultados das titulações calorimétricas(Σ energia X ΣN_{adci}) da Arg-Cu com solução de piridina em heptano.....	72
Figura D ₄ : Resultados das titulações calorimétricas(Σ energia X ΣN_{adci}) da Arg-Al com solução de piridina em heptano.....	73
Figura E ₁ : Espectro de infravermelho da piridina sobre Arg-Na.....	77
Figura E ₂ : Espectro de infravermelho da piridina sobre Arg-Mg	77
Figura E ₃ : Espectro de infravermelho da piridina sobre Arg-Zn.	78
Figura E ₄ : Espectro de infravermelho da piridina sobre Arg-Cu.....	78
Figura E ₅ : Espectro de infravermelho da piridina sobre Arg-Al.	79

Símbolos e Abreviações

DSC	calorimetria diferencial de varredura.
TG	análise termogravimétrica.
Arg-Nat	argila natural
Arg-NH ₄ ⁺	argila modificada quimicamente com amônio.
Arg-Na	argila modificada quimicamente com sódio.
Arg-Mg	argila modificada quimicamente com magnésio.
Arg-Al	argila modificada quimicamente com alumínio.
Arg-Zn	argila modificada quimicamente com zinco.
Arg-Cu	argila modificada quimicamente com cobre.
Z ⁺	cátion interlamelar da montmorilonita.
x	substituição octaédrica da montmorilonita.
y	substituição tetraédrica da montmorilonita.
L ⁺	ácido de Lewis.
L:OH	hidroxila ligada a ácido de Lewis.
H ⁺ _{ads}	próton adsorvido.
σ	fase adsorvida.
l	fase não adsorvida.
K	constante de equilíbrio.
X _i	fração em mol da espécie i = 1,2,...
X _s	fração em mol do soluto adsorvido em cada ponto da isoterma de adsorção.
N _i	quantidade de soluto adsorvido em cada ponto da isoterma de adsorção.
N _s	número de sítios ativos por massa de sólido.
ΔH	variação de entalpia.
ΔG	variação de energia livre.

ΔS	variação de entropia.
Q_{obsi}	entalpia observada no ponto i.
Q_{resi}	entalpia resultante no ponto i.
Q_{tituli}	entalpia de titulação no ponto i.
Q_{dili}	entalpia de diluição no ponto i.
ΣQ_{obsi}	somatório da entalpia observada até o ponto i.
ΣQ_{resi}	somatório da entalpia resultante até o ponto i.
ΣQ_{tituli}	somatório da entalpia de titulação até o ponto i.
ΣQ_{dili}	somatório da entalpia de diluição até o ponto i.
ΣN_i	somatório da quantidade de soluto adsorvido até o ponto i.
θ	fração da superfície de sólido recoberta.
BET	equação de Brunauer-Emmet-Teller.
λ	comprimento de onda.
2θ	ângulo de difração.
P/P_o	pressões relativas.
δ°	área da superfície de adsorção considerada no modelo de Langmuir.
V	volume total da solução.
m	massa do adsorvente em gramas.
ΔC	variação na concentração de soluto, antes e após a adsorção.
a_1, a_2	atividade do soluto e do solvente, respectivamente.
K_o	constante interfacial.
X_1^σ, X_2^σ	frações em mol de soluto e solvente, respectivamente, na superfície adsorvente.
X_1', X_2'	frações em mol de soluto e solvente, respectivamente, na solução.
E	energia.
ϕ	fluxo de energia.

∂t	derivada de tempo.
$N_{\text{ads}i}$	quantidade de piridina adsorvida em cada ponto da titulação calorimétrica.
$\Sigma N_{\text{ad}ci}$	quantidade total de piridina adicionada até o ponto i da titulação calorimétrica.
$N_{\text{sob}i}$	quantidade de piridina no sobrenadante no ponto i da titulação calorimétrica.
$\Sigma N_{\text{ads}i-1}$	quantidade total de piridina adsorvida até o ponto $i-1$.
$\Delta H_{\text{d}mi}$	entalpia diferencial molar de adsorção.
$\Delta H_{\text{ads}i}$	entalpia integral molar de adsorção.
$\Delta H_{\text{I}}, \Delta H_{\text{II}},$ $\Delta H_{\text{III}}, \Delta H_{\text{IV}}$	variações de entalpia das etapas I, II, III, IV da figura 17.
X	superfície do sólido adsorvente.
:B	piridina.
-M	metal na superfície do sólido.
μm	micrometro.
nm	nanometro.
cm^{-1}	número de ondas.
$^{\circ}\text{C}$	temperatura em graus Celsius.
K	temperatura em Kelvin.
kV	kilovolts.
mA	miliampere.
meq	miliequivalente

I. Introdução

I.1 Argilas

I.1.1 Características gerais

Genericamente, o termo argila denomina um material de textura terrosa e de baixa granulometria, que desenvolve plasticidade quando misturado com uma quantidade limitada de água[3].

De um modo geral, ao se colocar uma quantidade de terra num copo com água e agitar, observa-se que uma parte da terra vai rapidamente ao fundo, sedimenta, ficando o restante suspenso por mais tempo. A parte que leva mais tempo para sedimentar pode ser chamada de argila, tomando cuidado para não confundí-la com pedaços de plantas ou raízes[4].

O material argiloso do solo está diretamente relacionado com as características “nutricionais” do mesmo, ou seja, um solo sem argila, como a areia do mar, não dispõe de nutrientes para as plantas. Mas as argilas não estão somente associadas à existência de plantas no solo, elas estão presentes nos tijolos das paredes, no cimento do chão ou das estruturas de concreto, na cerâmica do piso, na louça da cozinha, etc. Devido à sua importância, podemos dizer que as argilas são indispensáveis ao solo[4].

I.1.2 As argilas no cotidiano

A utilização da argila pelo homem na fabricação de objetos é uma de suas mais antigas manifestações, seja como “barro moldado seco ao sol”, seja como “barro cozido ao fogo”[4].

Atualmente, a maior quantidade de argila consumida pelo homem é ainda destinada à construção civil, na forma de tijolos, telhas, cerâmica, cimento ou outro tipo de argamassa[4].

Em objetos menores, de uso doméstico ou industrial, a presença das argilas e de outros silicatos é também marcante: na porcelana e no vidro em nossa cozinha, no banheiro (porcelana sanitária) e nos laboratórios (porcelana química), nos vidros das janelas, isolantes elétricos nas instalações de alta tensão (porcelana eletrotécnica), e até em alguns consertos em dentes em nossa boca, já que a porcelana apresenta grande semelhança com o material natural do dente e grande durabilidade e resistência mecânica[4].

Do ponto de vista industrial as argilas são principalmente utilizadas como adsorventes, cargas e catalisadores[4].

Um adsorvente é um material capaz de reter em sua superfície uma outra substância. Um exemplo da aplicação das argilas como adsorventes se faz na indústria de óleos vegetais, onde se usa um tipo de argila conhecido comercialmente pelo nome de *terra de fuller* que acaba extraindo do óleo bruto, ácidos graxos indesejáveis ao consumo, promovendo assim a clarificação do material[4].

Um outro uso interessante da argila é como *carga*. As *cargas* são materiais que adicionamos a outros com a finalidade de aumentar seu volume e modificar suas propriedades. Um exemplo é a adição de argilas a certos plásticos, que normalmente são moles e flexíveis, deixando-os duros e tenazes[4].

Já como catalisadores, por exemplo, as argilas favorecem enormemente a reação de *cracking*, na qual aquecendo-se a nafta (fração do petróleo formada principalmente por hidrocarbonetos alifáticos com dez a doze átomos de carbono) em presença de certos tijolos refratários feitos à base de argila, obtém-se gasolina[4].

1.1.3 Características estruturais

É possível fazer o exame de uma amostra de argila em um microscópio ótico e ver partículas de diversas formas, no entanto, utilizando um microscópio eletrônico pode-se perceber que ela é formada por pequenos cristais, quase sempre no formato de plaquetas hexagonais, que se aglutinam para formar conglomerados visíveis ao microscópio ótico. Essas plaquetas têm um tamanho que varia entre 0,1 μm e 20 μm . Quando é feita a adição de água a este material as plaquetas se separam devido à penetração do líquido entre elas. Ao promover a secagem do material as plaquetas novamente se juntam[4].

Os argilominerais são silicatos hidratados principalmente de alumínio, ferro e magnésio. Sua estrutura é constituída a partir de dois grupos fundamentais: grupos tetraédricos e octaédricos de átomos ou íons de oxigênio e íons hidroxila, ao redor de pequenos cátions. Os grupos tetraédricos estão ligados entre si para formar folhas hexagonais contínuas, as folhas tetraédricas. Os grupos octaédricos, também se ligam formando folhas hexagonais, as folhas octaédricas. O empilhamento de duas folhas tetraédricas com uma folha octaédrica entre elas forma uma camada 2:1[3].

Baseado na classificação simplificada de Grim[3,5], pode-se separar os argilominerais nos seguintes grupos:

I. Não cristalinos: **grupo dos alofanos**

II. Cristalinos:

A. Tipos com camadas (1:1): Difórmicos

1. eqüidimensional: **caulinita** (dioctaédrica)

2. alongado: **haloisita** (dioctaédrica)

B. Tipos com camadas (2:1): Trifórmicos

1. com espaçamento intercamadas expansível:

a. eqüidimensional: **esmetita e vermiculita** (di e trioctaédricas)

b. alongado: **saponita e nontronita** (trioctaédricas)

2. com espaçamento intercamadas não expansível: **ilita**

C. Camadas mistas regulares: **clorita**

D. Tipos estruturais em cadeia: **pallgorsquita e sepiolita**

Neste trabalho o argilomineral estudado foi a montmorilonita, pertencente ao grupo das esmetitas.

A montmorilonita é constituída pela sobreposição regular de duas folhas hexagonais formadas por grupos tetraédricos de silicato (SiO_4), com uma folha central formada por grupos octaédricos ($\text{Al}_2(\text{OH})_6$), unidas entre si por átomos de oxigênio comuns às duas folhas (argila 2:1)[3](figura 1).

Como as camadas 2:1 estão frouxamente ligadas entre si na montmorilonita é possível a penetração de água e de outras moléculas polares entre as camadas; as plaquetas se afastam e o espaço basal (distância entre uma camada e outra) aumenta ocorrendo também a hidratação de cátions presentes na estrutura cristalina da argila, que são facilmente trocáveis por outros nessas condições, a partir de reações com estequiometria definida[3,5].

A fórmula geral teórica do grupo da esmetita é $\text{Al}_4\text{Si}_6\text{O}_{20}(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (n=quantidade de água interlamelar em mols) da qual deriva-se a fórmula geral da montmorilonita $(\text{Al}_{2-x}\text{Mg}_x)(\text{Si}_{4-y}\text{Al}_y)\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{Z}^{+n}_{(x+y)/n} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, sendo Z^+ , um cátion interlamelar, x e y substituições octaédricas e tetraédricas, respectivamente, e $x > y$. Como podem ocorrer substituições isomórficas no retículo cristalino e dos cátions trocáveis, a composição dos argilominerais naturais sempre será dada por uma fórmula característica de cada amostra conforme análise e nunca será igual à fórmula geral do grupo a que pertence. Já que a ligação entre as

naturais sempre será dada por uma fórmula característica de cada amostra conforme análise e nunca será igual à fórmula geral do grupo a que pertence. Já que a ligação entre as camadas é relativamente fraca e há um elevado grau de substituição isomórfica, torna-se fácil a clivagem, em meio líquido, das partículas de argilominerais esmectíticos, ocorrendo a separação das camadas estruturais em meio aquoso, chegando, às vezes, a monocamada estrutural de 1 nm[3,6].

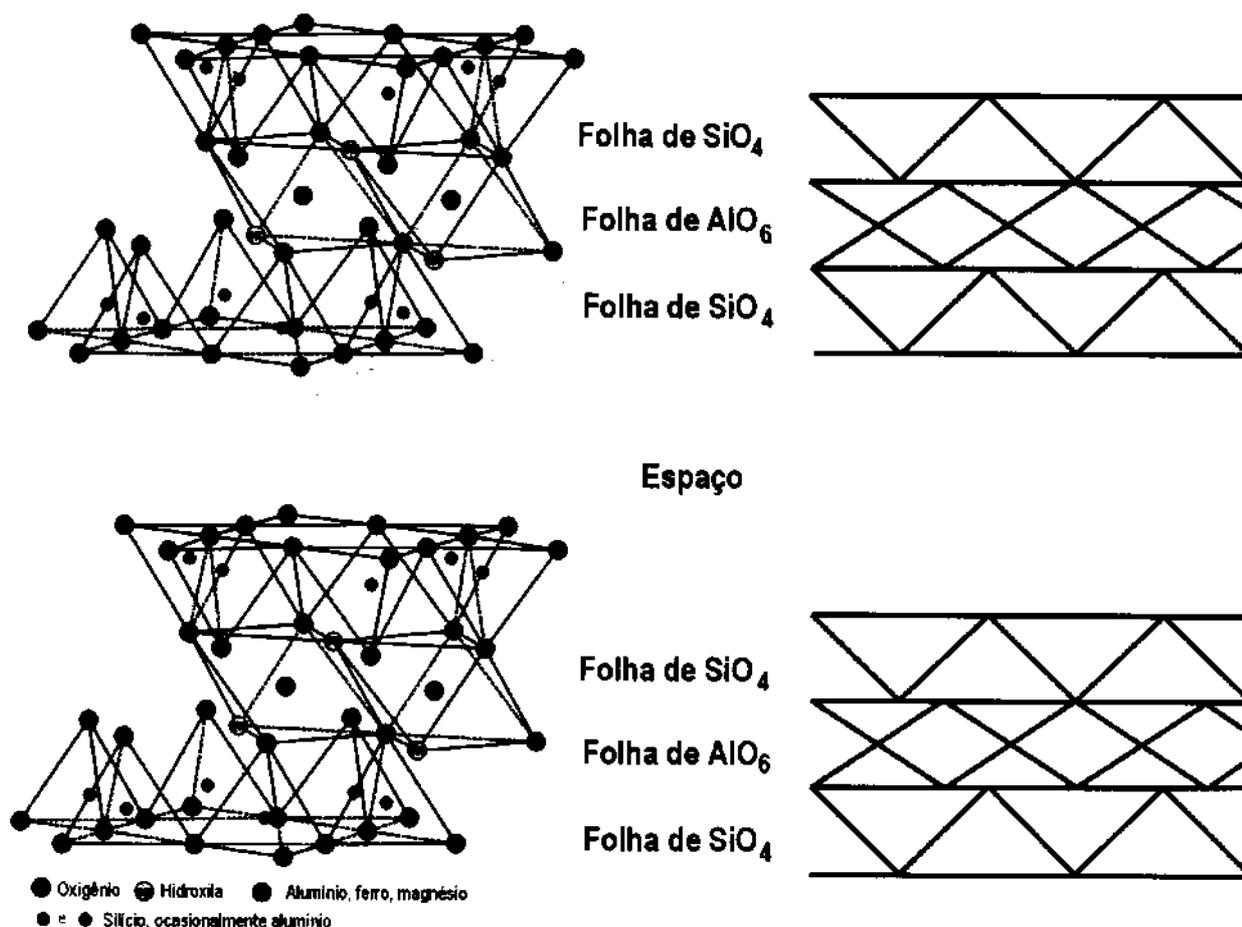


Figura 1: Representação esquemática da estrutura da montmorilonita[4,5].

I.1.4 Capacidade de troca iônica

Os argilominerais exibem uma capacidade de sofrer troca de íons, isto é, há íons fixados na superfície, entre as camadas e dentro dos canais do retículo cristalino que podem ser trocados, numa reação química, por outros íons presentes em uma solução aquosa, sem que isso venha trazer uma modificação de sua estrutura cristalina (figura 2). A capacidade de troca iônica é uma propriedade importante dos argilominerais, visto que os íons permutáveis influem grandemente nas suas propriedades físico-químicas e nas suas aplicações tecnológicas. As propriedades plásticas e outras podem ser modificadas pela troca do íon adsorvido. Estes íons trocáveis podem ser orgânicos e/ou inorgânicos[3].

A capacidade de troca catiônica varia de 80 a 150 meq por 100 g de montmorilonita, de 3 a 15 meq por 100 g de caulinita, de 5 a 10 meq de haloisita·2H₂O, de 10 a 40 meq por 100 g de halosita·4H₂O, de 10 a 40 meq por 100 g de illita ou clorita e de 100 a 150 meq por 100 g de vermiculita. Também a matéria orgânica contida nas argilas e solos pode ter uma capacidade de troca catiônica elevada da ordem de até 300 meq por 100 g; as zeólitas e vermiculitas possuem também capacidade de troca de cátions dessa ordem (os dados em meq estão associados com a equivalência das cargas dos íons trocáveis)[5].

A capacidade de troca de cátions de um argilomineral pode ser o resultado do desequilíbrio de cargas resultante da substituição isomórfica no próprio retículo cristalino, das ligações químicas originais rompidas nas arestas das partículas e da substituição de hidrogênio por hidroxilas. A substituição isomórfica conforme sugerido por Van Ophen[7] é a principal fonte de carga negativa observada sobre as partículas de argila. Esta carga negativa não balanceada é compensada pela adsorção, sobre a superfície, de cátions monovalentes ou polivalentes que são trocáveis e coordenados por água[3].

Os íons trocáveis são geralmente mantidos em torno das arestas laterais das partículas de argilominerais; em alguns casos, particularmente na montmorilonita, nos próprios planos basais. A reação química de troca iônica não requer somente um meio líquido para ocorrer: pode efetuar-se entre faces contíguas ou, ainda, entre partículas do argilomineral e outro mineral qualquer[3].

Nas montmorilonitas, a capacidade de troca de cátions deve-se, principalmente, à substituição de Al³⁺ em posições octaédricas por outros cátions, principalmente Mg²⁺ e por Fe²⁺ e, menos freqüentemente, à substituição de Si⁴⁺ por Al³⁺ em folhas tetraédricas[3].

A capacidade de troca iônica é de fundamental importância em todos os campos onde os argilominerais são estudados ou utilizados[1].

Na área de solos por exemplo, os nutrientes das plantas são retidos no solo como íons trocáveis e, conseqüentemente, sua permanência nele e a disponibilidade para o crescimento das plantas dependem dessas reações de troca. Pode-se citar o potássio, que é um importante componente de adubos e que, no solo, para poder ser retido e estar disponível para as plantas, deve estar ligado a argilominerais. Outro exemplo, é o processo de calagem, quando se deseja neutralizar a acidez do solo, os argilominerais trocam parte dos cátions ligados pelo íon Ca^{2+} [1,3,8,9,10,11].

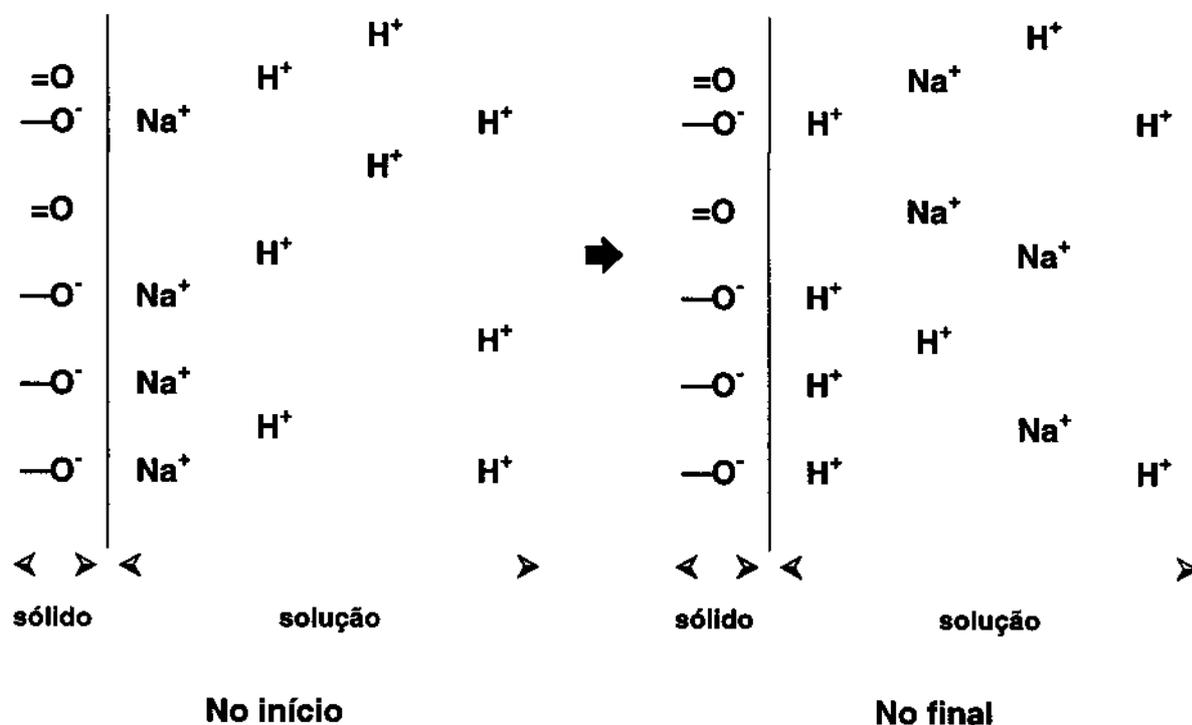


Figura 2: Representação esquemática de uma reação de troca iônica[4].

1.1.5 Acidez das argilas

As camadas de aluminossilicatos negativamente carregadas são bases conjugadas de oxiácidos (usualmente fortes) estendendo infinitamente em duas dimensões, e, semelhantemente a oxiácidos inorgânicos, as superfícies de argilas também podem ser fortemente ácidas[12], uma vez que as moléculas de água coordenadas aos cátions podem estar dissociadas devido ao efeito de polarização dos mesmos. Portanto a concentração de cátions trocáveis na superfície é responsável pela acidez de Bronsted e esta é definida como a habilidade da superfície para doar prótons[13].

Da mesma forma que um ácido molecular de Lewis, um sítio ácido de Lewis sobre a superfície é um sítio que tem um orbital não ocupado com grande afinidade por um par de elétrons, de tal forma que se obtém um decréscimo em energia quando um tal sítio compartilha um par de elétrons doado por uma molécula (base adsorvida). Em argilas, a acidez de Lewis é devida aos íons superficiais parcialmente coordenados, sendo o exemplo mais comum o íon alumínio.

Em alguns casos os sítios ácidos de Lewis e de Bronsted podem estar relacionados à presença ou não de água:



onde L^+ , o ácido de Lewis, um cátion na superfície, compartilha um par de elétrons do íon OH^- , proveniente da molécula de água. O próton remanescente, H^+_{ads} , está adsorvido, sendo porém facilmente removível[14].

1.2 Isoterma de adsorção

A adsorção ocorre sempre que duas fases imiscíveis são colocadas em contato, assim a concentração de uma substância numa fase é maior na interface do que no seu interior, e esta substância acaba se acumulando sobre a superfície de outra, ou seja, o processo de adsorção consiste na concentração de uma espécie na interface de duas fases imiscíveis[15].

O processo de adsorção pode ocorrer de duas maneiras:

A adsorção física ou fisiossorção, onde o adsorbato é adsorvido sem que haja formação ou rompimento de ligações químicas. E pode ocorrer também a adsorção química ou quimiossorção onde o adsorbato sofre mudanças no seu ambiente químico, ocorrendo a formação de ligações químicas entre o adsorbato e o adsorvente (superfície)[15].

A adsorção na interface sólido-solução (adsorção em solução) pode ser estudada por duas teorias distintas. A primeira diz que o fenômeno ocorre através da formação de uma monocamada de adsorção na superfície do adsorvente (modelo de Langmuir). A segunda, mais complexa, envolve a formação de multicamadas superficiais[16].

Basicamente o estudo da adsorção na interface sólido-líquido consiste na determinação da mudança de concentração que ocorre quando uma certa quantidade de solução entra em equilíbrio com uma conhecida quantidade de adsorvente. Com base na

mudança de concentração do soluto na solução, a quantidade adsorvida de um dado componente pode ser determinada e plotada em função da concentração deste mesmo componente na solução em equilíbrio, obtendo-se uma curva conhecida como isoterma de adsorção.

Genericamente as isotermas de adsorção sólido-solução podem ser classificadas segundo sistema desenvolvido por Giles et al[17], baseado na forma inicial da isoterma, em quatro classes, **S**, **L**, **H** e **C**, divididas em subgrupos relacionados ao comportamento em concentrações mais elevadas, como mostrado na figura 3.

Vejamos a caracterização de cada uma dessas classes:

L (Langmuir): concavidade para baixo, são as mais comumente encontradas, representam adsorção em monocamadas.

S : côncavas, seguidas freqüentemente de um ponto de inflexão, aparentando a forma de um S.

H: (alta afinidade): representam adsorções extremamente fortes na região de baixa concentração, dando um aparente intercepto no eixo das ordenadas.

C: (partição constante): comum em adsorventes microporosos, possuem inicialmente uma porção linear, indicando partição constante do soluto entre a solução e a superfície do adsorvente.

Neste trabalho o modelo utilizado foi o de Langmuir, modelo da “monocamada adsorvida”. Neste modelo a camada de soluto localizada no plano adjacente à superfície é chamada de fase adsorvida (σ), composta de N sítios ativos de adsorção. Cada espécie adsorvida interage somente com um dos sítios ativos. Os demais planos são denominados “fase não adsorvida” (λ)[18,19].

A reação de troca de fase pode ser representada por:



uma forma de expressão de equilíbrio pode ser dada por:

$$K = \frac{X_1^{\sigma} X_2^{\lambda}}{X_1^{\lambda} X_2^{\sigma}} \quad \text{(equação 3)}$$

sendo X_i a fração molar da espécie $i=1,2,3,\dots$ [19,20].

Everett[19], obteve uma expressão a partir de um tratamento termodinâmico da equação anterior, com o soluto fortemente adsorvido ($K \gg 1$), em solução diluída, que leva a uma equação do tipo de Langmuir (Equação 4)[1].

$$\frac{X_s}{N_i} = [N_s(K-1)]^{-1} + \frac{X_s}{N_s} \quad (\text{equação 4})$$

onde N_i é a quantidade de soluto adsorvido em cada ponto da isoterma de adsorção e N_s o número de sítios ativos, por massa de sólido, necessários para se obter a monocamada[1].

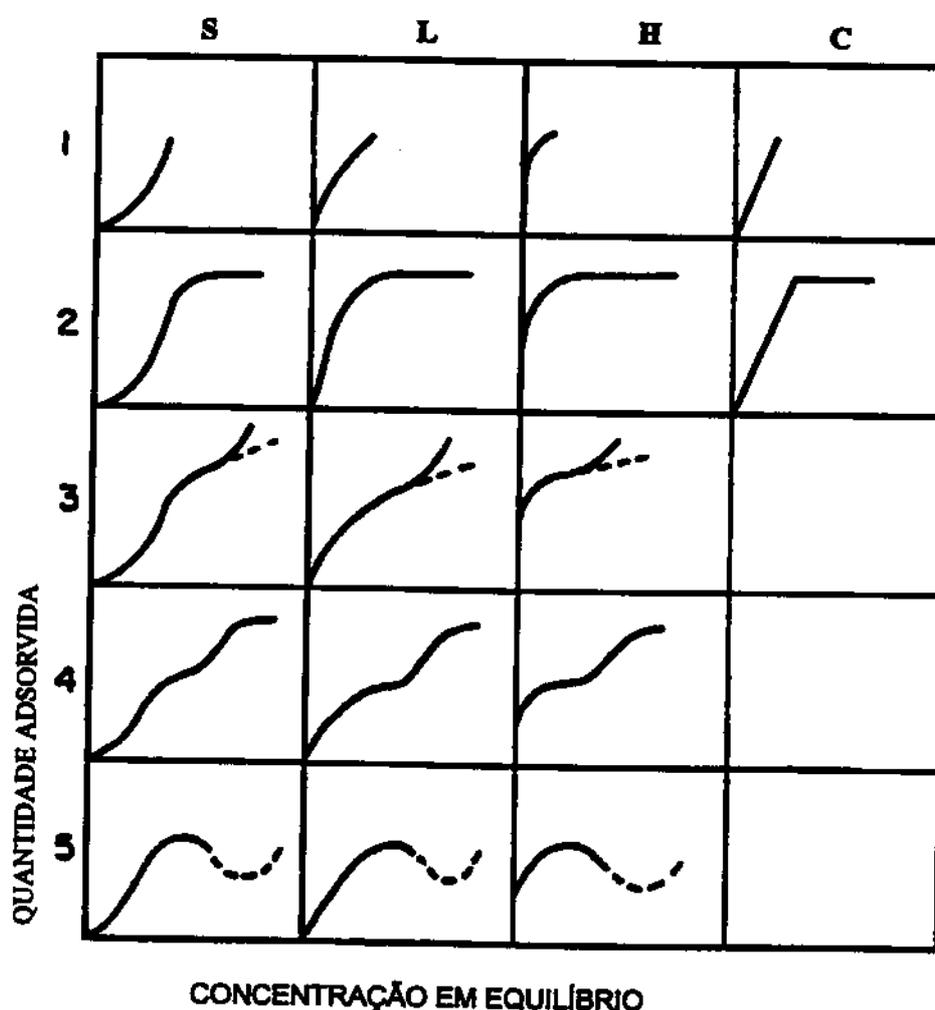


Figura 3: Classificação de isotermas segundo Gilles[17].

Na figura 4, é mostrado o modelo de isoterma de adsorção em monocamada (Langmuir).

A parte inicial da isoterma, quase reta, mostra adsorção proporcional às concentrações de equilíbrio, existindo ainda grande parte da superfície adsorvente livre[16].

Já a parte horizontal, região onde os valores de concentração de equilíbrio são altos, mostra uma saturação completa do material adsorvente com o adsorbato[16].

Fatores que afetam bastante a adsorção em solução são a polaridade do solvente e porosidade da superfície adsorvente. Neste trabalho foi usado o heptano por ser um solvente apolar, pouco solvatante conforme será discutido posteriormente[16].

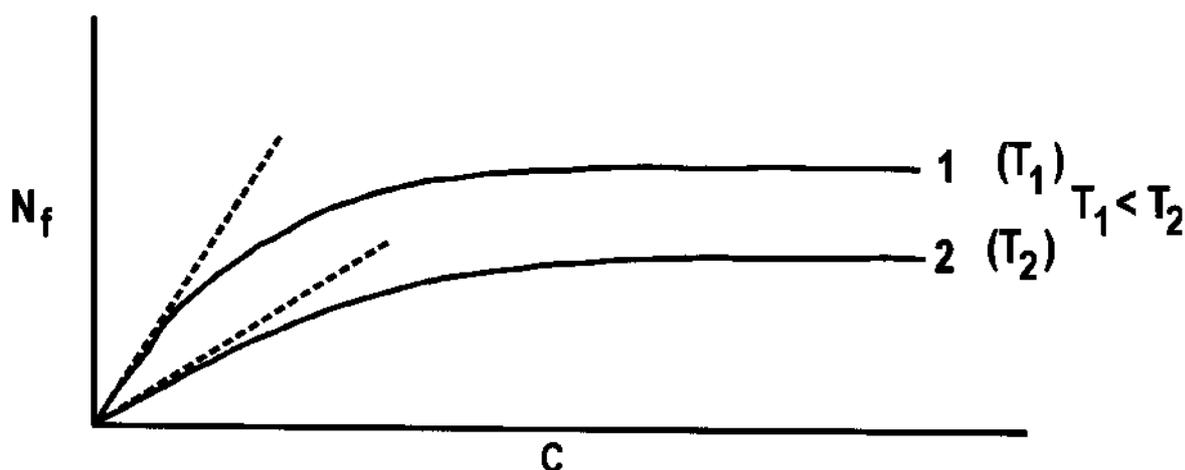


Figura 4: Modelo de isoterma de adsorção(N_f (quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa do adsorvente), C (concentração do soluto na solução, em equilíbrio))[16].

1.3 Titulação calorimétrica

A titulação calorimétrica permite a obtenção de parâmetros termodinâmicos tais como: a variação de entalpia, ΔH , a constante de equilíbrio, K , e por conseqüência a variação de energia livre, ΔG , e variação de entropia, ΔS de uma reação[16].

Normalmente o processo é realizado em uma cela localizada dentro do calorímetro, sendo o efeito térmico, Q_{obs} , registrado para cada adição de titulante sobre o material titulado[16].

A adição do titulante pode ser contínua ou incremental. No caso contínuo, respeita-se uma velocidade constante de adição por um determinado tempo, sendo o efeito térmico registrado até finalizar a adição. Esta técnica é muito utilizada em processos rápidos[16,21].

Nesse trabalho foi utilizada a técnica incremental, onde a cada adição do titulante mede-se a variação de entalpia (Q_{obsi}), o que corresponde a um experimento de calorimetria clássica[16]. Terminado o experimento, com os valores de Q_{obsi} e N_i (quantidade que reagiu) é possível, por exemplo, construir uma curva do tipo ($Q_{obsi} \times N_i$) muito útil quando se deseja estudar a distribuição dos vários tipos de adsorção sobre superfícies de adsorventes. Outra curva interessante de ser construída é a de $\sum Q_{obsi} \times \sum N_i$ quando se deseja obter dados de ΔH e K simultaneamente, bem como a determinação de entalpias integrais e diferenciais em processos de adsorção. Em qualquer dos casos citados, é possível obter a entalpia de adsorção à cobertura zero ($\theta = 0$), ou seja, a entalpia de interação entre sítios mais fortes e as primeiras moléculas adsorvidas, simplesmente extrapolando as curvas para valores de $N_i = 0$ ($\theta = 0$). Este último tipo de tratamento foi bastante utilizado neste trabalho.

1.4 Espectroscopia de infravermelho

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho tem sido utilizada em várias áreas de aplicação, fornecendo informações sobre ligações químicas, estruturas das espécies presentes e na formação de complexos metálicos suportados em superfícies. A partir dos anos 50, as interações adsorvente-adsorbato começaram a ser estudadas através da absorção na região do infravermelho[22].

Na maioria das vezes, é difícil obter exatamente as bandas correspondentes às ligações adsorvente-adsorbato, no entanto, as mudanças no espectro caracterizam as moléculas adsorvidas quando comparadas com o adsorbato livre. Estas mudanças nos dão informações valiosas sobre a ocorrência da ligação[23].

Neste trabalho a utilização da técnica de absorção na região do infravermelho visa caracterizar a acidez superficial da argila, quando esta interage com uma molécula-sonda, a piridina. Trabalho semelhante foi desenvolvido por Parry[24].

Muitas informações sobre a acidez superficial de vários sólidos podem ser obtidas observando-se as variações nas bandas de vibração de anel da piridina, e outras, na região de 1700 a 1400 cm^{-1} . Objetiva-se aqui, na medida do possível, determinar a natureza ácida dos sítios de Bronsted e/ou Lewis, e caracterizar as interações envolvendo a piridina e as argilas modificadas quimicamente[20].

1.5 Objetivo

Do ponto de vista energético, a interação entre argilas e compostos orgânicos não é bem caracterizada. Uma maneira de estudar esta interação é determinar a variação de energia associada à adsorção de certa quantidade de composto orgânico sobre a superfície da argila.

Infelizmente não é possível realizar este estudo a partir de um único experimento. É necessário um experimento que permita a medida da quantidade de produtos e reagentes no equilíbrio, (isoterma de adsorção), e um experimento para se conhecer a energia envolvida (calorimetria).

Um outro fator bastante importante, que auxilia na caracterização do processo acima descrito é o tipo de interação que se estabelece entre a argila e o composto orgânico. Este tipo de informação pode ser obtido por experimentos de espectroscopia de absorção na região do infravermelho.

O objetivo deste trabalho foi o de estudar a interação entre a molécula de piridina, uma base de Lewis, e uma amostra de argila natural, quimicamente modificada por reações de troca iônica com os cátions Na^+ , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Al^{3+} . Este estudo foi realizado em meio não aquoso, pouco solvatante. A escolha deste meio deve-se ao fato da interação da argila com a água mascarar as interações das outras espécies e, em um solvente como o heptano, este efeito da interação argila-solvente e piridina-solvente é muito pequeno[25].

A argila utilizada é proveniente de Campina Grande, Paraíba, e foi caracterizada como uma montmorilonita, sendo seus sítios ácidos, perante a piridina, investigados também por espectroscopia de infravermelho.

II. Experimental

II.1 Reagentes

II.1.1 Heptano

Um litro de heptano (Reagen) foi refluxado por três horas com 300 cm³ de ácido sulfúrico concentrado, p.a.. A fase aquosa foi separada com o auxílio de um funil de separação e descartada. O procedimento foi repetido mais uma vez, sendo o heptano destilado, na presença de 15 g de KOH, recolhendo-se a fração entre 98 - 99°C. A qualidade do produto final foi caracterizada por espectroscopia na região do ultravioleta e visível[5].

Este procedimento é baseado no proposto por Gasparotti[26] com algumas alterações.

II.1.2 Piridina

Um litro de piridina (Carlo Erba) foi mantido em repouso por 24 horas na presença de 15 g de KOH, sólido, em pastilhas. A piridina foi então destilada, sendo recolhida a fração entre 111 e 113°C.

Este procedimento é baseado no proposto por Jerchel[10], com algumas alterações.

II.1.3 Água

Para todas as soluções aquosas, utilizou-se água bidestilada e livre de matéria orgânica.

II.1.4 Argila

A argila utilizada foi a bentonita "Boa Vista", composta principalmente pelo argilomineral montmorilonita.

Foi necessário, antes de se iniciar os experimentos envolvendo a argila, tratá-la a fim de se eliminar impurezas orgânicas e inorgânicas[1,27].

II.1.4.i. Eliminação de matéria orgânica

Em um béquer de 3000 cm³, colocou-se cerca de 200 g de argila, adicionou-se 1000 cm³ de solução tampão de acetato de sódio pH=5,0. A suspensão foi aquecida a 50°C, em banho-maria e com agitação mecânica constante, quando então, adicionou-se à suspensão 300 cm³ de peróxido de hidrogênio 100 vol.

Manteve-se o aquecimento e a agitação por 3 dias.

Ao fim desse período, a suspensão foi centrifugada e lavada 3 vezes com H₂O bidestilada[27].

II.1.4.ii. Eliminação de óxidos de ferro

Após a eliminação da matéria orgânica a amostra foi tratada com 1500 cm³ de solução de HCl 0,15 mol dm⁻³. Essa suspensão foi mantida a 40°C, por 2 h e sob agitação mecânica, após o que, adicionou-se cerca de 1 g de NaCl sólido e em seguida efetuou-se a centrifugação[20,27].

Repetiu-se o procedimento, substituindo a solução de HCl por uma solução de ácido cítrico 0,52 mol dm⁻³, adição de NaCl e centrifugação.

Todo o procedimento acima foi repetido mais duas vezes e, ao final, a argila foi lavada cinco vezes com água bidestilada (até teste negativo de Cl⁻)[20,27].

II.1.4.iii. Preparação das argilas monoiônicas

Inicialmente obteve-se a argila monoiônica, Arg-Na através de uma reação de troca iônica entre argila natural (com tratamentos prévios) e uma solução aquosa de Na⁺. Toda massa de argila, anteriormente tratada, foi colocada em contato com 1300 cm³ de uma solução aquosa de NaCl (1,0 mol dm⁻³). A suspensão foi agitada por 7 horas, a 40°C. Ao final deste tempo, foi centrifugada até completa deposição do sólido. O sobrenadante foi desprezado e todo o procedimento repetido mais duas vezes. Lavou-se então a argila com água bidestilada por cinco vezes, para a completa eliminação dos íons que não reagiram com a argila. A Arg-Na foi seca a vácuo, à temperatura ambiente.

Foram obtidas, através de procedimento análogo ao descrito, as Arg-Mg, Zn, Cu, Al, porém partindo-se da argila monoiônica em sódio e utilizando-se os respectivos sais dos íons considerados (Mg(NO₃)₂, Zn(NO₃)₂·6H₂O, Cu(NO₃)₂, Al(NO₃)₃).

II.2 Determinação da capacidade de troca catiônica da argila

A capacidade de troca catiônica da argila foi determinada pelo método de adsorção de NH₄⁺ pela argila.

A uma amostra de 3,0 g de Arg-Na, adicionou-se 250 cm³ de uma solução 3,0 mol dm⁻³ de NH₄Ac. Após 7 horas de agitação, a amostra foi centrifugada e todo o

procedimento repetido mais 2 vezes. Depois disso, a argila foi lavada por 5 vezes com água bidestilada e seca a vácuo à temperatura ambiente[3,20,26,27].

Foram tomadas 2 amostras de Arg-NH₄⁺ de 0,5 g ($\pm 0,01$ mg). Cada amostra foi analisada pelo método Kjeldahl. Após se iniciar o arraste de vapor, adicionou-se à argila cerca de 50 cm³ de uma solução de NaOH 1,0 mol dm⁻³[3,20,26,27].

O vapor de água e a NH₃ liberados, foram recolhidos em 50 cm³ de uma solução 0,5% de H₃BO₃. A solução resultante foi titulada com solução padronizada de HCl 0,1 mol dm⁻³[3,20,26,27].

II.3 Área superficial da argila

A área superficial da argila foi medida com o auxílio do analisador Flowsorb II 2300 da Micromeritics. A técnica usada foi a medida da área superficial por multipontos por adsorção de nitrogênio. Os valores de pressão do gás e do volume de nitrogênio adsorvido foram ajustados à equação de Brunauer-Emmet-Teller(BET)[28].

II.4 Difractometria de raios X

A análise por difratometria de raios X, tanto da argila não tratada como das monoiclônicas, foi realizada através do método do pó.

O aparelho utilizado foi o difratômetro de raios X Shimadzu, trabalhando com uma diferença de potencial no tubo de 30 kV e uma corrente elétrica de 20 mA. A varredura foi feita na faixa de 2 θ de 4 a 60 graus. A radiação utilizada foi a K α Cu.

II.5 Análise térmica

As Arg-Na, Mg, Zn, Cu, Al foram caracterizadas tanto por Calorimetria diferencial de varredura (DSC) quanto por Análise termogravimétrica (TG). As análises foram feitas num aparelho Du Pont, modelo 9900.

Ambas foram realizadas com uma variação de temperatura de 10°C min⁻¹ e com fluxo de argônio. A substância de referência para o DSC foi o Índio[20].

II.6 Titulação calorimétrica

II.6.1 O calorímetro

O "Thermal Activity Monitor" (TAM) LKB, modelo 2277, é um sistema calorimétrico projetado para monitorar uma ampla variedade de reações químicas e biológicas. Pode-se obter informações a respeito de grandezas termoquímicas e cinéticas. O modo de operação pode ser de batelada, fluxo ou fluxo com mistura, o que torna o aparelho adequado ao estudo de uma grande variedade de processos. A troca contínua de energia entre o vaso de reação e o meio ambiente, faz com que as medidas sejam feitas de maneira quase isotérmica (temperatura constante). A figura 5 mostra o diagrama do calorímetro[29].

II.6.2 A cela de titulação

A cela de titulação LKB 2277-402, possibilita em um experimento, adição e remoção de titulante e titulado, trocas gasosas, além de agitação mecânica[29].

Essa cela de titulação é representada na figura 6 e tem capacidade para $3,5 \text{ cm}^3$ de solução. É de aço inox e permite que a solução no seu interior seja agitada mecanicamente. À cela é acoplado um sistema de injeção de amostra composto por uma microseringa Hamilton, um parafuso micrométrico Mitutoyo e uma cânula de ouro de 0,4 mm de diâmetro interno e um metro de comprimento. O material a ser titulado é colocado na cela de aço, termostatizado e inserido no vaso de medida. O titulante a ser injetado também é termostatizado na cânula. A cada adição obtém-se a quantidade de energia devido à reação entre o titulado (argila) e o titulante (solução de piridina)[29].

II.6.3 A titulação calorimétrica

As amostras de Arg-Na, Mg, Zn, Cu, Al foram tituladas com uma solução $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ de piridina em heptano. Colocou-se cerca de 0,2 g. da argila ($\pm 0,01 \text{ mg}$), na ampola juntamente com $2,00 \text{ cm}^3$ de heptano, ficando esta suspensão sob agitação constante. A adição de cada alíquota do titulante se dava quando o sistema se encontrava em equilíbrio térmico. O volume de cada alíquota era de $8 \mu\text{L}$.

A entalpia resultante, medida pelo calorímetro, é a soma algébrica da entalpia da interação entre as Arg-Na, Mg, Zn, Cu, Al e piridina, e da entalpia de diluição da piridina no solvente. Faz-se então um outro experimento para medir o valor dessa última, nas mesmas

condições da titulação para que se desconte esse valor da entalpia de interação obtendo a entalpia resultante.

Toda medida no microcalorímetro é acompanhada por uma calibração elétrica. A calibração é feita a partir de um resistor de alta precisão em cada copo de medida no cilindro. Esse resistor permite simular, tão próximo quanto possível, por efeito Joule, a energia da reação. Na calibração, uma corrente elétrica de módulo conhecido passa pelo resistor e, como a resistência deste é bem determinada, pode-se calcular a energia dissipada[20,29].

Uma comparação entre os sinais do processo em estudo e da calibração, torna possível, a partir do conhecimento da energia na calibração elétrica, a determinação da energia envolvida no processo.

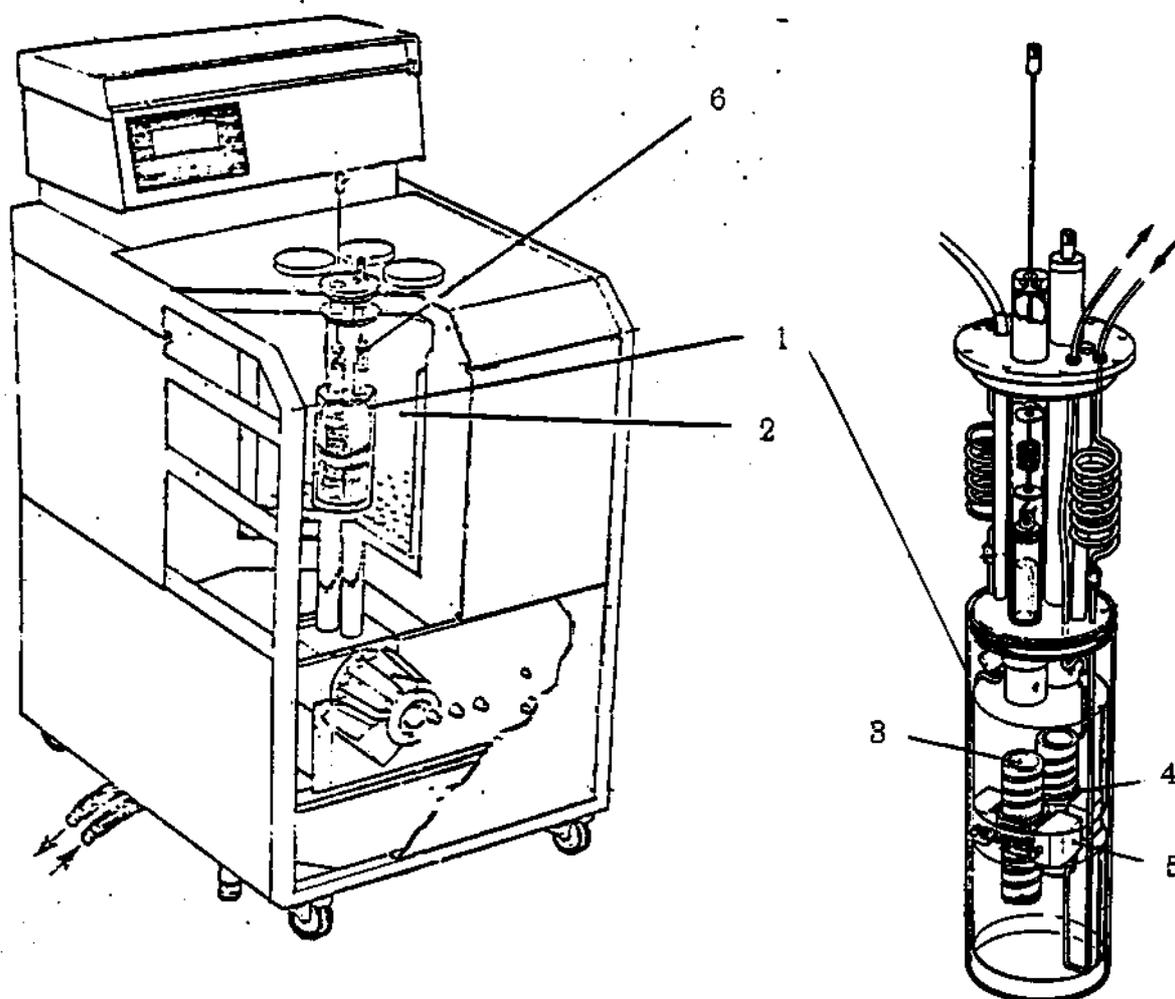


Figura 5: Diagrama do calorímetro: (1) cilindros de medida; (2) banho termostalizado; (3) copo de medida; (4) par de termopilhas de semicondutores; (5) bloco metálico termostalizado; (6) trocador de calor[29].

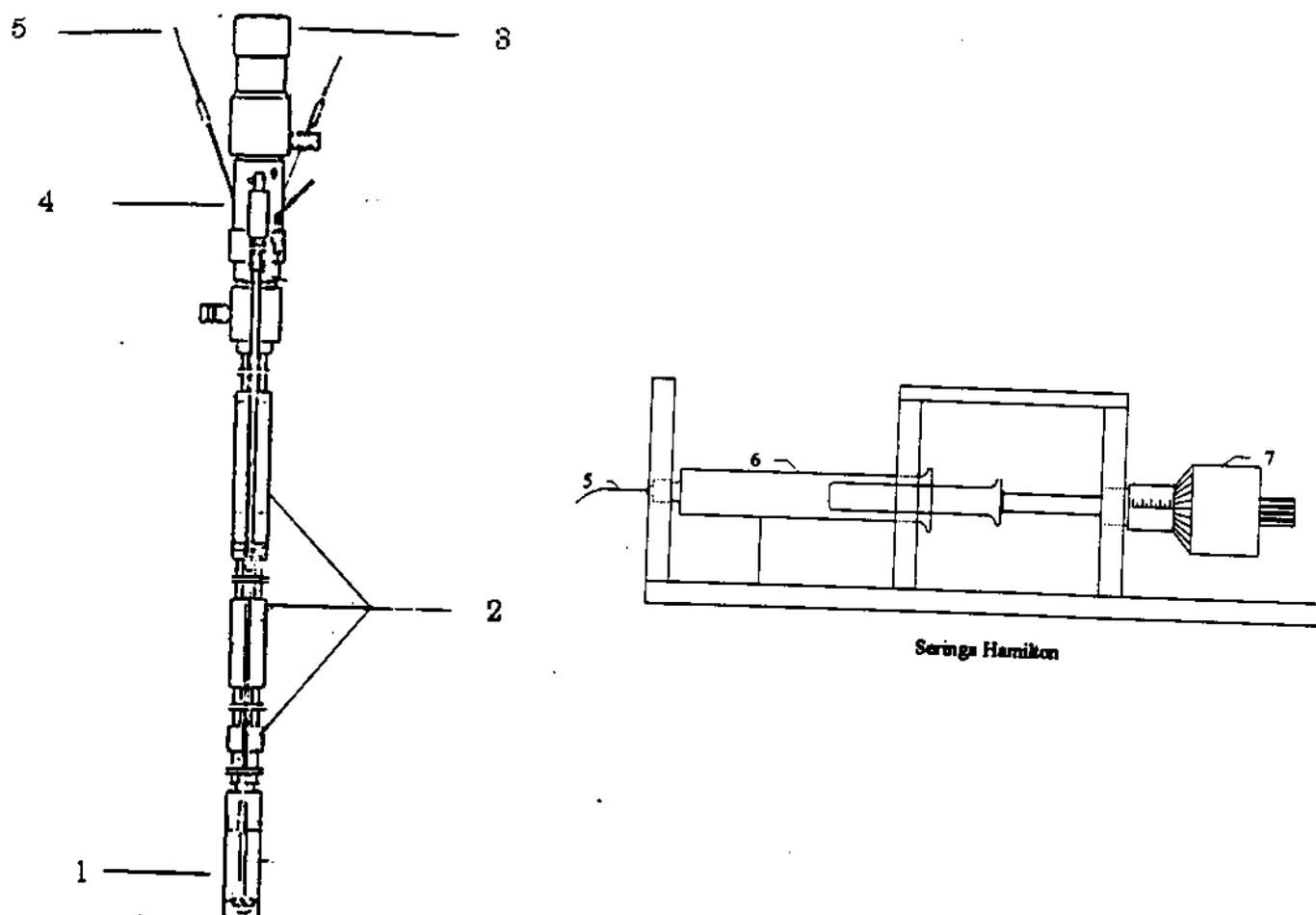


Figura 6: Esquema da célula de titulação e do injetor titulante: (1) cela de titulação; (2) trocadores de calor; (3) motor para agitação; (4) capilares; (5) cânula; (6) microseringa Hamilton; (7) parafuso micrométrico Mitutoyo[29].

II.7 Isoterma de adsorção de piridina sobre as Arg-Na, Mg, Zn, Cu, Al

A isoterma de adsorção foi obtida pela adição seqüencial de várias alíquotas de solução de piridina em heptano, às suspensões das Arg-Na, Mg, Zn, Cu, Al, também em heptano. Após cada adição aguardou-se o tempo suficiente para que a reação alcançasse o equilíbrio e, então, retirou-se uma alíquota do sobrenadante para análise por espectroscopia na região do ultravioleta ($\lambda = 250 \text{ nm}$).

A determinação do tempo necessário para que, nas mesmas condições do experimento, o equilíbrio fosse alcançado, foi feita adicionando-se cerca de 0,5 g da Arg-Na em um recipiente de vidro com tampa esmerilhada, junto com 50 cm^3 de solução de piridina ($1,0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$). A tampa plástica do recipiente foi revestida com papel alumínio a fim de evitar sua interação com a piridina.

A suspensão foi mantida sob agitação constante a $298 (\pm 1) \text{ K}$ (banho termostatizado). A cada 10 minutos, retirava-se uma alíquota de 10 cm^3 do sobrenadante, que era analisada por espectroscopia na região do ultravioleta.

O tempo necessário para se alcançar o equilíbrio foi determinado como aquele a partir do qual, o valor da absorbância da solução de piridina não variava, tendo sido igual a 120 minutos.

As isotermas foram feitas sempre em duplicata.

Uma amostra de cada uma das Arg-Na, Mg, Zn, Cu, Al, pesando cerca de 0,5 g foi colocada em recipiente com tampa esmerilhada, junto com 50 cm^3 de heptano. O recipiente foi mantido sob agitação constante, a $298 (\pm 1) \text{ K}$ (banho termostatizado) e uma alíquota de 5 cm^3 de solução ($2,0 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$) de piridina em heptano foi adicionada ao meio. Após tempo suficiente para que fosse alcançado tanto o equilíbrio térmico, quanto o químico, foi retirada uma alíquota de 5 cm^3 do sobrenadante da amostra para ser analisado. Adicionou-se à suspensão, uma nova quantidade de 5 cm^3 de solução ($2,0 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$) de piridina em heptano. Repetiu-se este procedimento por 10 vezes, sempre adicionando-se à suspensão um volume da solução ($2,0 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$) de piridina em heptano igual ao volume retirado do sobrenadante.

A curva de calibração do espectrofotômetro foi sempre construída paralelamente às análises, sendo composta por cerca de 7 pontos.

II.8 Espectroscopia na região do infravermelho

A análise da interação entre as Arg-Na, Mg, Zn, Cu, Al e a sonda de piridina por espectroscopia no infravermelho, foi feita utilizando-se a técnica de reflectância difusa. Primeiramente obteve-se o espectro das argilas modificadas puras e a seguir, das argilas que reagiram com a solução de piridina em heptano (em condições semelhantes à descrita para as isotermas). Fez-se a diferença entre estes dois espectros e o resultado foi analisado. O aparelho utilizado foi um espectrofotômetro Perkin Elmer FT-IR 1600.

III. Resultados e Discussão

III.1 Caracterização da argila

A argila utilizada foi uma bentonita natural, denominada “Boa Vista”, obtida na localidade do mesmo nome, no município de Campina Grande, PB. A bentonita é uma argila de granulação muito fina, sendo formada *in loco* (meio úmido, com movimentação restrita de água) pela alteração de cinzas, tufo ou vidros vulcânicos (ácidos, segundo Ross e Shannon, 1926[30]). As bentonitas são constituídas essencialmente por minerais do grupo das montmorilonitas. Têm propriedades físicas peculiares que lhes garantem aplicação extensiva na indústria de petróleo, na metalurgia e em muitas outras indústrias. Ocorrem com frequência em depósitos cretáceos e terciários. As bentonitas do oeste dos Estados Unidos (Wyoming), as mais famosas e utilizadas como referência e em estudos acadêmicos, que não servem para descorar óleos ou como catalisador, formaram-se pela alteração de espessas camadas de cinzas vulcânicas ácidas, apesar de não haver indícios de atividade vulcânica nas regiões próximas. Assim, a origem dessas cinzas é desconhecida. O ambiente úmido, com movimentação de água restrita e salinidade elevada, levou à formação de bentonitas predominantemente sódicas, ocorrências essas que são únicas no mundo. A argila montmorilonita de Boa Vista, PB, contém quantidades apreciáveis de sódio trocável[3].

As bentonitas podem intumescer-se como a de “Boa Vista”, ou não se intumescer. Aquelas que se intumescem, quando imersas em água, podem ter seu volume aumentado em até vinte vezes. Sua cor mais característica é a creme esverdeada[3]. Essas características de coloração e intumescimento foram observadas na argila utilizada neste trabalho.

III.1.1 Análise química da argila

Apesar da análise química não permitir uma avaliação completa da composição mineralógica e das propriedades físico-químicas e tecnológicas da argila, fornece dados fundamentais que são de grande utilidade industrial e científica.

A análise química costuma ser executada segundo o método denominado clássico, que, apesar de demorado, permite a obtenção de resultados bastante exatos. Ultimamente, com o desenvolvimento de técnicas modernas faz-se a análise de argilas usando métodos complexométricos e instrumentais. As determinações usuais são: perda ao fogo, SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , Fe_2O_3 , CaO , MgO , Na_2O , K_2O , MnO ; excepcionalmente determina-se lítio, cromo, cobalto, níquel e zinco[31].

A análise elementar da argila foi realizada pelo laboratório Puriquímica. Os resultados estão na tabela 1, e de acordo com a literatura [3,5,32], são característicos do argilomineral montmorilonita.

Tabela 1: Resultados da análise química da argila estudada.

Espécie Química	Fração Mássica X 100
Sílica (SiO ₂)	50,70
Alumínio (Al ₂ O ₃)	16,15
Ferro (Fe ₂ O ₃)	7,80
Titânio (TiO ₂)	0,63
Cálcio (CaO)	0,63
Magnésio (MgO)	2,13
Sódio (Na ₂ O)	2,11
Potássio (K ₂ O)	0,24
Manganês (MnO)	0,01
Perda ao fogo	19,41

É comum expressar-se as quantidades de metais na forma de óxidos, como regularmente aparecem nestes casos, o que parece uma forma usual em trabalhos deste gênero.

A perda ao fogo (aquecimento a 1000°C) é principalmente, devido à água intercalada, de coordenação, e zeolítica, e da decomposição de grupos hidroxilas dos argilominerais e também de hidróxidos presentes tais como Al(OH)₃, Fe(OH)₃. Todavia, compostos voláteis como matéria orgânica, sulfetos, carbonatos e sulfatos, se presentes, estão também incluídos nessa determinação. A perda ao fogo é muito importante para as argilas refratárias, onde a porcentagem dos óxidos deve ser referida ao material calcinado para o cálculo da composição química da argila calcinada[33].

É importante observar que nesta análise foi utilizada a argila natural e que a argila purificada com certeza apresentará uma composição química um pouco diferente, uma vez que deverão estar ausentes óxidos de ferro, quartzo, matéria orgânica.

III.1.2 Determinação da capacidade de troca catiônica

As argilas têm a capacidade de reagir reversivelmente com cátions, por apresentarem carga negativa em sua superfície externa, causada por substituições isomórficas dentro do cristal dos argilominerais de Al³⁺ por Mg²⁺ e de Si⁴⁺ por Al³⁺ e também devido a ligações

quebradas (*broken bonds*) dos íons superficiais do cristal, e também pela troca dos hidrogênios das hidroxilas por cátions metálicos.

A precisão com que a capacidade de troca catiônica pode ser medida não é muito boa, em geral por volta de 10%. Componentes como ácidos silícicos coloidais, zeólitas e ácidos húmicos e seus derivados podem interferir de maneira apreciável, pois podem ter capacidade de troca de cátions elevada (100 a 500 meq/100 g) [3].

De acordo com a literatura, a capacidade de troca catiônica da montmorilonita é de 0,8 a 1,5 mmol g⁻¹ [3,5,27]. O valor encontrado neste trabalho para a capacidade de troca catiônica da montmorilonita foi de 0,89 mmol g⁻¹.

III.1.3 Difração de raios X

O problema da identificação dos argilominerais presentes numa argila é relativamente simples quando a amostra é pura, isto é, contém apenas um argilomineral. Neste caso, um único método é suficiente para a identificação inequívoca do argilomineral presente, a difração de raios X; no caso de mistura, o emprego de todos os métodos conhecidos é recomendado [3].

Como dito, a difratometria de raios X é uma das principais técnicas para classificação, identificação de argilominerais ou estudo da sua estrutura cristalina.

Como foram obtidos difratogramas da montmorilonita antes e depois dos tratamentos a que a amostra foi submetida, foi possível observar a eliminação de quartzo do argilomineral tratado, devido ao desaparecimento do pico do quartzo (ângulo $2\theta = 26,7^\circ$, que corresponde a uma distância interplanar de 33,3 nm). Os difratogramas de raios X das Arg-Nat e Mg, são apresentadas nas figuras 7 e 8, os difratogramas das demais argilas aparecem no apêndice A, e os principais picos encontrados e suas respectivas distâncias interplanares para todas as argilas são apresentadas na tabela 2 [3,27,34,35].

Tabela 2: Ângulo de reflexão e distância Interplanar obtidos por difração de raios X para as argilas estudadas

Argila	Ângulo de reflexão / (2 θ)	Distância Interplanar / nm ⁻¹
Arg-Nat.	6,3	13,93
	19,9	4,47
Arg-Na	6,9	12,80
	19,7	4,53
Arg-Mg	6,1	14,53
	19,9	4,47
Arg-Zn	6,0	14,70
	19,7	4,53
Arg-Cu	6,5	13,63
	20,0	4,44
Arg- Al	6,0	14,70
	20,0	4,44

Estes difratogramas estão de acordo com a literatura [34,35]

III.1.4 Análise térmica

Dentre os diversos métodos térmicos de análise destacam-se a TG (Análise Termo-Gravimétrica) e a DSC (Calorimetria Diferencial de Varredura) para o estudo das argilas[3].

Na TG, a amostra é aquecida a uma velocidade constante, estando em contato com uma balança analítica, sendo permitido assim o registro das variações de massa da amostra em função da temperatura.

Na TG da montmorilonita espera-se que ocorram duas inflexões. A primeira devido à perda de água adsorvida e a segunda causada pela eliminação de água por decomposição das hidroxilas[3].

O método de DSC consiste em se aquecer uma amostra em um forno, a uma velocidade de aquecimento determinada e registrar transformações que ocorrem em função da temperatura. O parâmetro investigado neste caso diz respeito às variações de energia que acompanham cada processo que ocorre, ou seja, tem-se um registro de energia fornecida à amostra em função do tempo. Quando algum processo endo ou exotérmico ocorre, no registro isto aparece na forma de um pico. A área deste pico está relacionada com a magnitude da variação de energia correspondente. Como o sistema é diferencial, no outro

forno vai uma substância com comportamento térmico conhecido (padrão). A comparação entre os dois comportamentos (amostra e padrão), permite a obtenção de dados como variações de energia nos diversos processos que ocorrem com a amostra, quando de seu aquecimento. O padrão usual em DSC é o α -óxido de alumínio ou coríndon.

Na DSC da montmorilonita espera-se entre 100°C e 250°C um pico endotérmico intenso de perda de água adsorvida; a forma e a posição do pico dependem da natureza do cátion adsorvido e do argilomineral montmorilonítico; o valor médio da posição do pico é em 150°C. Entre 400 e 700°C há perda de hidroxilas estruturais; nas montmorilonitas ricas em ferro o pico ocorre entre 500 a 550°C; nas montmorilonitas sem ferro, o pico ocorre a 700°C; os casos intermediários dão picos em posições intermediárias[3,36,37].

Os valores de temperatura onde ocorrem as inflexões para as diversas argilas estudadas por TG e DSC estão apresentadas na tabela 3. As figuras 9 e 10 mostram os registros de TG e de DSC da argila contendo magnésio. As curvas para as outras argilas são apresentadas no apêndice B [36,37].

Tabela 3: Resultados de TG e DSC, obtidos para as argilas estudadas

Amostra	Faixa de temperatura de perdas de massa / °C	Perda de massa / %	Temperatura das inflexões na DSC / °C
Arg-Na	45 - 80	6,5	129
	420 - 510	6,4	538
Arg-Mg	50 - 105	13,7	140
	440 - 500	4,0	524
Arg-Zn	45 - 100	11,4	123
	410 - 520	4,9	425
Arg-Cu	35 - 100	10,9	113
	400 - 520	4,6	527
Arg-Al	26 - 103	9,8	112
	384 - 488	5,2	521

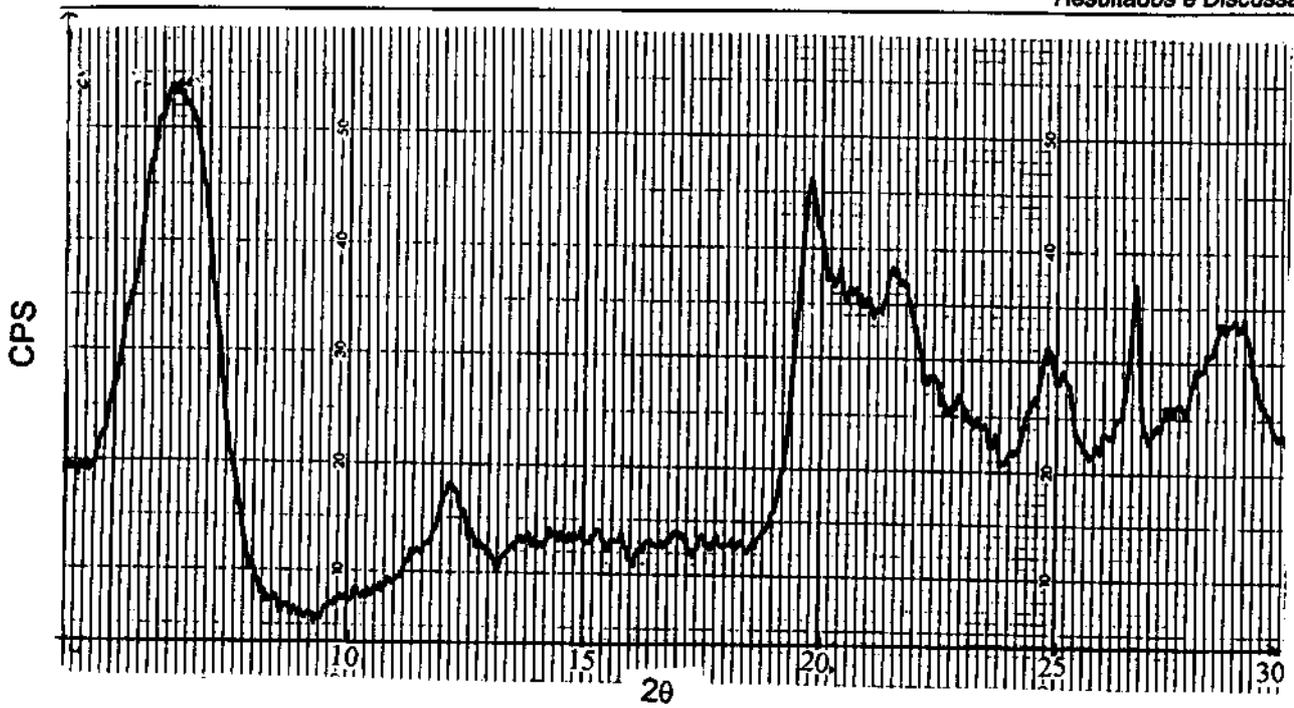


Figura 7: Difratoograma de raios X da Arg-Nat.

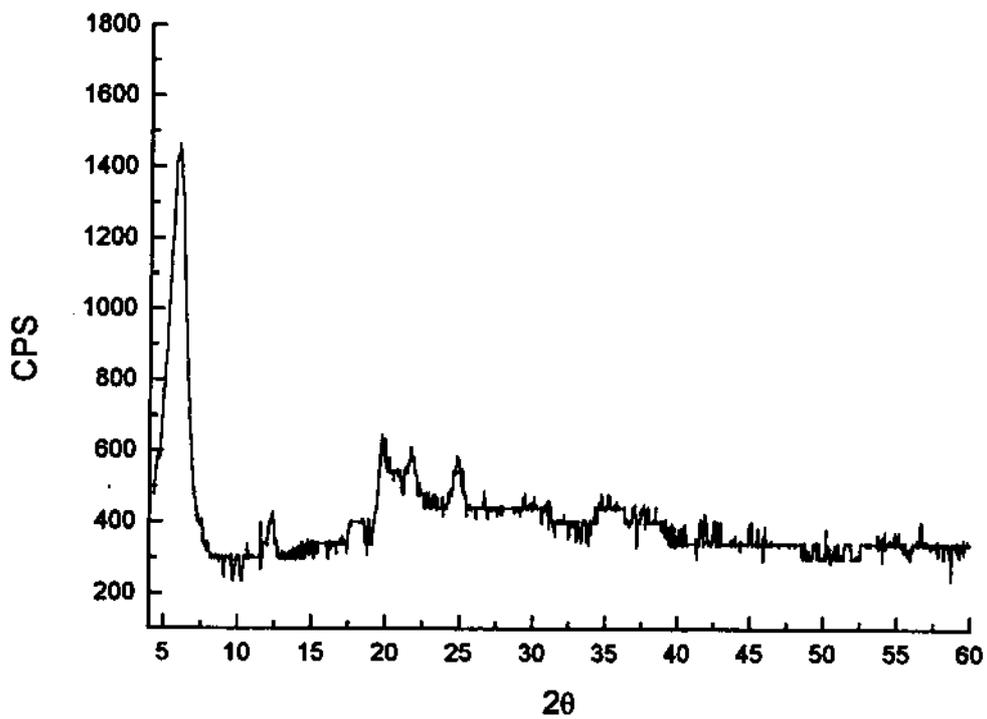


Figura 8: Difratoograma de raios X da Arg-Mg.

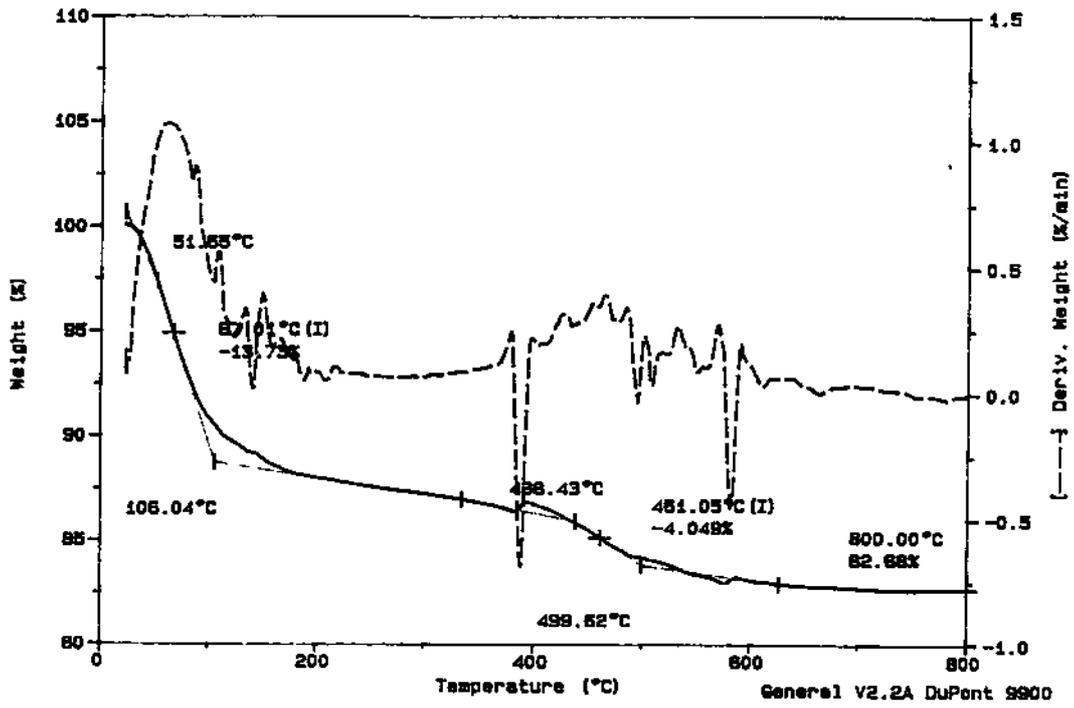


Figura 9: Registro da termogravimetria para a Arg-Mg.

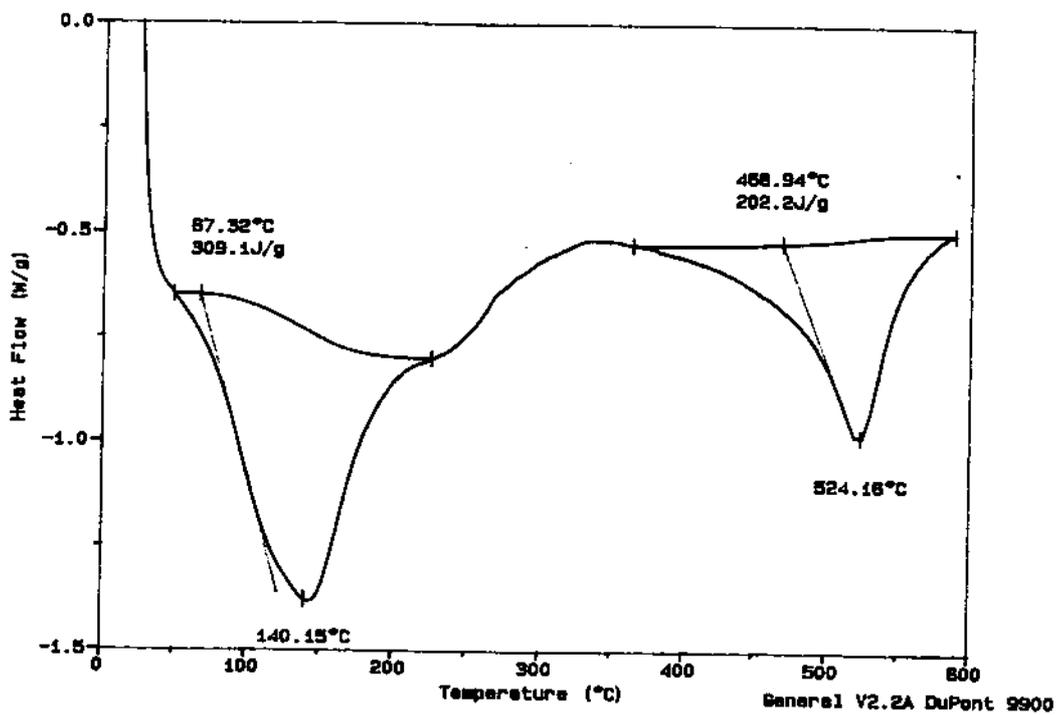


Figura 10: Registro do DSC da Arg-Mg.

III.1.5 Área superficial da argila

Na determinação das áreas superficiais, empregou-se a técnica de adsorção física de nitrogênio $N_{2(g)}$ a diversas pressões à temperatura de nitrogênio líquido (77 K). A técnica consiste na passagem de uma mistura de $N_{2(g)}$ e $He_{(g)}$ sobre a amostra do sólido a pressões relativas (P/P_o) entre 0,05 e 0,20. O nitrogênio adsorvido fisicamente a cada pressão parcial causa uma alteração na composição do gás de saída, detectada por condutividade térmica, cujo sinal é registrado e integrado para determinar a quantidade adsorvida.

Após a adsorção, o $N_{2(g)}$ é dessorvido pelo aquecimento da amostra, provocado pela retirada do frasco contendo o nitrogênio líquido. Os picos de adsorção e dessorção são registrados com sinais contrários, porém com a mesma linha base que corresponde à posição de equilíbrio da amostra. Somente o pico de dessorção é empregado no cálculo das áreas[16].

O valor relativamente alto da área superficial das argilas é uma de suas propriedades mais importantes e características. Isto se reflete, por exemplo, na cinética dos processos de interação heterogênea sólido-fluido, os quais dependem diretamente da área específica do reagente sólido[7,10].

Os valores encontrados para a área superficial da montmorilonita *in natura* e modificada são apresentados na tabela 4

Tabela 4: Resultados de área superficial das argilas

Amostra	Área superficial/(m ² g ⁻¹)*
Arg Nat	97,4
Arg-Na	105,56
Arg-Mg	151,84
Arg-Zn	129,74
Arg-Cu	123,36
Arg-Al	114,94

* Incertezas de 10%

III.2 Isotermas de adsorção

A construção das isotermas é que permite calcular a quantidade de piridina adsorvida pela argila. Estas isotermas são então utilizadas no cálculo da quantidade de piridina adsorvida em cada ponto da titulação calorimétrica. As grandezas termodinâmicas calculadas dependem diretamente destes resultados.

A tabela 5 mostra os valores de quantidade de soluto adsorvido por grama de argila (N_i), e de fração molar do soluto na solução em equilíbrio (X_s), para adsorção de piridina sobre Arg-Mg.

Tabela 5: Dados da isoterma de adsorção de piridina sobre Arg-Mg.

$N_i \cdot 10^4 / (\text{mol g}^{-1})$	$X_s \cdot 10^4$	$(X_s / N_i) / \text{g mol}^{-1}$
1,211	0,689	0,569
2,193	1,653	0,754
2,880	2,965	1,029
3,560	4,171	1,172
4,117	5,455	1,325
4,419	7,002	1,585
4,681	8,470	1,810
5,184	9,460	1,825
5,567	10,531	1,892
5,815	11,702	2,013

A figura 11 apresenta a isoterma de adsorção da piridina sobre a Arg-Mg, isoterma do tipo L-2 pela classificação de Gilles[17], descrevendo o modelo da isoterma de Langmuir[20,38].

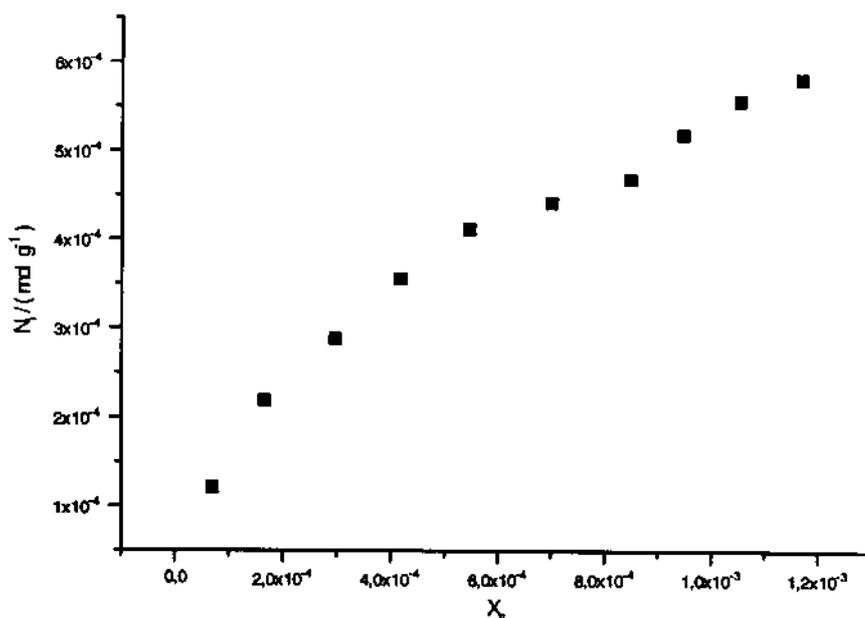


Figura 11: Isoterma de Adsorção de Piridina sobre Arg-Mg

O modelo de Langmuir considera a superfície composta de sítios de adsorção, de área δ^0 , onde toda espécie adsorvida interage somente com um sítio, formando assim, uma monocamada sobre a superfície[39]. Neste tratamento, considera-se que a fração molar dos componentes da solução é constante em toda extensão da solução, exceto na região adjacente à superfície[39].

A solução de um componente em contato com a superfície de um sólido adsorvente forma um sistema que pode ser definido pelas grandezas que aparecem na relação:

$$N_s = \frac{V \Delta C}{m} \quad \text{(equação 5)}$$

onde, N_s é a quantidade de soluto adsorvido por massa (m) do adsorvente em gramas; ΔC é a variação na concentração do soluto, antes e após a adsorção, e V é o volume total da solução.

Para um sistema em equilíbrio, N_s é função da fração molar X_s e da temperatura T , isto é, $N_s = f(X_s, T)$. Na prática, os experimentos são realizados geralmente à temperatura constante, assim, o valor de N_s é função somente da fração molar da solução, $N_s = f_T(X_s)$.

Considerando o sistema no equilíbrio, à temperatura de 298 K e a volume constante, o processo de adsorção de um soluto, em solução, por um sólido adsorvente é representado pela competição entre o soluto e o solvente em contato com a superfície. Neste trabalho a interação solvente-adsorvente foi minimizada utilizando-se como solvente o heptano que, por ser apolar, interage fracamente com a superfície da argila (o modelo de Langmuir foi estabelecido originalmente para uma interação sólido-gás). Mesmo assim o sistema pode ser representado como mostrado anteriormente por:

$$2^{\sigma} + 1^i = 2^i + 1^{\sigma} \quad \text{(equação 2)}$$

cuja constante de equilíbrio, K, pode ser dada por:

$$K = \frac{X_1^{\sigma} X_2^i}{X_1^i X_2^{\sigma}} \quad \text{(equação 3)}$$

sendo X_1^{σ} e X_2^{σ} as concentrações em termos de frações em mol do soluto e do solvente na superfície adsorvente; X_1^i e X_2^i as frações em mol do soluto e do solvente na solução, as quais podem ser substituídas pelas atividades do soluto a_1 e do solvente a_2 , para soluções diluídas, assim:

$$K = \frac{X_1^{\sigma} a_2}{a_1 X_2^{\sigma}} \quad \text{(equação 6)}$$

Sendo esse tratamento restrito a soluções diluídas, o termo a_2 é praticamente constante. Assim pode-se escrever:

$$K_0 = \frac{K}{a_2} \quad \text{(equação 7)}$$

Observando ainda que $X_1^{\sigma} + X_2^{\sigma} = 1$, a equação 6, pode ser escrita como:

$$X_1^{\sigma} = \frac{K_0 a_1}{1 + K_0 a_1} \quad \text{(equação 8)}$$

Substituindo-se X_1^σ por N_i/N_s , onde N_i é a quantidade de soluto adsorvido pela massa de adsorvente em gramas, a cada concentração de equilíbrio, e N_s é o número de sítios de adsorção por unidade de massa do adsorvente, que corresponde à quantidade máxima de soluto adsorvido por grama do adsorvente (capacidade máxima de adsorção)[39] podemos escrever a equação 8 como:

$$N_i = \frac{N_s K_o a_1}{1 + K_o a_1} \quad \text{(equação 9)}$$

Em solução diluída, a atividade (a_1) pode ser substituída por X_s (fração em mol do soluto no sobrenadante). Desta forma, em valores baixos de concentração de soluto, espera-se uma proporcionalidade entre N_i e X_s , porém, à medida que X_s aumenta, N_i tenderá para o valor limite da capacidade de adsorção N_s e a partir daí, N_s torna-se constante. O valor de K_o é uma medida da intensidade de adsorção que também é chamada de constante interfacial e está relacionada diretamente com o valor da constante de equilíbrio K [39].

Considerando-se uma aproximação com a condição ideal e trabalhando-se algebricamente a equação 9 obtém-se a equação 10 conhecida como equação de Langmuir que foi utilizada para a linearização do gráfico da figura 11, obtendo-se a figura 12 [39,40].

$$\frac{X_s}{N_i} = [N_s K_o]^{-1} + \frac{X_s}{N_s} \quad \text{(equação 10)}$$

O número de sítios ativos (N_s) e a constante de equilíbrio da reação (K_o) são calculados a partir do coeficiente angular e do coeficiente linear da reta, respectivamente.

O valor encontrado para K_o , foi $2,23 \times 10^3$ e o de N_s , $7,65 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$ (para a Arg-Mg), os valores de K_o e N_s para os demais sistemas serão apresentados posteriormente (Tabela 8) e as isotermas de adsorção e suas respectivas linearizações para as demais argilas são apresentadas no apêndice C.

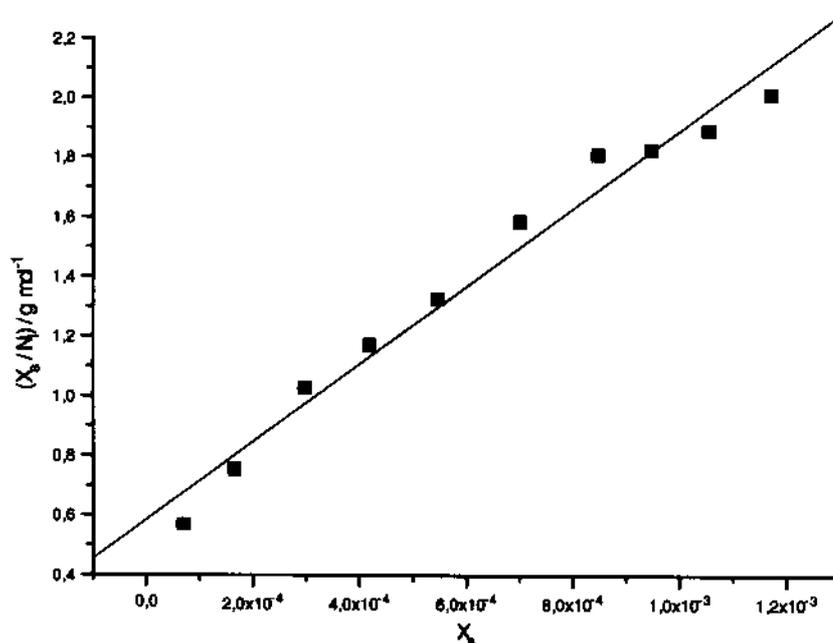


Figura 12: Linearização da Isoterma de adsorção (sistema: Arg-Mg e piridina; $r = 0,9879$).

III.3 Titulação calorimétrica

Uma amostra de argila de massa aproximada de 200 mg ($\pm 0,01$ mg) é suspensa em 2 cm³ de heptano e titulada com várias adições de solução de piridina de concentração 0,5 mol dm⁻³, à temperatura de 298 (± 1) K.

A figura 13 apresenta uma parte da curva de uma das titulações calorimétricas.

A cada ponto da titulação aparece um efeito térmico e uma quantidade de piridina é adsorvida. O efeito térmico neste caso é denominado Q_{res} (entalpia resultante).

A diluição da solução de piridina é endotérmica e a interação entre a montmorilonita-metal e a piridina é exotérmica. O valor da entalpia correspondente à interação do argilomineral com a piridina Q_{tituli} (entalpia de titulação), em cada ponto da titulação, é calculada comparando a área dos picos obtidos do registro da titulação com o da calibração elétrica. Os valores de entalpia de diluição (Q_{dili}) para a solução de piridina são obtidos adicionando-se a solução de piridina de concentração 0,5 mol dm⁻³ ao solvente (heptano) puro. Conhecendo-se os valores Q_{tituli} e de Q_{dili} , em cada ponto da titulação, é possível calcular a entalpia resultante (Q_{res}), segundo a equação 11

$$Q_{\text{res}} = Q_{\text{tituli}} - Q_{\text{dili}} \quad (\text{equação 11})$$

A curva de titulação calorimétrica mostra a variação da potência em função do tempo. Lembrando que:

$$E = \int_0^t \phi dt \quad (\text{equação 12})$$

onde E = energia, ϕ = fluxo de energia, t = tempo.

A quantidade de piridina adsorvida (N_{adsi}) em cada ponto da titulação é obtida através da equação

$$N_{\text{adsi}} = \Sigma N_{\text{adci}} - N_{\text{sobi}} - \Sigma N_{\text{adci-1}} \quad (\text{equação 13})$$

onde ΣN_{adci} corresponde à quantidade total de piridina adicionada até o ponto considerado, N_{sobi} é a quantidade de piridina no sobrenadante no ponto i (obtido por uma extrapolação da isoterma de adsorção) e finalmente $\Sigma N_{\text{adci-1}}$ corresponde à quantidade de piridina adsorvida até o ponto i-1.

Para cada uma das argilas monoiónicas estudadas foi traçada uma curva de ΣQ_{res} (somatório de energia resultante), ΣQ_{dili} (somatório de energia de diluição) e ΣQ_{tituli} (somatório de energia de titulação) em função de ΣN_{adci} (somatório da quantidade de piridina adicionada). A tabela 6 apresenta os valores utilizados para a Arg-Mg e a figura 14 a curva correspondente. Os dados de titulação e curvas correspondentes às demais argilas são apresentados no apêndice D.

Tabela 6: Resultados das titulações calorimétricas entre solução de piridina e Arg-Mg em heptano a 298,15 K

Ponto	$\Sigma N_{\text{add}} / 10^{-6} \text{ mol}$	$\Sigma Q_{\text{dil}} / 10^{-3} \text{ J}$	$\Sigma Q_{\text{titul}} \text{Mg}^{2+} / 10^{-3} \text{ J}$	$\Sigma Q_{\text{resol}} \text{Mg}^{2+} / 10^{-3} \text{ J}$
1	3,81	23,4	-138	-162
2	7,62	29,4	-238	-267
3	11,44	35,1	-333	-369
4	15,25	40,7	-425	-466
5	19,06	46,2	-514	-560
6	22,87	51,6	-604	-656
7	26,68	57,4	-693	-750
8	30,50	62,4	-778	-841
9	34,31	67,3	-855	-922
10	38,12	72,5	-933	-1006
11	41,93	78,9	-1006	-1085
12	45,74	84,2	-1078	-1163
13	49,56	89,0	-1150	-1240
14	53,37	93,9	-1221	-1315
15	57,18	98,1	-1286	-1384
16	60,99	102,4	-1350	-1452

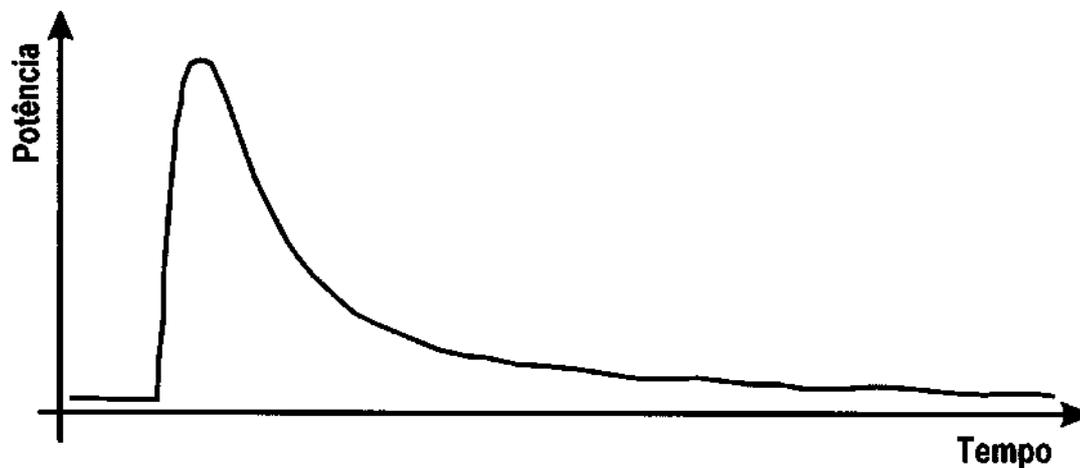


Figura 13: Parte do entalpograma obtido através de uma titulação calorimétrica.

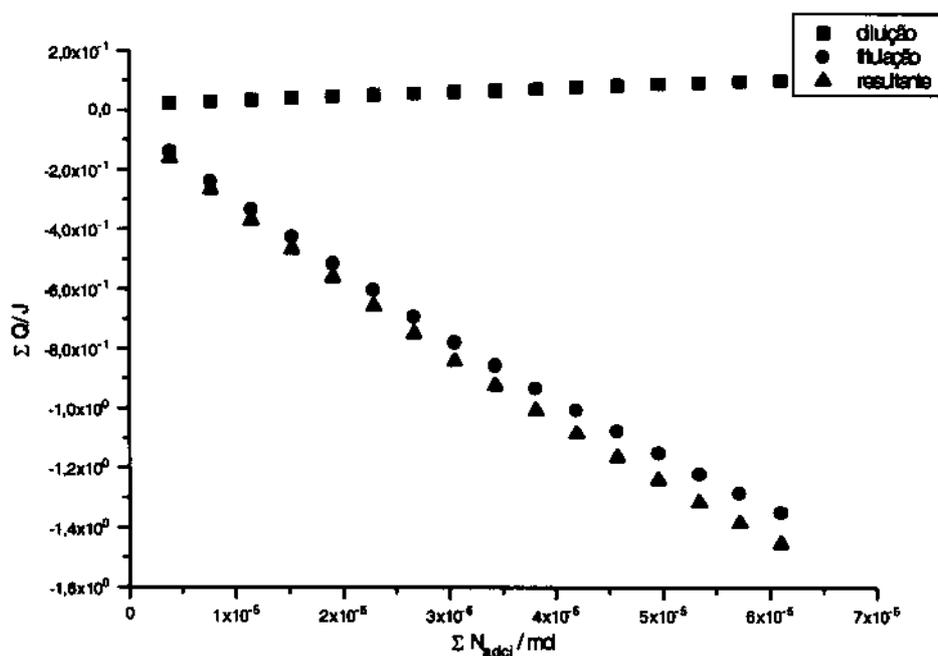


Figura 14: Resultados das titulações calorimétricas (Σ energia x ΣN_{adi}) da Arg-Mg com solução de piridina em heptano.

Outras duas maneiras de visualizar a interação da base com a superfície do sólido, é representar graficamente os valores de **entalpia diferencial molar de adsorção** (ΔH_{dmi}), e da **entalpia integral molar de adsorção** (ΔH_{adi}) em função da **fração recoberta da superfície**, (θ). Vejamos o significado destes parâmetros.

A fração recoberta da superfície (θ), mostra quanto da superfície adsorvente já recebeu adsorbato e pode ser expressa por:

$$\theta = \frac{\Sigma N_{adi}}{N_s} \quad \text{(equação 14)}$$

onde ΣN_{adi} é a quantidade de substância adsorvida até o ponto considerado na titulação calorimétrica e N_s é o número de sítios ativos da superfície do sólido já calculado através da isoterma de adsorção (equação 10).

A entalpia diferencial molar de adsorção (ΔH_{dmi}) corresponde à variação de entalpia em cada ponto da titulação (Q_{res}) dividida pela quantidade de substância adsorvida no ponto considerado (N_{ads}), e pode ser calculada pela equação:

$$\Delta H_{\text{dmi}} = \frac{Q_{\text{res}}}{N_{\text{ads}}} \quad (\text{equação 15})$$

A entalpia integral molar de adsorção (ΔH_{ads}) é obtida pela divisão da variação de entalpia até um determinado ponto (ΣQ_{res}) pelo da quantidade de substância adsorvida até aquele ponto (ΣN_{ads}), e pode ser calculada pela equação:

$$\Delta H_{\text{ads}} = \frac{\Sigma Q_{\text{res}}}{\Sigma N_{\text{ads}}} \quad (\text{equação 16})$$

A tabela 7 exemplifica os resultados obtidos para o caso da Arg-Mg enquanto que a figuras 15 e 16 mostram as curvas obtidas para todas as argilas estudadas. Para o valor de θ igual a zero obtidos por extrapolação (que representaria o valor de ΔH_{ads} para o primeiro sítio que reage), o valor encontrado para a argila de magnésio foi, $\Delta H_{\text{ads}} = -48,51 \text{ kJ mol}^{-1}$. Já o valor de ΔH_{dmi} considerado foi o do primeiro ponto da titulação, sendo obtido o valor: $-42,63 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Tabela 7: Dados da titulação calorimétrica da Arg-Mg com solução de piridina (0,5 mol dm⁻³) em heptano.

Ponto	$N_{\text{ads}}/\text{mol } 10^{-3}$	$-Q_{\text{res}}/10^{-3} \text{ kJ}$	$-\Delta H_{\text{dmi}}/\text{kJ mol}^{-1}$	$\Sigma n_{\text{ads}}/\text{mol } 10^{-3}$	$\Sigma -Q_{\text{res}}/10^{-3} \text{ kJ}$	$-\Delta H_{\text{ads}}/\text{kJ mol}^{-1}$	$\theta/10^{-2}$
1	3,79	161,58	42,63	3,79	162	42,63	0,50
2	3,79	105,53	27,85	7,58	267	35,24	0,99
3	3,79	101,35	26,76	11,37	369	32,41	1,49
4	3,79	97,57	25,77	15,15	466	30,76	1,98
5	3,78	93,90	24,81	18,94	560	29,56	2,47
6	3,78	95,85	25,34	22,72	656	28,86	2,97
7	3,78	94,24	24,92	26,50	750	28,30	3,46
8	3,78	90,48	23,94	30,28	841	27,77	3,96
9	3,78	81,92	21,70	34,06	922	27,08	4,45
10	3,77	83,12	22,02	37,83	1006	26,58	4,94
11	3,77	79,49	21,08	41,60	1085	26,08	5,43
12	3,77	77,59	20,59	45,37	1163	25,63	5,93
13	3,76	76,83	20,41	49,13	1240	25,22	6,42
14	3,76	75,25	20,01	52,89	1315	24,86	6,92
15	3,75	69,43	18,48	56,65	1384	24,43	7,40
16	3,75	68,25	18,19	60,40	1452	24,05	7,89

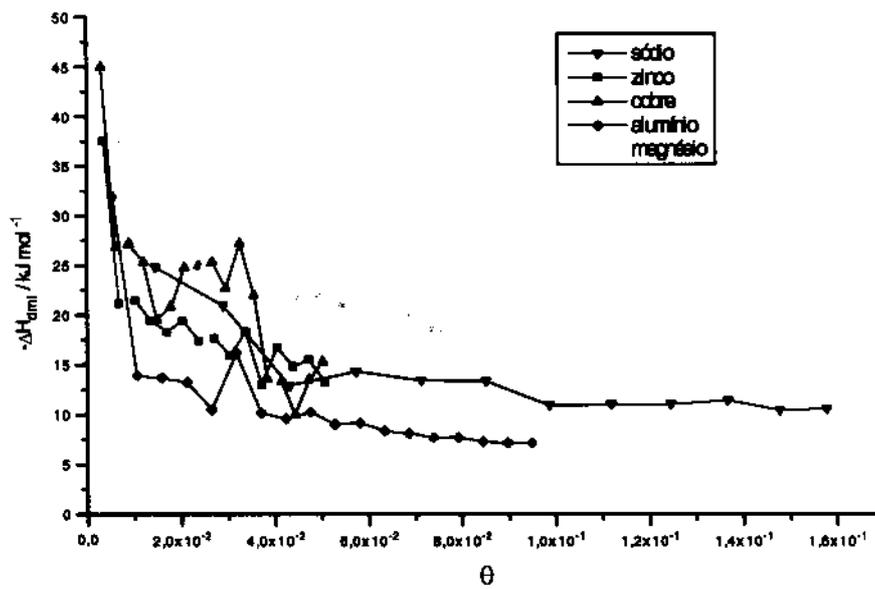


Figura 15: Entalpia diferencial para adsorção de piridina em argila modificada quimicamente.

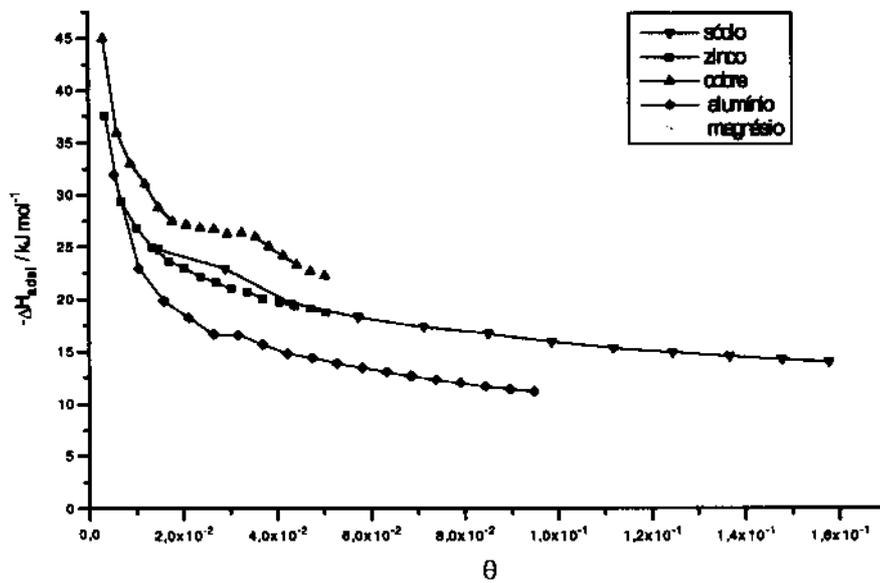


Figura 16: Entalpia integral para adsorção de piridina em argila modificada quimicamente.

A seguir é apresentada uma tabela que resume os diferentes resultados obtidos.

Tabela 8: Resumo dos resultados obtidos para as diferentes argilas estudadas

Grandeza	Arg-Na	Arg-Mg	Arg-Zn	Arg-Cu	Arg-Al
$N_s/\text{mol g}^{-1}$	$2,57 \times 10^{-4}$	$7,65 \times 10^{-4}$	$1,13 \times 10^{-3}$	$1,29 \times 10^{-3}$	$7,22 \times 10^{-4}$
K_s	$1,42 \times 10^3$	$2,23 \times 10^3$	$2,34 \times 10^3$	$1,24 \times 10^4$	$1,92 \times 10^4$
$\Delta H_{\text{ads}}/\text{kJ mol}^{-1}$	-28,41	-48,51	-48,24	-52,63	-40,20
$\Delta H_{\text{dmi}}/\text{kJ mol}$	-24,82	-42,63	-37,58	-44,99	-31,91

A partir das curvas das figuras 15 e 16 e dos valores de ΔH_{dmi} é possível discutir a natureza dos sítios de adsorção. O valor de ΔH_{dmi} para o primeiro ponto da titulação, representa a interação com o sítio mais forte e o último ΔH_{dmi} com o mais fraco. Quanto mais inclinadas as curvas da figura 15, mais heterogênea é a superfície da argila, quanto maiores estas variações, mais específica (mais seletiva) é a sonda de piridina no estudo da superfície. Quanto maior o valor de ΔH_{dmi} para o primeiro ponto da titulação, maior é a interação entre o metal e a piridina, provavelmente uma interação mais direta entre os dois. Quanto menor a diferença entre os valores de ΔH_{dmi} ou ΔH_{ads} inicial e final para um cátion considerado, ou seja, quanto mais paralelo ao eixo das abscissas forem as curvas das figuras 15 e 16, maior a tendência de se ter só um tipo de interação entre a sonda e os sítios ativos da argila. O valor de ΔH_{ads} dá uma idéia da força média das interações, até a cobertura considerada.

Analisando desta forma a tabela 8 e as curvas das figuras 15 e 16 ($\theta = 0,05$), verifica-se que a heterogeneidade da superfície cresce da seguinte forma:



Já a força média das interações até $\theta = 0,05$ está na ordem:



III.4 Termoquímica das Interações

O processo representado por:

$$2^\sigma + 1' = 2' + 1^\sigma \quad \text{(equação 2)}$$

pode ser melhor entendido pela figura 17

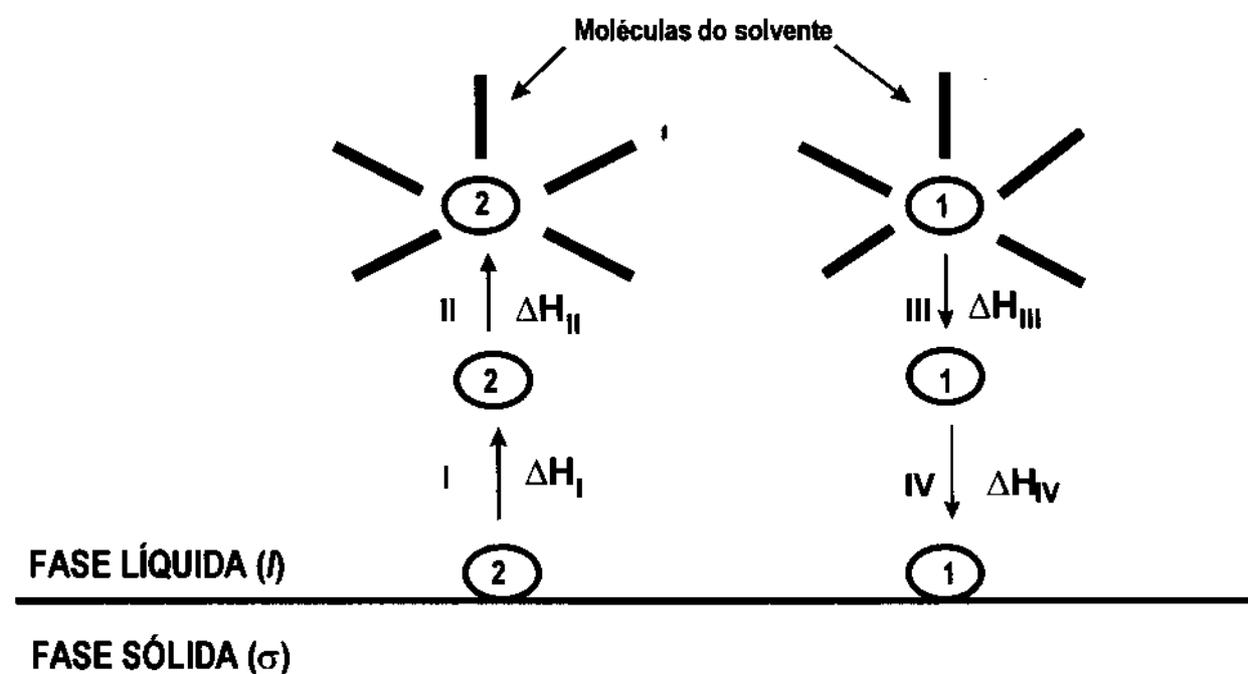


Figura 17: Representação da interação entre adsorvente-adsorbato num sistema sólido-líquido[20].

A etapa (I) corresponde a dessorção de "2", com ΔH_I . A etapa (II) representa a solvatação de "2", com ΔH_{II} . A etapa (III) é análoga à (II), porém em sentido contrário e envolvendo agora "1", com ΔH_{III} . Assim também a etapa (IV) em relação à etapa (I), ligando a molécula com o centro ativo no sólido, com ΔH_{IV} . A variação total de entalpia corresponde a:

$$\Delta H = \Delta H_I + \Delta H_{II} + \Delta H_{III} + \Delta H_{IV}$$

Se as etapas (I) e (IV) e de outro lado (II) e (III) tiverem variações de entalpia próximas, então ΔH será praticamente zero, fato porém que raramente ocorre[20].

No caso presente, uma base de Lewis "1", como a piridina, dissolvida em um solvente pouco solvatante "2", heptano, perante um sólido contendo centros ácidos como a argila, espera-se que as etapas (I), (II), tenham valores de entalpia pequenos e ΔH_{IV} bem mais elevado, assim, $\Delta H = \Delta H_{IV}$ uma vez que o valor de ΔH para a diluição da base em heptano, ΔH_{III} , já foi levado em conta. A força da interação piridina-montmorilonita dependeria, assim, apenas do poder de polarização do cátion, que aumenta a acidez da argila à medida que aumenta sua influência sobre as moléculas de água coordenadas[1,2,20].

III.5 Espectroscopia de infravermelho

A molécula de piridina é largamente utilizada como sonda na investigação de sítios ácidos, particularmente localizados em materiais sólidos. O espectro relativamente simples na região do infravermelho, a grande quantidade de estudos relativos à atribuição das bandas de absorção de radiação, e a alta basicidade desta molécula têm contribuído para a aplicação tão intensa da piridina nesta área.

Vale a pena destacar que a maioria dos trabalhos utiliza as bandas localizadas a 1450, 1491, 1578, 1595 e 1612 cm^{-1} , cuja nomenclatura foi primeiramente proposta por Turkevich[41] e é até hoje utilizada. Assim, as bandas em 1491 cm^{-1} designada 19a, 1595 e 1612 cm^{-1} designadas 8a são atribuídas às vibrações totalmente simétricas do anel, enquanto que em 1450 cm^{-1} (19b) e em 1578 cm^{-1} (8b) são atribuídas às vibrações antissimétricas[42,43].

Por outro lado, quando ocorre uma interação entre a piridina e um determinado sítio ácido, a característica deste sítio deverá influir diferentemente sobre cada modo de vibração. Desta forma, quando se analisa o espectro de infravermelho da piridina adsorvida, as modificações ou o aspecto final deste espectro, possibilitam um estudo detalhado dos diversos tipos de sítios ácidos presentes e até uma possível determinação das quantidades

dos mesmos. A análise das bandas de absorção, anteriormente destacadas, permite diferenciar moléculas de piridina interagindo com sítios de Lewis, Bronsted, formando íon piridônio ou ligado por ligações de hidrogênio. Essas interações poderiam ser representadas segundo o esquema:

A) Formação de Ligação de Hidrogênio sobre centro ácido de Bronsted:



B) Formação de um par iônico (íon piridônio), sobre centro ácido de Bronsted:



C) Adição da base a um centro ácido de Lewis:



D) Substituição de água coordenada ao metal:



Onde X representa a superfície do sólido, :B é a piridina e —M o metal na superfície do sólido. É claro que para os itens A e B, "X" pode ser o cátion trocável e onde se tem —H, pode ser uma molécula de água. Nestas situações pode-se ter também moléculas de água coordenadas a grupos silanóis terminais.

A maneira mais correta e completa de se fazer um mapeamento dos sítios ácidos de um determinado material, utilizando a adsorção de piridina, consiste em se aquecer o material sob determinadas condições de temperatura e pressão desejadas e adicionar quantidades conhecidas e controladas de piridina. De um modo simplificado, é como se estivesse titulando

a superfície com a piridina e a cada ponto da titulação registrando-se o espectro. As mudanças que vão ocorrendo servem de base para se determinar, por exemplo, a seqüência em que os sítios estão sendo ocupados e até suas quantidades relativas. Também é possível fazer-se o processo inverso: satura-se o material com grande quantidade de piridina e vai-se retirando parcialmente esta piridina, submetendo a amostra a temperaturas e pressão variadas. Essencialmente as duas técnicas acima levam a resultados semelhantes, exceção feita a processos irreversíveis.

Neste trabalho, não foi efetuado um estudo desta natureza pois o que se desejava era fazer um estudo espectroscópico semelhantemente ao processo de titulação calorimétrica: adsorções de piridina por argila em meio de heptano. Assim optou-se por impregnar as amostras das diversas argilas modificadas com solução de piridina, de concentração $2,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, durante 2 horas. Em seguida o material foi seco a $\pm 298 \text{ K}$ em vácuo de 3 mmHg durante 2 horas.

A tabela 9 resume as respectivas atribuições e seus correspondentes sítios de adsorção. Vale ressaltar que na literatura há alguma concordância sobre estas atribuições, porém a unanimidade está longe de ser uma verdade. A sobreposição de algumas bandas e a força das interações que são dependentes diretamente do material que interage com a molécula de piridina, fazem com que hajam estas divergências[24,41,42,43,44,45,46,47].

Os espectros de infravermelho de todas as argilas são apresentados no apêndice E.

Tabela 9: Principais bandas da interação piridina - sítios ácidos superficiais

λ / cm^{-1}	Banda	Atribuição
1443	19b	Ligação de hidrogênio
1450	19b	Sítio de Lewis
1490-1494	19a	Sítios de Lewis e Bronsted
1540-1550	19b	Íon piridônio
1580	8b	Fisicamente adsorvida
1597-1598	8a	Ligações de hidrogênio
1607	8a	Sítio de Lewis
1612	8a	Sítio de Lewis
1640	8b	Íon piridônio

Uma generalização desta tabela mostra que a banda em 1580 cm^{-1} (8b) normalmente é atribuída à piridina fisicamente adsorvida, coincidindo com o espectro da piridina líquida. A banda em 1490 cm^{-1} (19a) sempre deverá aparecer pois corresponde tanto a sítio de Lewis como de Bronsted, porém se a banda a 1450 cm^{-1} aparecer e a de 1490 cm^{-1} for mais intensa do que ela, isto significa que há sítios de Bronsted. Por outro lado, se aparece a banda a 1450 cm^{-1} e a ela se adiciona uma banda acima de 1600 cm^{-1} (8a) isto será um sinal de sítio de Lewis. Em resumo: a banda em 1450 cm^{-1} caracteriza sítio de Lewis e poderá vir associada a uma fraca banda acima de 1600 cm^{-1} , ao sítio de Bronsted há uma banda a 1640 cm^{-1} associada a uma a 1540 cm^{-1} (Íon piridônio), a banda a 1490 cm^{-1} caracteriza ambos os sítios. A piridina ligada por ligação de hidrogênio deverá vir associada a uma banda a 1443 cm^{-1} .

Baseando-se na tabela 9, foi feita uma provável atribuição dos sítios de adsorção. Nas tabelas de 10 a 14 aparece também uma coluna onde se coloca o termo intensidade. Este termo foi obtido por um cálculo bastante simplificado, dividindo-se a altura da banda considerada pela altura da menor banda considerada significativa naquele espectro. A comparação de intensidades assim calculadas, só pode ser "timidamente" feita dentro do próprio espectro e nunca entre dois espectros diferentes, já que nenhum cuidado quantitativo foi tomado durante o processo registro destes espectros.

Tabela 10: Resultados de infravermelho para a Arg-Na

λ / cm^{-1}	Aspecto da Banda	Intensidade relativa	Atribuição
1549,4	meio larga	1,8	Íon piridônio - 19b
1490,4	fina	5,0	Sítio de Bronsted - 19a
1443,6	ombro	1,0	Ligação de hidrogênio - 19b

Tabela 11: Resultados de infravermelho para a Arg-Mg

λ / cm^{-1}	Aspecto da Banda	Intensidade relativa	Atribuição
1594,9	meio larga	1,0	Ligação de hidrogênio - 8a
1551,9	mais larga	1,2	Íon piridônio - 19b
1491,6	Aguda	1,7	Sítio de Bronsted - 19a
1443,6	Aguda	1,4	Ligação de hidrogênio - 19b

Tabela 12: Resultados de infravermelho para a Arg-Zn

λ / cm^{-1}	Aspecto da Banda	Intensidade relativa	Atribuição
1639,7	meio larga	1,0	Íon piridônio - 8b
1610,3	Aguda	1,8	Lewis - 8a
1551,3+ 1543,0	dupla e inverso do Cu^{2+}	2,4	Íon piridônio - 19b
1491,0	Aguda	4,2	Sítio de Bronsted e Lewis - 19b
1451,3	Aguda	3,6	Lewis - 19b

Tabela 13: Resultados de infravermelho para a Arg-Cu

λ / cm^{-1}	Aspecto da Banda	Intensidade relativa	Atribuição
1607,1	aguda	2,0	Sítio de Lewis - 8a
1551,9 1543,9	larga dupla	1,0	Íon Piridônio - 19b
1490,4	aguda	2,2	Sítio de Bronsted e Lewis - 19a
1450,0	aguda	2,8	Sítio de Lewis - 19b

Tabela 14: Resultados de infravermelho para a Arg-Al

λ / cm^{-1}	Aspecto da Banda	Intensidade relativa	Atribuição
1636,4	aguda	2,9	Íon piridônio - 8b
1594,9	larga	1,0	Ligação de hidrogênio - 8a
1551,3 1548,1	juntas e largas	5,9	Íon piridônio - 19b
1491,0	aguda	9,6	Sítio de Bronsted - 19a
1443,6 1440,4	dupla	2,3	Ligação de hidrogênio - 19b

Observando os dados das tabelas de 10 a 14 anteriores, vê-se uma banda em aproximadamente 1490 cm^{-1} para todas as argilas, relativa à piridina ligada a sítios de Bronsted ou Lewis. Para as argilas de Na, Mg, e Al não há uma banda correspondente a 1450 cm^{-1} , característica de sítios de Lewis, ao contrário do que acontece para o Zn e o Cu. Isto significa que a piridina não se coordena diretamente aos íons de Na, Mg e Al, mas liga-se ao Cu e Zn como confirmado pela banda 8a em $1610,3 \text{ cm}^{-1}$ (Zn) e $1607,7 \text{ cm}^{-1}$ (Cu).

Também em todos os casos vê-se uma banda larga entre 1543 cm^{-1} e 1551 cm^{-1} , o que é uma característica da formação de íon piridônio em um sítio de Bronsted. Este tipo de interação é bem pronunciada para o Zn e o Al, sendo pouco significativa para o Na.

Em 1443 cm^{-1} aparece uma banda para os metais Na, Mg, e Al, o que não acontece com o Cu e Zn. Esta banda é característica de piridina ligada por ligações de hidrogênio. Outra banda de baixa intensidade característica de ligação de hidrogênio é a de 1596 cm^{-1} , mais pronunciada para o Mg, provavelmente de piridina interagindo com grupos silanóis livres.

Por volta de 1640 cm^{-1} aparece uma fraca banda para todas as argilas, o que é uma característica de sítios de Bronsted. Entretanto, para as argilas de Zn e Cu aparece uma forte banda em aproximadamente 1450 cm^{-1} que é característica de piridina coordenada diretamente a sítio de Lewis. Isto revela a grande afinidade da piridina pelo zinco e pelo cobre. Ainda em relação a esta banda, vê-se que há uma inversão na altura relativa desta com a banda em 1490 cm^{-1} . Para a argila de cobre a banda em 1450 cm^{-1} tem uma altura maior que a de 1490 cm^{-1} , inversamente ao que ocorre com a argila de zinco, mostrando a maior afinidade da piridina pelo cobre em comparação com o zinco. Isto está de acordo com o proposto por Reis[2], que apresenta o cobre como um centro ácido de Lewis mais forte que zinco.

Resumindo, poder-se-ia dizer que a interação da piridina com as argilas de zinco e cobre ocorre através de sítios de Lewis e Bronsted, predominando os primeiros. Já no caso das argilas de sódio, magnésio e alumínio a interação ocorre exclusivamente por sítios de Bronsted.

Levando em consideração as intensidades relativas dos picos, observa-se que as interações por sítios de Bronsted devido à formação de íon piridônio sempre são superiores às devido à formação de ligações de hidrogênio.

A interação da piridina com as argilas de cobre e zinco através de sítios de Lewis pode ser justificada pela menor afinidade destes dois íons pela água em relação à piridina, situação inversa aos íons sódio, magnésio e alumínio.

As bandas localizadas acima de 1640 cm^{-1} não foram consideradas, pois além de não serem muito significativas, apresentaram-se em uma região com baixa definição espectral.

O interessante agora é tentar relacionar os dados espectroscópicos com os resultados calorimétricos.

Ao se calcular o parâmetro ΔH_{dmi} (entalpia diferencial molar de adsorção) para o primeiro ponto da titulação, foi dito que quanto maior seu valor, maior seria a interação entre o metal e a piridina, uma interação mais direta entre os dois. A argila de cobre apresentou o maior valor de ΔH_{dmi} ($-44,99 \text{ kJ mol}^{-1}$) para o primeiro ponto, resultado concordante com a presença de sítios de Bronsted e Lewis em sua estrutura. Já a argila de zinco ($\Delta H_{\text{dmi}} = -37,58 \text{ kJ mol}^{-1}$) também interage com a piridina através dos dois tipos de sítios, no entanto sua acidez de Lewis é menos pronunciada. Nos outros três metais estudados foram encontrados apenas sítios de Bronsted, justificando os menores valores de entalpia, valendo ainda ressaltar o baixo valor de ΔH_{dmi} obtido para sódio ($-24,82 \text{ kJ mol}^{-1}$) totalmente de acordo com a presença de sítios ácidos mais fracos encontrados em sua superfície (ver tabela 10). O alto valor encontrado para o magnésio ($-42,63 \text{ kJ mol}^{-1}$) não pode ser justificado somente por este esquema, uma vez que não se observou piridina coordenada diretamente a sítios de Lewis neste caso. Por outro lado observa-se que a Arg-Mg é a que apresenta maior área superficial, cerca de 15% acima das outras argilas, é também a que possui a maior quantidade de água adsorvida (observar termogravimetrias).

Como não aparecem sítios de Lewis para a interação piridina-Arg-Mg, não há deslocamentos completos das águas de hidratação sobre o Mg, da mesma forma que para Na e Al. É provável que os deslocamentos só ocorram para as moléculas de água mais externas, ou seja, as que têm menor energia de interação com íons. Assim, se a figura 17 representa um bom esquema para a adsorção da piridina para estes íons, a etapa (I) envolve um valor pequeno de energia para os mesmos e o valor de ΔH se restringe ao processo (IV), ao contrário dos íons Zn e Cu cujos valores de ΔH_I devem ser maiores pois há deslocamento de moléculas de água de camadas mais internas. Por outro lado, como a Arg-Mg tem muito mais elevada quantidade de água que as respectivas de Na e Al, o valor de ΔH_I para ela é muito menor que para estes últimos.

Resumindo, o valor de ΔH reflete, muito aproximadamente, os valores de ΔH_I e ΔH_{IV} . Pelo infravermelho vê-se que as argilas de Cu e Zn apresentam sítios de Lewis (muito mais ácidos), o que confere um maior valor em ΔH_{IV} , por outro lado os valores de ΔH_I também devem ser altos pois ocorre aí o deslocamento de moléculas de água de camadas mais internas na solvatação.

Entre Na, Al e Mg, o magnésio tem maior hidratação e, portanto, as possíveis moléculas de água substituídas são de camadas mais externas e portanto ΔH_i neste caso é o menor de todos.

É possível ainda observar que os valores de N_s (número de sítios ativos da superfície do sólido) obtidos através da isoterma de adsorção também estão, de maneira geral, de acordo com os dados de espectroscopia de infravermelho, uma vez que o maior valor de N_s foi encontrado para o cobre ($1,29 \times 10^3$ - sítios de Lewis e Bronsted), a seguir vem o zinco ($1,13 \times 10^3$ - sítios de Lewis menos intensos e Bronsted), e assim, até o sódio ($2,57 \times 10^4$ - com fracos sítios de Bronsted).

Poder-se-ia agora propor uma ordem da quantidade e força dos sítios ácidos presentes nas argilas, o que seria dado por:



Considerando, no entanto, o parâmetro ΔH_{adsi} (entalpia integral molar de adsorção), cujos valores aparecem na tabela 8, pode-se afirmar que na argila de cobre onde existem sítios de Lewis e Bronsted a força média das interações é maior ($\Delta H_{\text{adsi}} = -52,3 \text{ kJ mol}^{-1}$ para $\theta = 0$) e as interações de menor força média, conforme esperado, foram encontradas para a argila de sódio ($\Delta H_{\text{adsi}} = -28,41 \text{ kJ mol}^{-1}$).

IV. Conclusões

Foi feito o estudo da interação entre uma argila monoiônica-Na, Mg, Zn, Cu, Al e piridina. Foi feita a caracterização do material natural, tendo os ensaios mostrado que a argila corresponde a uma montmorilonita, principal constituinte das bentonitas.

Através dos dados de isoterma de adsorção e titulação calorimétrica foi possível verificar a diferença de heterogeneidade da superfície das argilas modificadas quimicamente, a qual cresce na seguinte ordem: **Arg-Na < Arg-Al < Arg-Mg < Arg-Zn < Arg-Cu**. Analisou-se também a força média das interações argila-piridina, verificando-se que esta cresce na seguinte ordem: **Arg-Al < Arg-Na = Arg-Zn < Arg-Cu < Arg-Mg**.

Foi interesse também do trabalho relacionar a força das interações argila modificada-piridina, com o tipo de interação, o que foi possível através de um estudo de espectroscopia na região do infravermelho. A análise dos espectros revelou que no caso das argilas de cobre e zinco as interações ocorreram através de sítios ácidos de Lewis e Bronsted, sendo os primeiros mais pronunciados na argila de cobre. Já para as argilas de alumínio, magnésio e sódio, foram observados apenas sítios de Bronsted. Este comportamento pode ser atribuído à maior afinidade dos íons cobre e zinco pela piridina em relação à água o que faz essa última ser deslocada pela primeira, assim estes sítios atuam como centros ácidos de Lewis, situação não verificada para os demais metais.

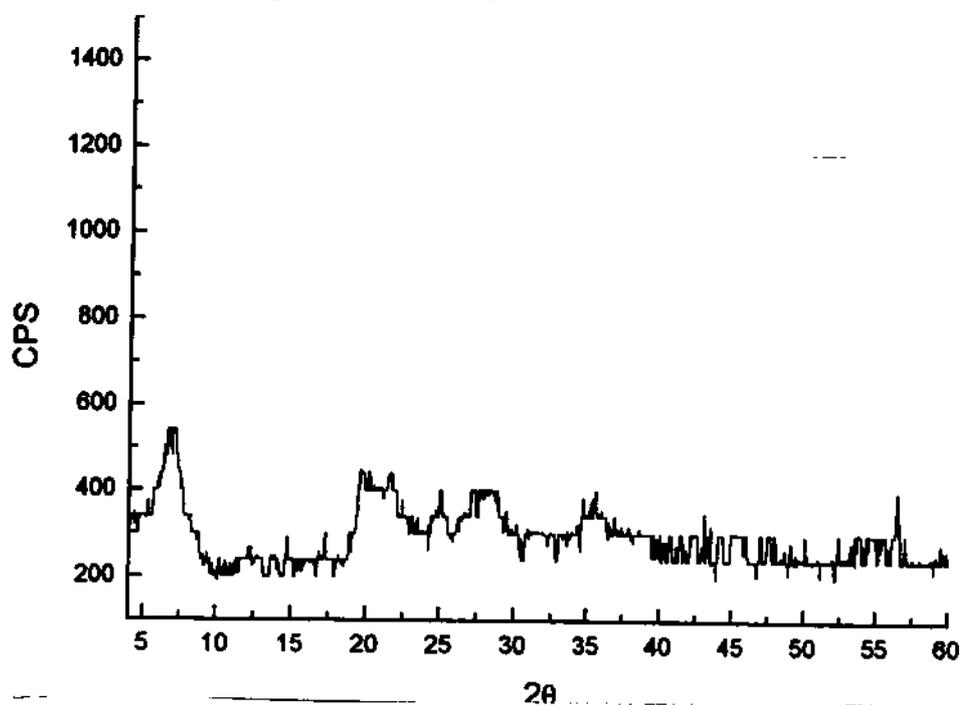
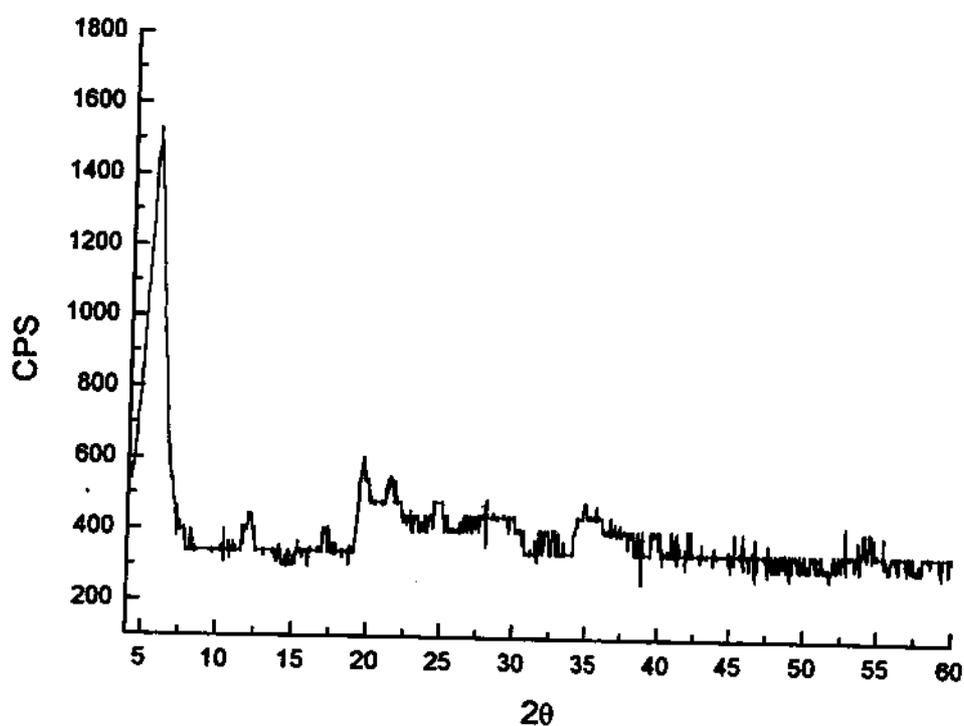
Outra observação bastante importante diz respeito à concordância entre os dados calorimétricos e os espectroscópicos, onde altos valores de entalpia diferencial molar de adsorção (ΔH_{dmi}) para o primeiro ponto da titulação, e entalpia integral molar de adsorção (ΔH_{adi}) para $\theta = 0$ (valores associados com a especificidade e força da interação respectivamente) foram encontrados para cobre e zinco (sítios de Lewis e Bronsted), enquanto que os menores valores para esses parâmetros foram obtidos para o sódio (pequena quantidade de sítios de Bronsted), valendo destacar ainda os altos valores destes parâmetros para o magnésio o que não pode ser justificado por este esquema.

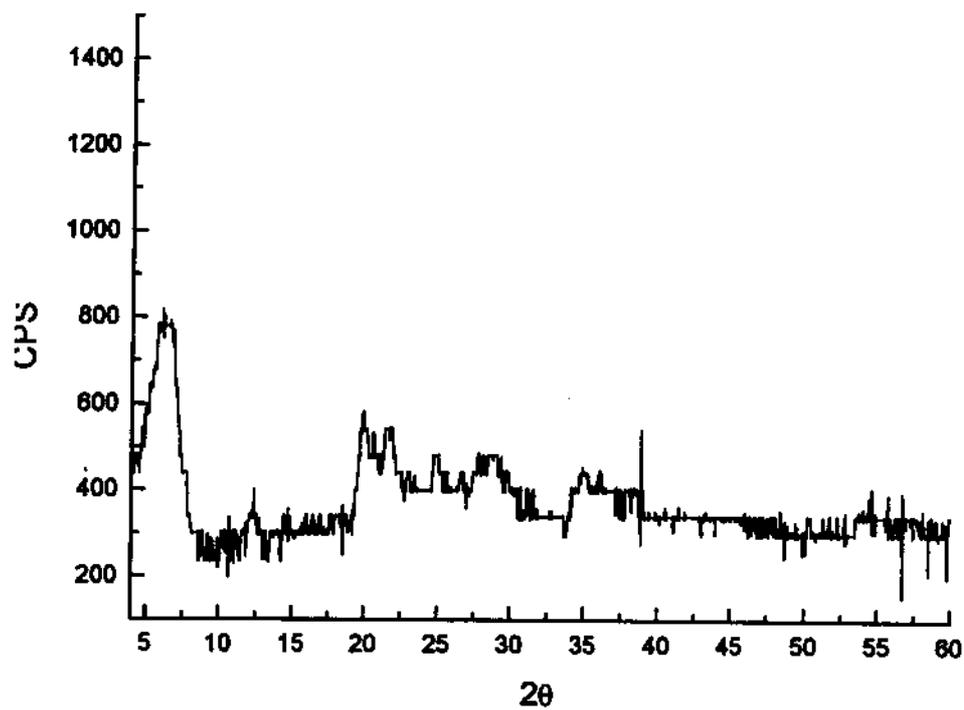
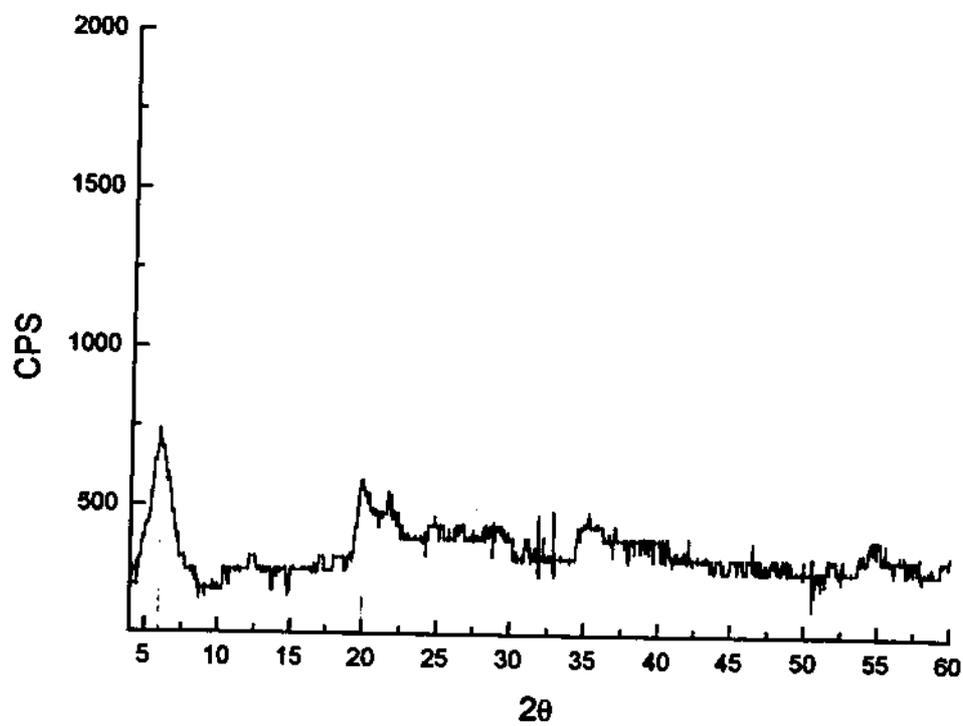
V. Bibliografia

1. Lage, E.M.; "Termoquímica de interações ácido-base envolvendo soluções e superfícies sólidas: cálculos em titulações calorimétricas", Tese de Mestrado, Instituto de Química, Unicamp, Campinas (1995).
2. Reis Jr., A.S.; Simoni, J.A.; Chagas, A.P.; J. Colloid Interface Sci., 177, 1 (1996).
3. Souza S., P.; "Tecnologia de argilas", vol.1, Ed.Blucher Ltda, S.Paulo (1975).
4. Chagas, A.P.; "Argilas as essências da terra", 2ª ed., ed.Moderna, São Paulo (1996).
5. Grim, R.E.; "Clay Mineralogy", 2ªed., Mc Graw Hill, N.York (1968).
6. Dixon, J.R.; Applied Clay Science, 5, 489 (1991).
7. Van Ophen, H.; "An Introduction to Clay Colloid Chemistry", 2nd ed., John Wiley, N.York (1977).
8. Christensen, J. R.; Eatough, D.J and Izatt R.M.; Thermochim. Acta, 3, 203 (1972).
9. Gonçalves, A.S.; "Quimiossorção na interface aminopirinas suportadas em sílica gel, solução acetônica e etanólica de CoCl_2 , NiCl_2 , CuCl_2 , ZnCl_2 e alguns estudos envolvendo complexos suportados", Tese de Doutorado, Instituto de Química, Unicamp, Campinas (1985).
10. Jerchel, D.; Angew.Chem., 68, 61 (1956).
11. Jorge, R.A.; "Troca iônica entre pectinatos de alumínio e nitratos de cálcio, manganês, zinco, cobre e ferro III em solução aquosa", Tese de Doutorado, Instituto de Química, Unicamp, Campinas (1985).
12. Lázio, P.; Science, 235, 1473 (1987).
13. Helsen, J.A.; J.Chem.Educ., 59, 1063 (1982).
14. Morrison, S.R.; "The chemical physics of surfaces", Plenum Press, N.York (1977).
15. Ciola, R.; "Fundamentos da catálise", 1ª ed., EDUSP, São Paulo (1981).

16. Alcântara, E.F.C.; "Acetilacetona, diacetamida e n-(2-piridil)-acetamida imobilizadas na superfície de sílica gel – preparação, caracterização, adsorção, termoquímica e espectroscopia de complexos suportados", Tese de Doutorado, Instituto de Química, Unicamp, Campinas (1993).
17. Giles, C.H.; Smith, D.; *J. Colloid and Interface Sci.*, **47**, 755 (1974).
18. Santos, M.R.M.C.; "Imobilização de uréia, metil-uréia e 1, 3-dimetil-uréia sobre sílica gel", Tese de Doutorado, Instituto de Química, Unicamp, Campinas (1992).
19. Everett, D.H.; *Trans. Faraday Soc.*, **60**, 1803 (1964).
20. Reis, Jr. A.S.; "Estudos termoquímicos da interação de algumas bases de Lewis com argila modificada química e termicamente", Tese de Doutorado, Instituto de Química, Unicamp, Campinas (1992).
21. Volpe, P.L.O.; "Estudo termodinâmico da interação de íons lantanídios(III) e ânion cloreto em N, N-dimetil acetamida", Tese de Doutorado, Instituto de Química, Unicamp, Campinas (1978).
22. Eischens R.P. and et. al.; *J. Phys. Chem.*, **60**, 194 (1956).
23. Wedler, G., Klemperer, D.F.; "Chemisorption: an experimental approach, Butterworth", London (1976).
24. Parry, E.P; *J. Catal.*, **2**, 371 (1963).
25. Drago, R.S., Matwioff, N.A.; "Acids and Bases", Heath, Lexington, (MA.) (1968).
26. Gasparotti, F.; *Spectrochim. Acta*, **5**, 170 (1952).
27. Moniz, A.C.; Camargo, O.A.; Jorge, J.A.; Valadares, J.M.A.S.; "Métodos de análise química mineralógica e física de solos", Instituto Agrônomo Campinas (1986).
28. Eatough, D.J.; Christensen J.R. and Izatt R.M.; *Thermochim. Acta*, **3**, 219 (1972).
29. Manual de Instruções do Thermal Activity Monitor LKB2277, LKB Produkter AB, Sweden (1985).
30. Ross, C.S.; Shannon, C.W.; *J. Amer. Ceram. Soc.*, **9**, 77 (1926).
31. Tiller, K.G.; Hodgson, J.F., *Clays and Clay Miner.*, **9**, 393 (1962).

32. Moniz, A.C.; "Elementos de Pedologia" 1ª ed., Ed. Polígono, São Paulo (1972).
33. Jorge, R.A.; "Termoquímica dos adutos entre trifetil fosfinóxido e cloreto de zinco, cádmio e mercúrio", Tese de Mestrado, Instituto de Química, Unicamp, Campinas (1976).
34. Gomes, C.F.; "Argilas, o que são, para que servem", 1ª ed., Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa (1986).
35. Brindley, G.W., Brown, G.; "Crystal structures of clays mineral and their X-Ray identification", Mineralogical Society, London (1980).
36. Mackenzie, R.C.; "Differential Thermal Analysis", vol 1, 1ª ed., Academic Press, N.York (1973).
37. Kusniarowa, A.N.; J. Thermal. Anal., 39, 1169 (1993).
38. Vieira, E.F.S.; Dissertação de Exame de Qualificação de Doutorado, Instituto de Química, Unicamp, Campinas (1994).
39. Adamson, A.W., "Physical Chemistry of Surfaces", 5th ed., John Wiley & Sons, New York (1990).
40. Hiemenz, P.C.; "Principles of Colloid and Surface Chemistry", Marcel Dekker, New York (1977).
41. Turkevich, J.; Stevenson, P.C., J. Chem. Phys., 11, 328 (1943).
42. Bagshaw, S.A.; Cooney, R.P., Chem.Mater., 5, 1101 (1993).
43. Marguerite, H.H.; Wieserman, L.F., Arnett, E.M., Weferrs, K., Langmuir, 5, nº1, 114 (1989).
44. Martinez, N.C.; Dumesic, J.A., J. of Catalysis, 125, 427 (1990).
45. Benvenuti, E.V.; Gushiken, Y.; Davanzo, C.U., J. Chem. Soc. Faraday Trans., 88(21), 3193 (1992).
46. Benvenuti, E.V.; Gushiken, Y.; Davanzo, C.U., Soc.for Applied Spectroscopy, 46, nº10, 1474 (1992).
47. Rochester, C.H., et.al., J. Chem. Soc. Faraday Trans., 87, 643 (1991).

Apêndice A**Difratograma das Arg-Na, Zn, Cu, Al**Figura A₁: Difratograma de raios X da Arg-Na.Figura A₂: Difratograma de raios X da Arg-Zn.

Figura A₃: Difratoograma de raios X da Arg-Cu.Figura A₄: Difratoograma de raios X da Arg-Al.

Apêndice B

Curvas de TG e DSC das Arg-Na, Zn, Cu, Al

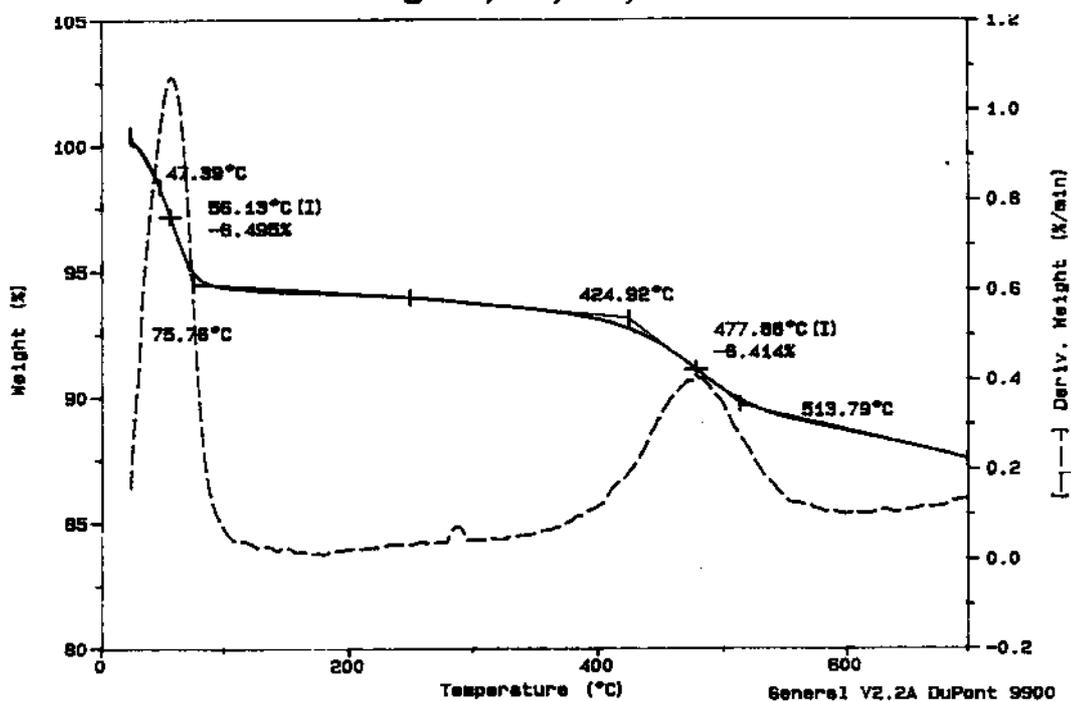


Figura B₁: Registro da Termogravimetria para a Arg-Na.

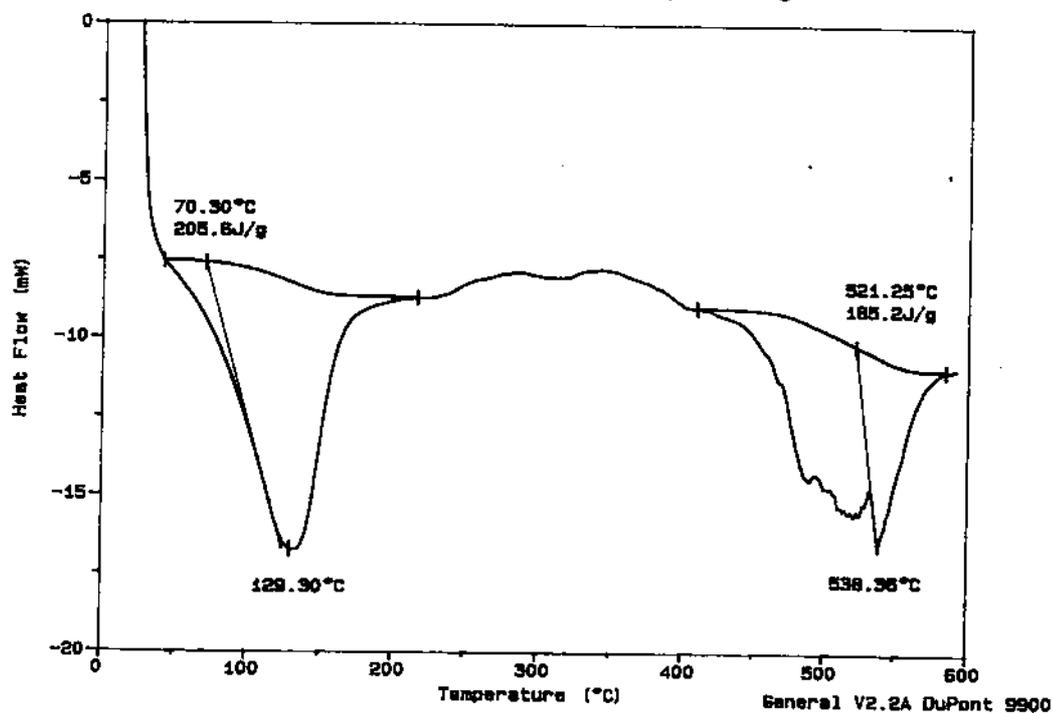


Figura B₂: Registro do DSC da Arg-Na.

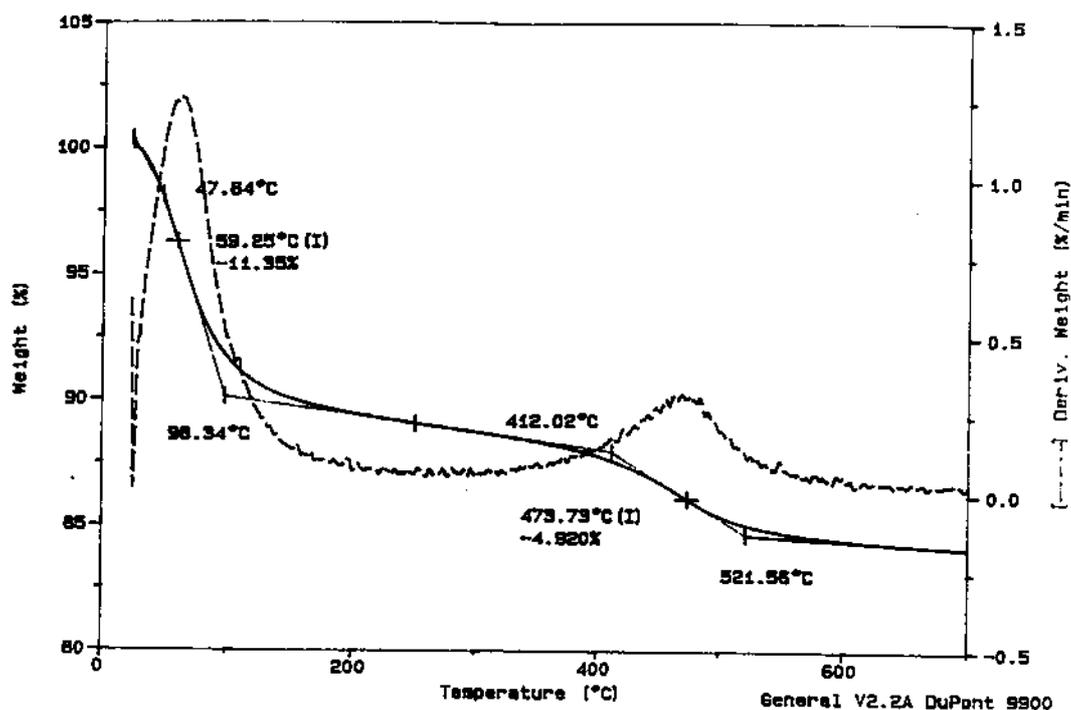


Figura B₃: Registro da Termogravimetria para a Arg-Zn.

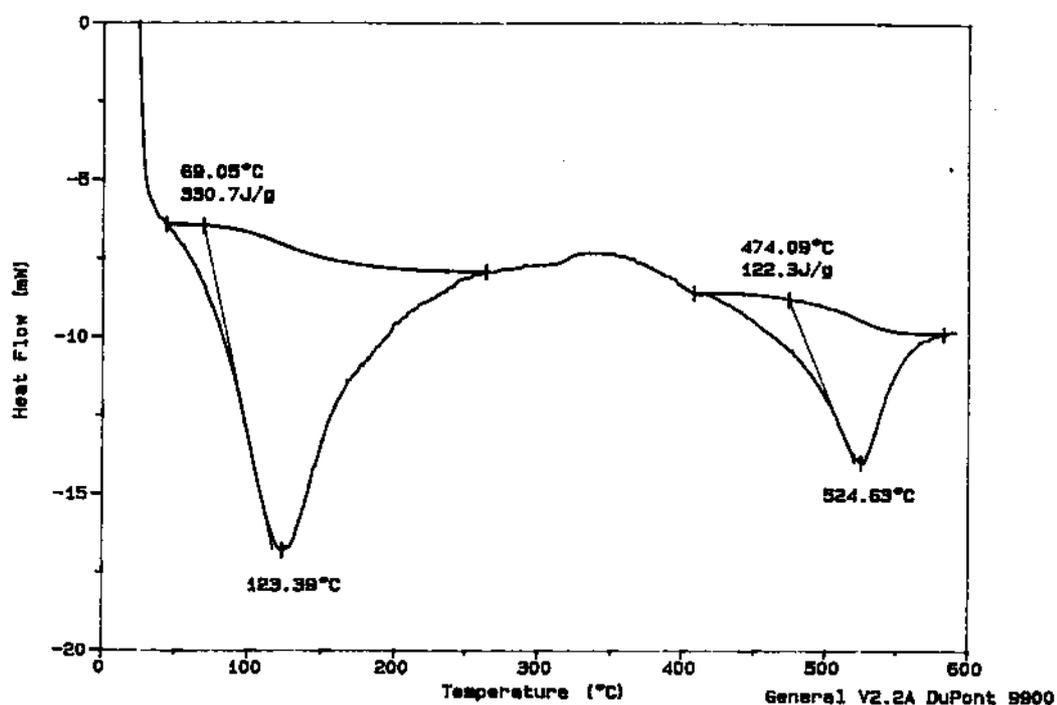


Figura B₄: Registro do DSC da Arg-Zn.

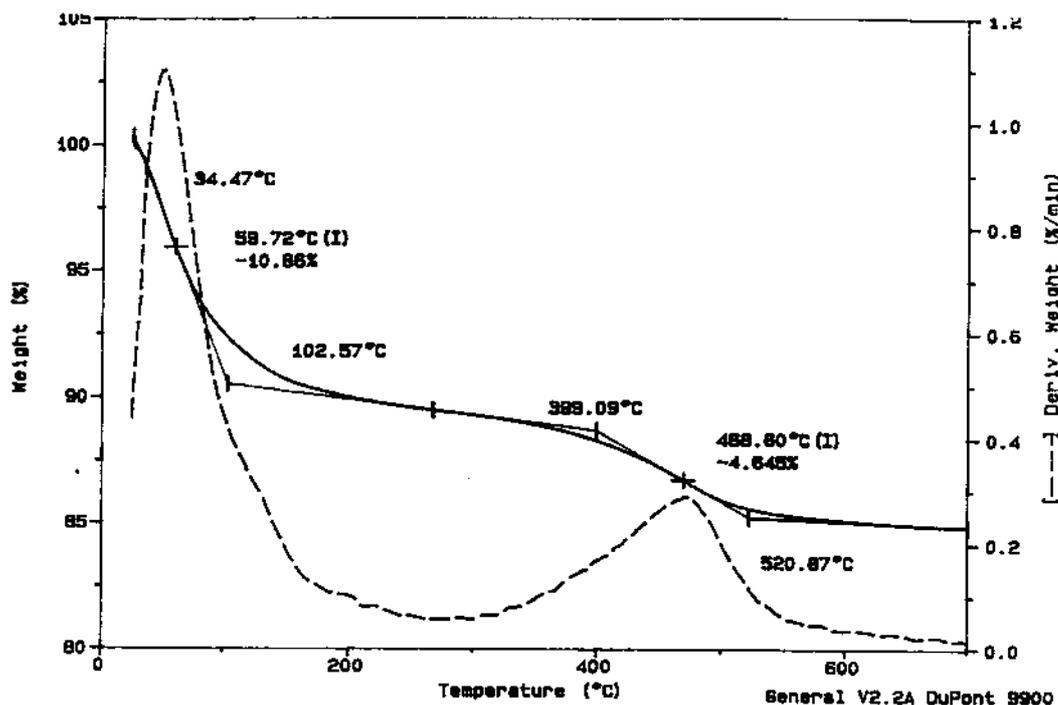


Figura B₅: Registro da Termogravimetria para a Arg-Cu.

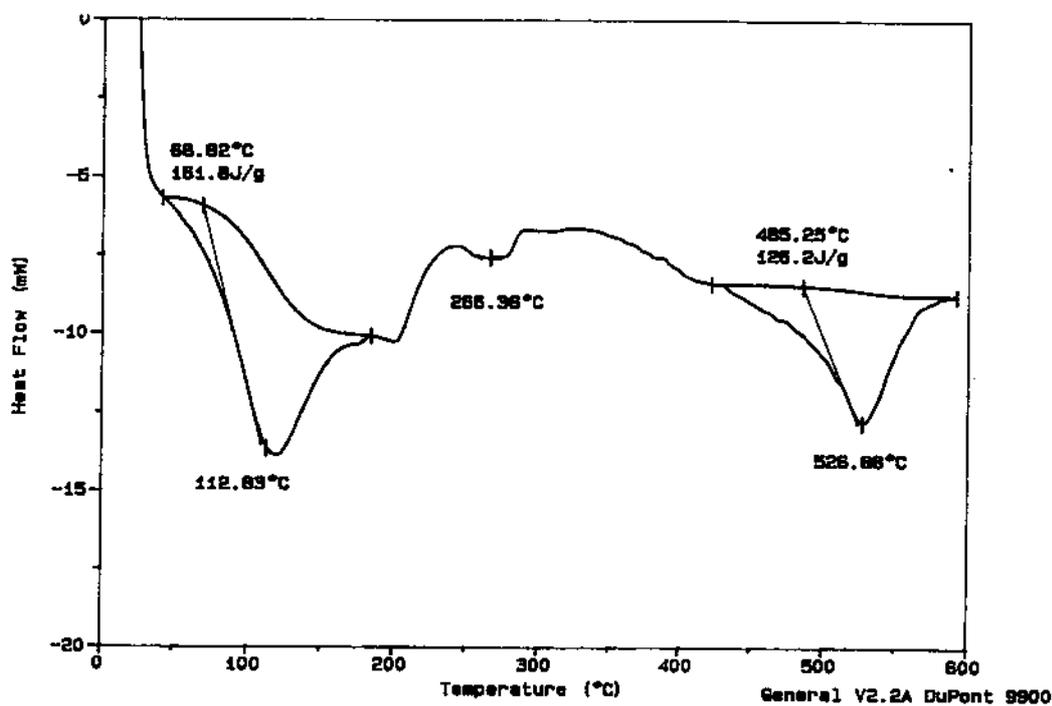


Figura B₆: Registro de DSC da Arg-Cu.

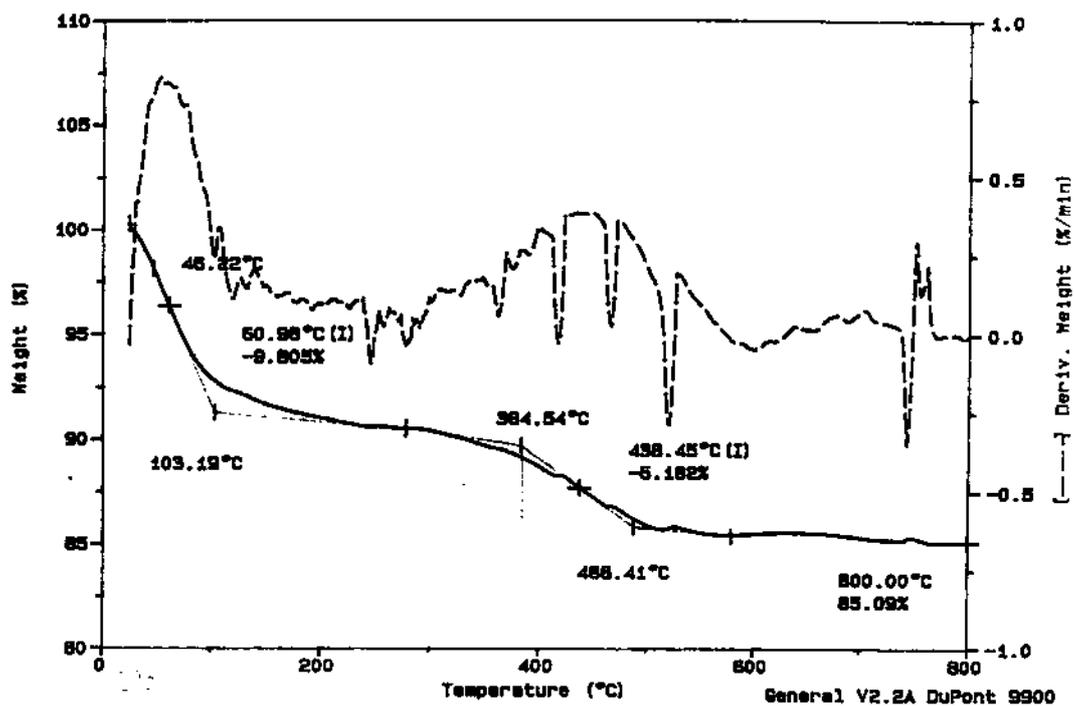


Figura B₇: Registro da Termogravimetria para a Arg-Al.

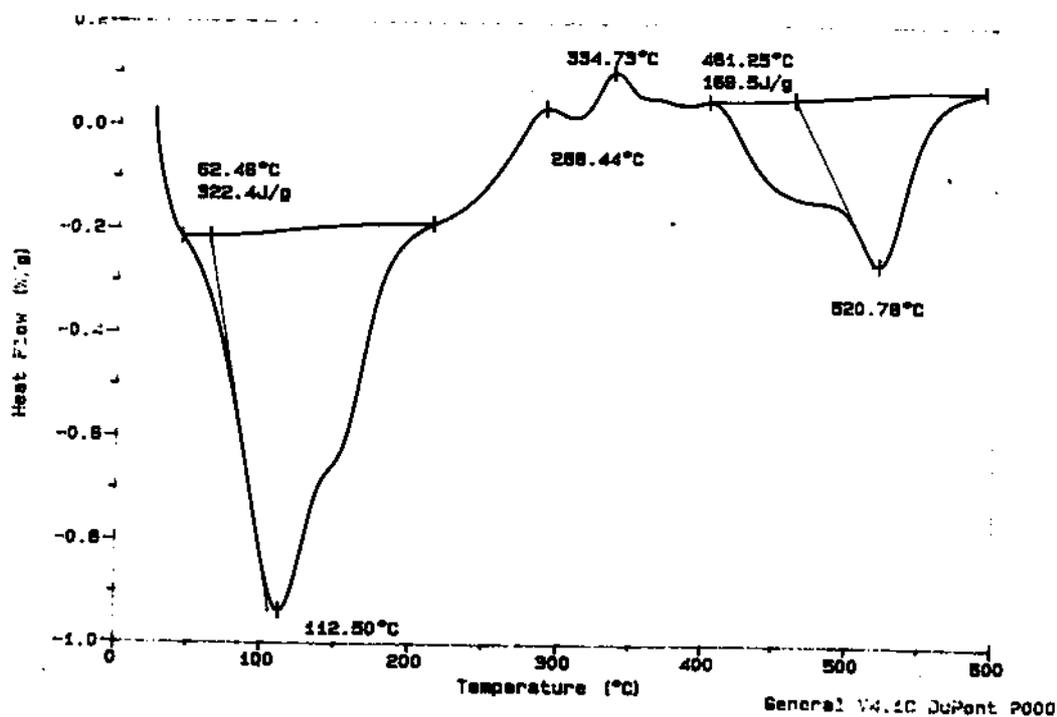


Figura B₈: Registro de DSC da Arg-Al.

Apêndice C

Isotermas de Adsorção, Dados e Curvas das Arg-Na, Zn, Cu, Al

Tabela C₁: Dados da isoterma de adsorção de piridina sobre Arg-Na.

$N_i \cdot 10^4 / \text{mol g}^{-1}$	$X_s \cdot 10^4$	$(X_s/N_i) / \text{g mol}^{-1}$
0,581	1,679	2,890
0,843	3,281	3,894
1,069	5,467	5,116
1,218	7,244	5,948
1,353	8,885	6,569
1,471	10,403	7,074
1,625	11,738	7,223
1,658	13,115	7,911
1,802	14,220	7,892
1,804	15,432	8,553

Tabela C₂: Dados da isoterma de adsorção de piridina sobre Arg-Zn.

$N_i \cdot 10^4 / \text{mol g}^{-1}$	$X_s \cdot 10^4$	$(X_s/N_i) / \text{g mol}^{-1}$
1,582	0,372	0,235
2,673	1,352	0,506
3,615	2,439	0,675
4,528	3,464	0,765
5,305	4,577	0,863
6,023	5,619	0,932
6,871	6,443	0,938
7,268	7,783	1,071
7,977	8,595	1,078
8,186	9,985	1,220

Tabela C₃: Dados da isoterma de adsorção de piridina sobre Arg-Cu.

$N_i \cdot 10^4 / \text{mol g}^{-1}$	$X_s \cdot 10^4$	$(X_s/N_i) / \text{g mol}^{-1}$
1,761	0,130	0,074
3,546	0,221	0,062
5,265	0,389	0,074
6,740	0,859	0,127
7,996	1,586	0,198
9,117	2,433	0,267
10,039	3,477	0,346
10,837	4,809	0,444
11,352	6,128	0,540
12,106	7,749	0,640

Tabela C₄: Dados da isoterma de adsorção de piridina sobre Arg-Al.

$N_i \cdot 10^4 / \text{mol g}^{-1}$	$X_s \cdot 10^4$	$(X_s/N_i) / \text{g mol}^{-1}$
1,843	0,018	0,011
3,668	0,062	0,017
4,684	1,161	0,248
5,314	2,622	0,494
5,807	4,178	0,720
6,292	5,604	0,891
6,546	7,205	1,101
6,925	8,497	1,227
6,969	10,113	1,451
7,105	11,460	1,613

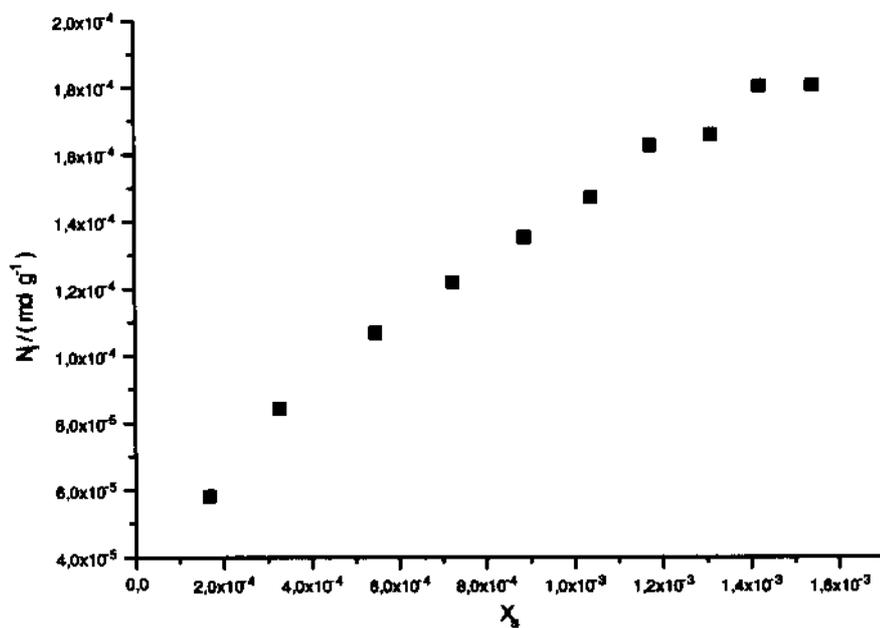


Figura C1: Isoterma de adsorção de piridina sobre Arg-Na.

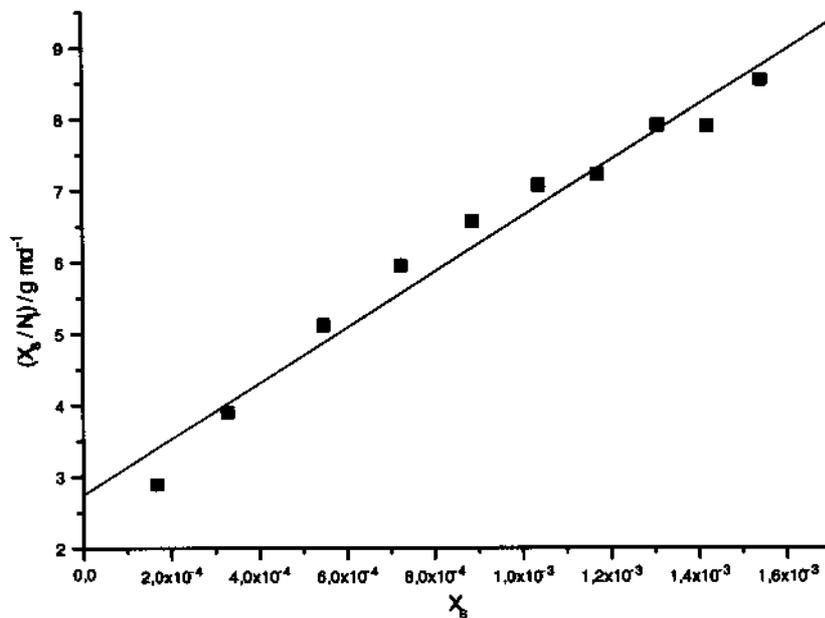


Figura C2: Linearização da Isoterma de adsorção de piridina sobre Arg-Na ($r = 0,9853$).

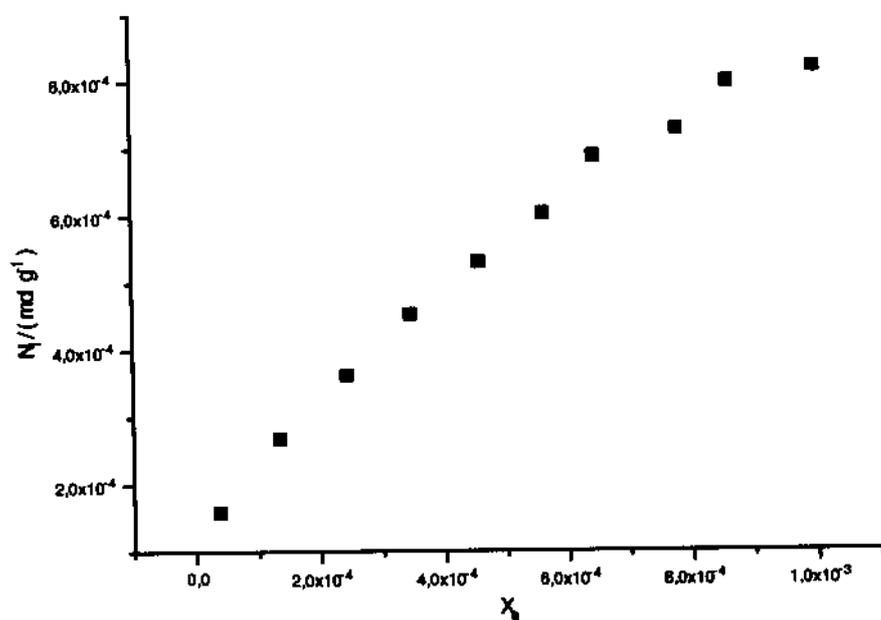


Figura C3: Isoterma de adsorção de piridina sobre Arg-Zn.

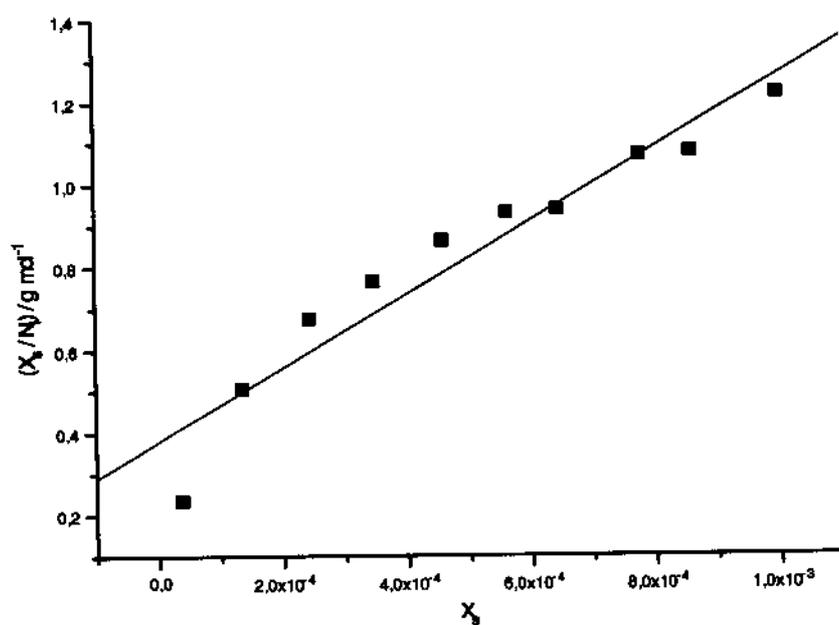


Figura C4: Linearização da Isoterma de adsorção de piridina sobre Arg-Zn ($r = 0,9614$).

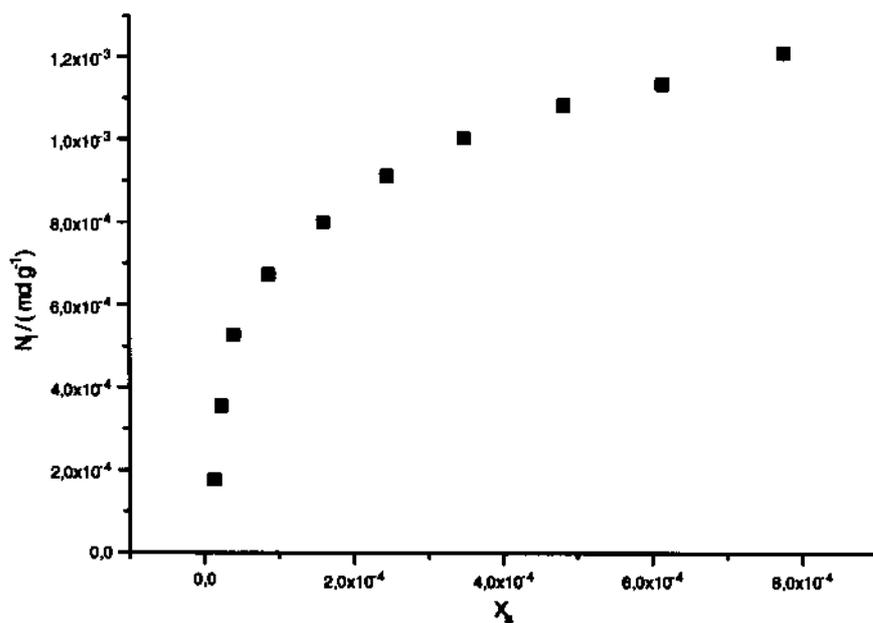


Figura C5: Isoterma de adsorção de piridina sobre Arg-Cu.

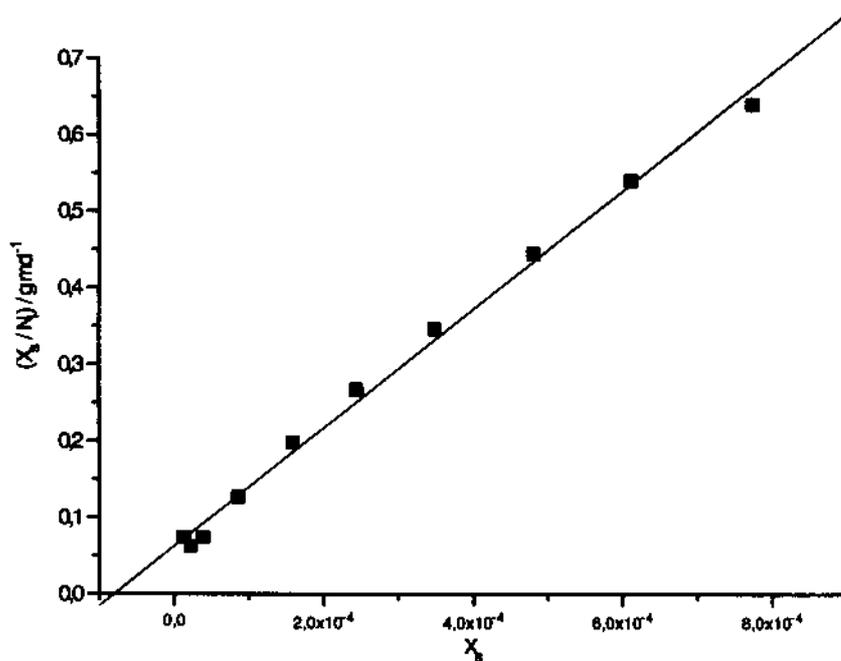


Figura C6: Linearização da Isoterma de adsorção de piridina sobre Arg-Cu ($r = 0,9976$).

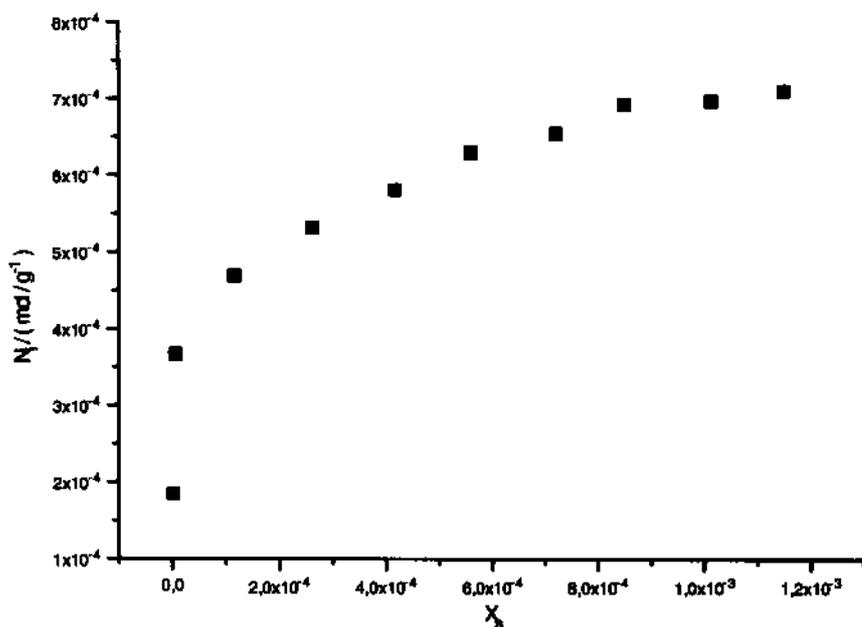


Figura C7: Isoterma de adsorção de piridina sobre Arg-Al.

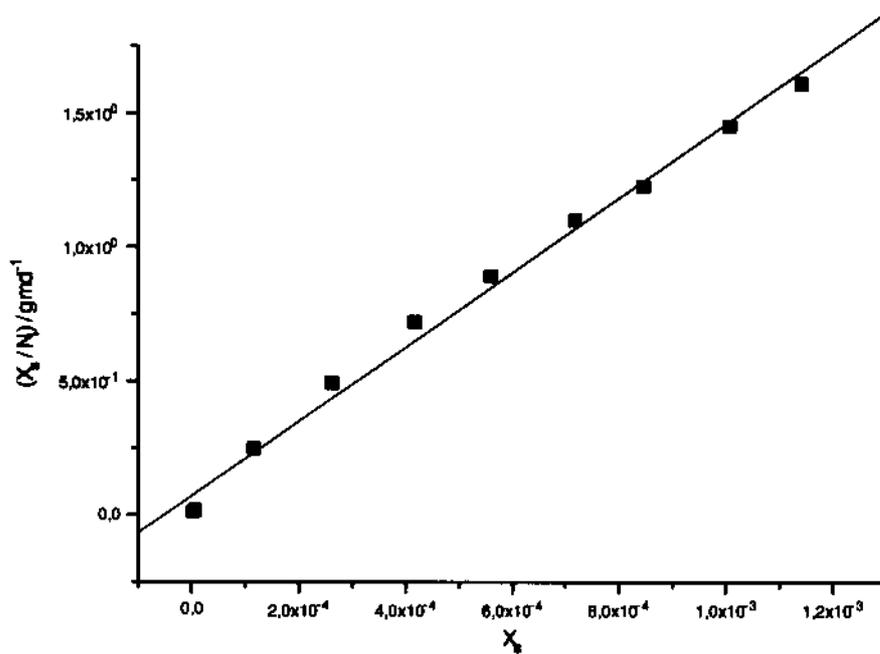


Figura C8: Linearização da Isoterma de adsorção de piridina sobre Arg-Al ($r = 0,9963$).

Apêndice D

Titulação Calorimétrica, Resultados e Curvas das Arg-Na, Zn, Cu, Al

Tabela D₁: Resultados das titulações calorimétricas entre solução de piridina e Arg-Na em heptano a 298,15 K

Ponto	$\Sigma N_{\text{adcl}} / 10^{-6} \text{ mol}$	$\Sigma Q_{\text{dill}} / 10^{-3} \text{ J}$	$\Sigma Q_{\text{titull}} \text{Na}^+ / 10^{-3} \text{ J}$	$\Sigma Q_{\text{resul}} \text{Na}^+ / 10^{-3} \text{ J}$
1	3,81	23,36	-69	-92
2	7,62	29,35	-140	-170
3	11,44	35,14	-182	-217
4	15,25	40,70	-229	-269
5	19,06	46,15	-272	-318
6	22,87	51,56	-314	-365
7	26,68	57,35	-346	-404
8	30,49	62,35	-379	-441
9	34,31	67,31	-410	-477
10	38,12	72,45	-440	-513
11	41,93	78,94	-464	-543
12	45,74	84,19	-486	-570

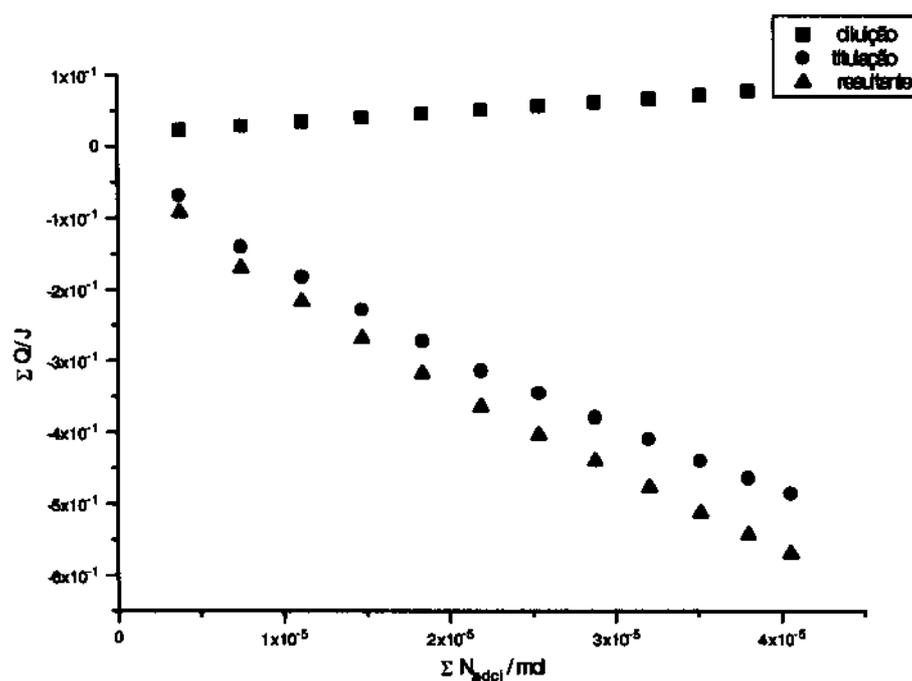
Figura D₁: Resultados das titulações calorimétricas (Σ energia x ΣN_{adcl}) da Arg-Na com solução de piridina em heptano.

Tabela D₂: Resultados das titulações calorimétricas entre solução de piridina e Arg-Zn em heptano a 298,15 K

Ponto	$\Sigma N_{\text{adcl}} / 10^{-5} \text{ mol}$	$\Sigma Q_{\text{dil}} / 10^{-3} \text{ J}$	$\Sigma Q_{\text{titulac}} \text{Zn}^{2+} / 10^{-3} \text{ J}$	$\Sigma Q_{\text{resul}} \text{Zn}^{2+} / 10^{-3} \text{ J}$
1	3,81	23,36	-120	-143
2	7,62	29,35	-194	-223
3	11,44	35,14	-270	-305
4	15,25	40,70	-339	-379
5	19,06	46,15	-403	-449
6	22,87	51,56	-472	-523
7	26,68	57,35	-532	-589
8	30,50	62,35	-594	-657
9	34,31	67,31	-650	-717
10	38,12	72,45	-714	-787
11	41,93	78,94	-766	-836
12	45,74	84,19	-815	-899
13	49,56	89,02	-867	-956
14	53,37	93,93	-921	-1015
15	57,18	98,14	-967	-1065

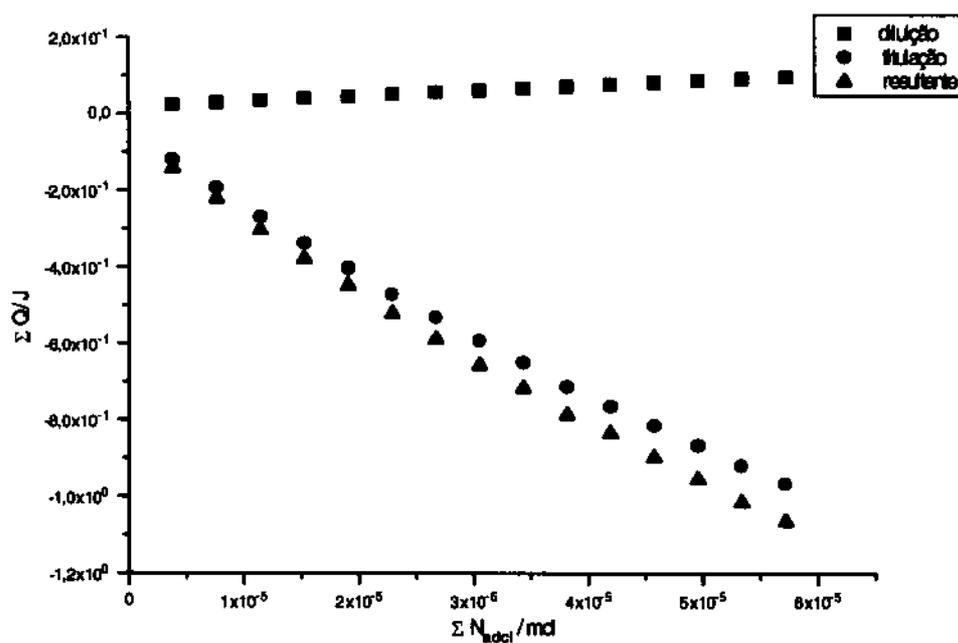


Figura D₂: Resultados das titulações calorimétricas (Σ energia x ΣN_{adcl}) da Arg-Zn com solução de piridina em heptano.

Tabela D₃: Resultados das titulações calorimétricas entre solução de piridina e Arg-Cu em heptano a 298,15 K.

Ponto	$\Sigma N_{\text{adcl}} / 10^6 \text{ mol}$	$\Sigma Q_{\text{dil}} / 10^{-3} \text{ J}$	$\Sigma Q_{\text{titul}} \text{Cu}^{2+} / 10^{-3} \text{ J}$	$\Sigma Q_{\text{resul}} \text{Cu}^{2+} / 10^{-3} \text{ J}$
1	3,81	23,36	-148	-171
2	7,62	29,35	-244	-274
3	11,44	35,14	-342	-377
4	15,25	40,70	-433	-474
5	19,06	46,15	-502	-548
6	22,87	51,56	-576	-628
7	26,68	57,35	-665	-722
8	30,50	62,35	-755	-817
9	34,31	67,31	-846	-914
10	38,12	72,45	-928	-1000
11	41,93	78,94	-1025	-1104
12	45,74	84,19	-1104	-1188
13	49,56	89,02	1150	-1240
14	53,37	93,93	-1197	-1291
15	57,18	98,14	-1231	-1329
16	60,99	102,35	-1278	-1380
17	64,80	106,56	-1332	-1439

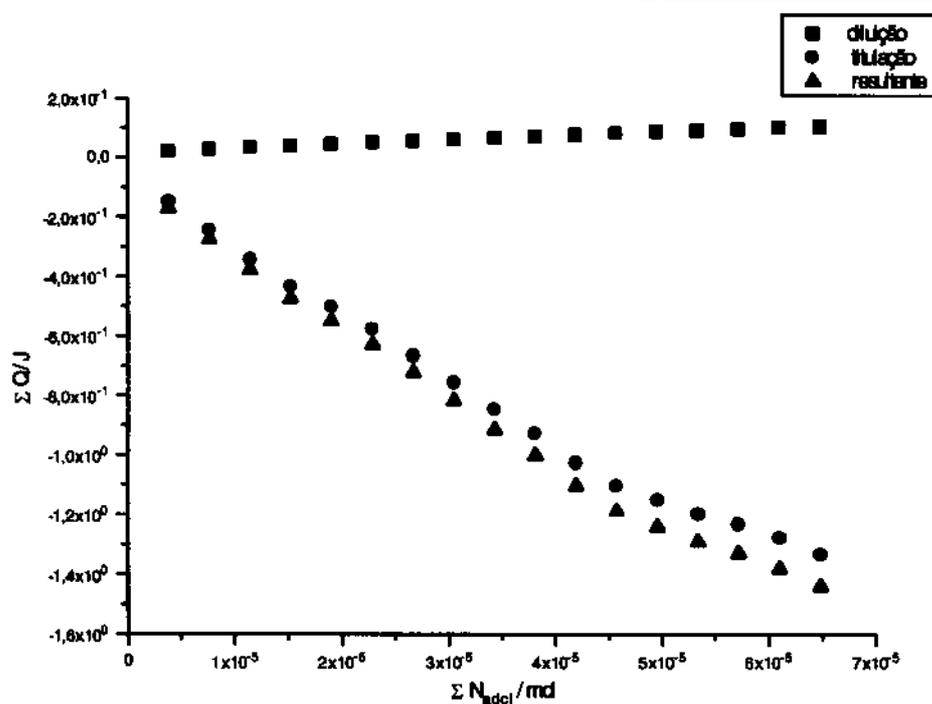


Figura D₃: Resultados das titulações calorimétricas (Σ energia x ΣN_{adcl}) da Arg-Cu com solução de piridina em heptano.

Tabela D₄: Resultados das titulações calorimétricas entre solução de piridina e Arg-AI em heptano a 298,15 K.

Ponto	$\Sigma N_{\text{edcl}}/10^{-6} \text{ mol}$	$\Sigma Q_{\text{dil}}/10^{-3} \text{ J}$	$\Sigma Q_{\text{titul}} \text{Al}^{3+}/10^{-3} \text{ J}$	$\Sigma Q_{\text{res}} \text{Al}^{3+}/10^{-3} \text{ J}$
1	3,81	23,36	-98	-122
2	7,62	29,35	-145	-175
3	11,44	35,14	-192	-227
4	15,25	40,70	-237	-278
5	19,06	46,15	-271	-318
6	22,87	51,56	-328	-379
7	26,68	57,35	-361	-418
8	30,50	62,35	-392	-455
9	34,31	67,31	-427	-494
10	38,12	72,45	-456	-528
11	41,93	78,94	-485	-563
12	45,74	84,19	-511	-595
13	49,56	89,02	-537	-626
14	53,37	93,93	-562	-656
15	57,18	98,14	-587	-685
16	60,99	102,35	-610	-713
17	64,80	106,56	-633	-740
18	68,62	110,77	-656	-767

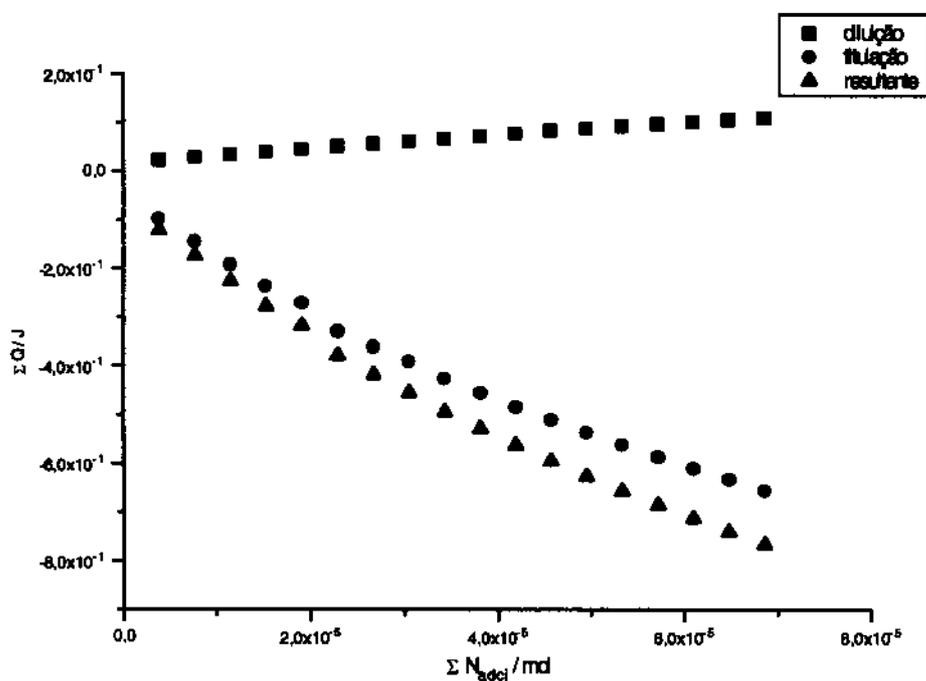


Figura D₄: Resultados das titulações calorimétricas (Σ energia x ΣN_{edcl}) da Arg-AI com solução de piridina em heptano.

Tabela D₅: Valores de ΔH_{dmi} , ΔH_{adi} e θ para a titulação calorimétrica da Arg-Na

Ponto	$N_{\text{adai}} / \text{mol } 10^{-6}$	$-Q_{\text{real}} / 10^{-3} \text{ J}$	$-\Delta H_{\text{dmi}} / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Sigma N_i / \text{mol } 10^{-6}$	$\Sigma -Q_{\text{real}} / 10^{-3} \text{ J}$	$-\Delta H_{\text{adi}} / \text{kJ mol}^{-1}$	$\theta / 10^{-2}$
1	3,71	92,09	24,82	3,71	92,09	24,82	1,44
2	3,69	77,36	20,96	7,39	169,45	22,93	2,88
3	3,67	47,48	12,94	11,06	216,93	19,61	4,30
4	3,64	52,29	14,37	14,70	269,22	18,31	5,72
5	3,60	48,57	13,49	18,30	317,79	17,37	7,12
6	3,55	47,47	13,37	21,85	365,26	16,72	8,50
7	3,49	38,30	10,97	25,34	403,56	15,93	9,86
8	3,40	37,53	11,04	28,73	441,09	15,35	11,18
9	3,27	36,13	11,05	32,01	477,22	14,91	12,45
10	3,10	35,46	11,44	35,11	512,68	14,60	13,66
11	2,87	30,00	10,45	37,98	542,81	14,29	14,77
12	2,55	27,03	10,60	40,53	569,84	14,06	15,77

Tabela D₆: Valores de ΔH_{dmi} , ΔH_{adi} e θ para a titulação calorimétrica da Arg-Zn

Ponto	$N_{\text{adai}} / \text{mol } 10^{-6}$	$-Q_{\text{real}} / 10^{-3} \text{ J}$	$-\Delta H_{\text{dmi}} / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Sigma N_i / \text{mol } 10^{-6}$	$\Sigma -Q_{\text{real}} / 10^{-3} \text{ J}$	$-\Delta H_{\text{adi}} / \text{kJ mol}^{-1}$	$\theta / 10^{-2}$
1	3,80	142,81	37,58	3,80	142,81	37,58	0,34
2	3,80	80,55	21,20	7,60	223,36	29,39	0,67
3	3,80	81,78	21,52	11,39	305,14	26,79	1,01
4	3,80	74,14	19,51	15,19	379,28	24,97	1,34
5	3,80	69,84	18,38	18,99	449,12	23,65	1,69
6	3,80	73,99	19,47	22,78	523,11	22,96	2,02
7	3,79	66,18	17,46	26,57	589,29	22,18	2,36
8	3,79	67,16	17,72	30,37	656,45	21,62	2,70
9	3,79	60,50	15,96	34,16	716,95	20,99	3,03
10	3,79	69,54	18,35	37,95	786,49	20,72	3,37
11	3,79	49,33	13,02	41,74	835,82	20,02	3,70
12	3,79	63,51	16,76	45,53	899,33	19,75	4,04
13	3,79	56,35	14,87	49,32	955,68	19,38	4,38
14	3,79	59,00	15,57	53,11	1014,68	19,11	4,71
15	3,79	50,25	13,26	56,89	1064,93	18,72	5,05

Tabela D7: Valores de ΔH_{dmi} , ΔH_{adai} e θ para a titulação calorimétrica da Arg-Cu

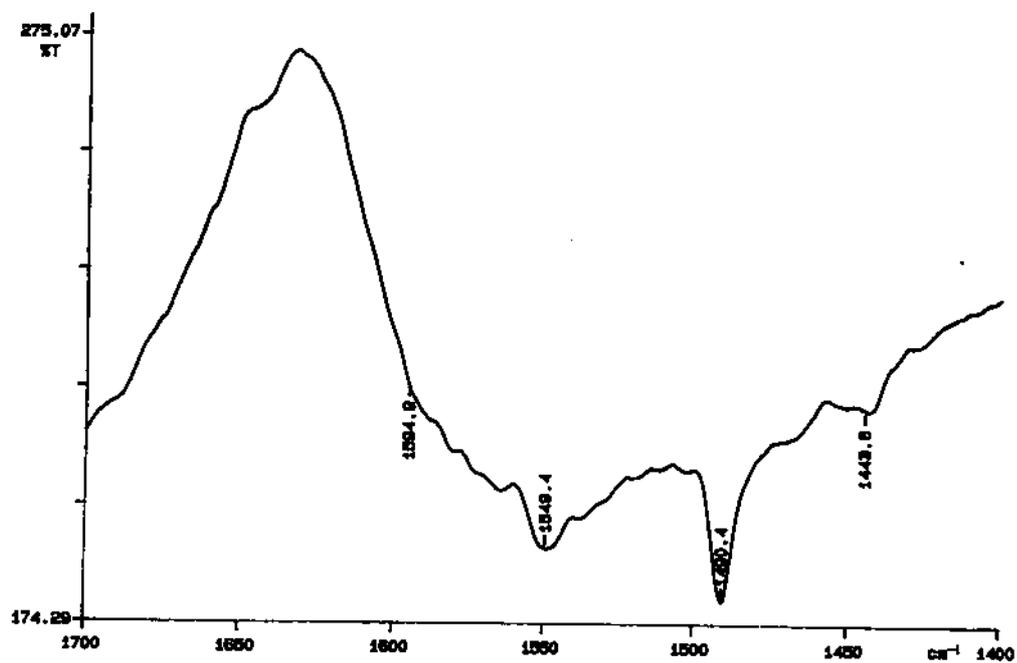
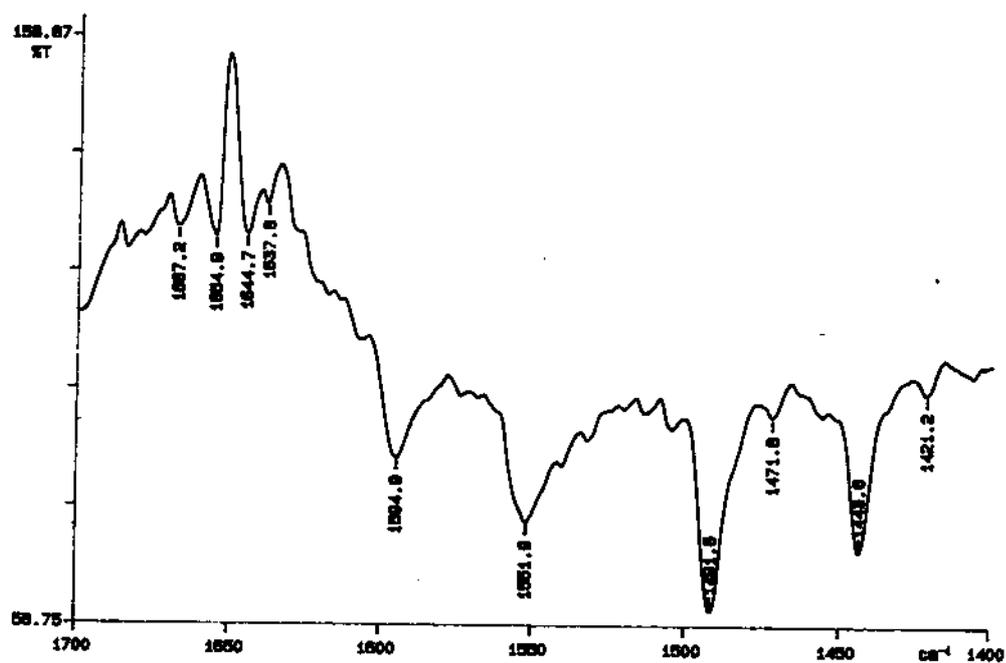
Ponto	$N_{\text{adai}} / \text{mol } 10^{-6}$	$-Q_{\text{regi}} / 10^{-3} \text{ J}$	$-\Delta H_{\text{dmi}} / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Sigma N_i / \text{mol } 10^{-6}$	$\Sigma -Q_{\text{regi}} / 10^{-3} \text{ J}$	$-\Delta H_{\text{adai}} / \text{kJ mol}^{-1}$	$\theta / 10^{-2}$
1	3,81	171,44	44,99	3,81	171,44	44,99	0,29
2	3,81	102,22	26,83	7,62	273,66	35,91	0,59
3	3,81	103,44	27,15	11,43	377,10	32,99	0,88
4	3,81	96,66	25,37	15,24	473,76	31,09	1,18
5	3,81	74,54	19,56	19,05	548,30	28,78	1,47
6	3,81	79,47	20,86	22,86	627,77	27,46	1,77
7	3,81	94,41	24,78	26,67	722,18	27,08	2,06
8	3,81	95,08	24,96	30,48	817,26	26,81	2,36
9	3,81	96,40	25,30	34,29	913,66	26,65	2,65
10	3,81	86,46	22,69	38,10	1000,12	26,25	2,94
11	3,81	103,69	27,22	41,91	1103,81	26,34	3,24
12	3,81	83,92	22,03	45,72	1187,73	25,98	3,54
13	3,81	51,70	13,57	49,52	1239,43	25,03	3,83
14	3,81	51,07	13,40	53,33	1290,50	24,20	4,13
15	3,81	38,14	10,01	57,14	1328,64	23,25	4,42
16	3,81	51,44	13,50	60,95	1380,08	22,64	4,71
17	3,81	58,38	15,32	64,76	1438,46	22,21	5,01

Tabela D₆: Valores de ΔH_{dmi} , ΔH_{ads} e θ para a titulação calorimétrica da Arg-AI

Ponto	$N_{\text{ads}} / \text{mol } 10^{-6}$	$-Q_{\text{reg}} / 10^{-3} \text{ J}$	$-\Delta H_{\text{dmi}} / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Sigma N_{\text{ads}} / \text{mol } 10^{-6}$	$\Sigma -Q_{\text{reg}} / 10^{-3} \text{ J}$	$-\Delta H_{\text{ads}} / \text{kJ mol}^{-1}$	$\theta / 10^{-2}$
1	3,81	121,57	31,91	3,81	121,57	31,91	0,53
2	3,81	53,10	13,94	7,62	174,67	22,92	1,05
3	3,81	52,30	13,73	11,43	226,97	19,86	1,58
4	3,81	50,52	13,26	15,24	277,49	18,21	2,11
5	3,81	40,04	10,51	19,05	317,53	16,67	2,64
6	3,81	61,78	16,22	22,85	379,31	16,60	3,16
7	3,81	38,83	10,19	26,66	418,14	15,68	3,69
8	3,81	36,63	9,61	30,47	454,77	14,79	4,22
9	3,81	39,17	10,28	34,28	493,94	14,41	4,75
10	3,81	34,48	9,05	38,08	528,42	13,88	5,27
11	3,81	34,99	9,18	41,89	563,41	13,45	5,80
12	3,81	31,97	8,39	45,69	595,38	13,03	6,33
13	3,81	30,95	8,12	49,50	626,33	12,65	6,85
14	3,81	29,36	7,71	53,31	655,69	12,30	7,38
15	3,80	29,37	7,73	57,11	685,06	11,99	7,91
16	3,80	27,71	7,29	60,91	712,77	11,70	8,43
17	3,80	27,23	7,17	64,72	740,00	11,43	8,96
18	3,80	27,11	7,13	68,52	767,11	11,20	9,48

Apêndice E

Espectros na Região de Infravermelho das Arg-Na, Mg, Zn, Cu, Al.

Figura E₁: Espectro de infravermelho da piridina sobre Arg-NaFigura E₂: Espectro de infravermelho da piridina sobre Arg-Mg

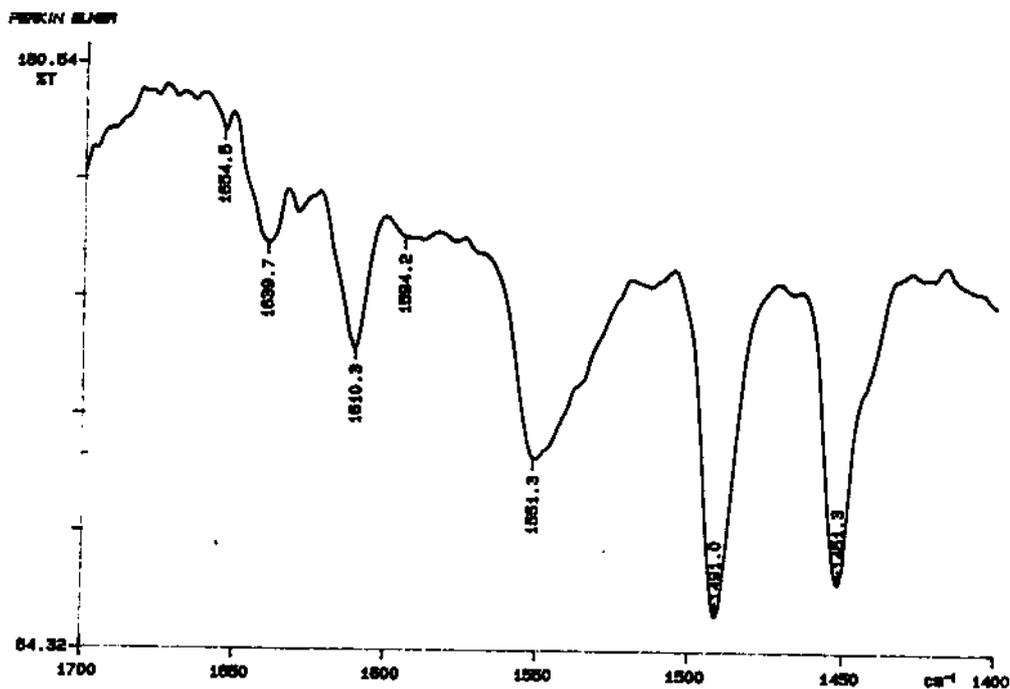


Figura E₃: Espectro de infravermelho da piridina sobre Arg-Zn.

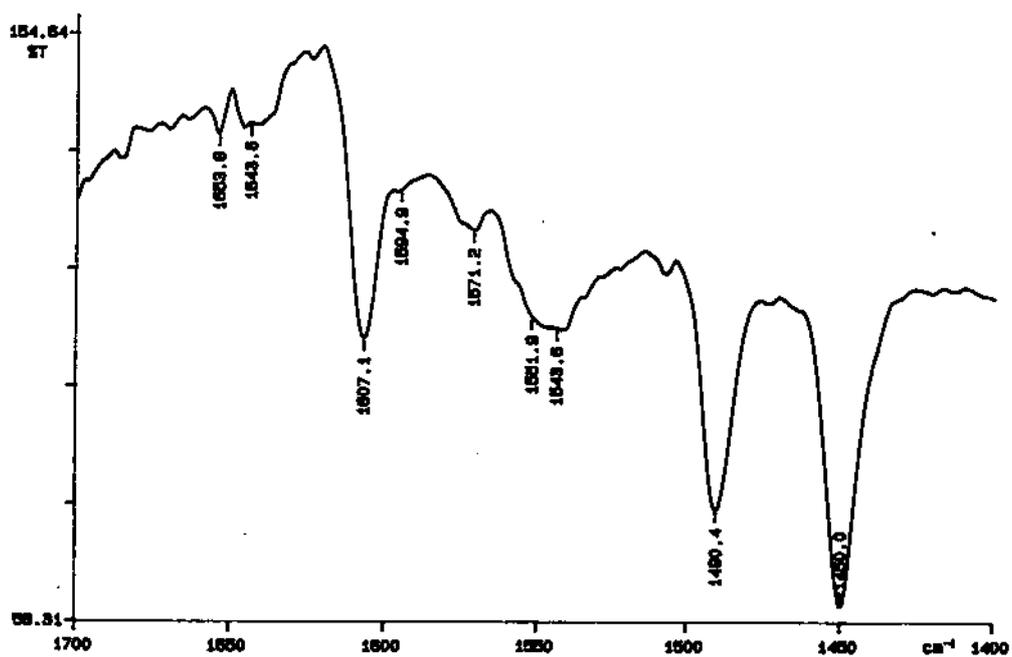


Figura E₄: Espectro de infravermelho da piridina sobre Arg-Cu.

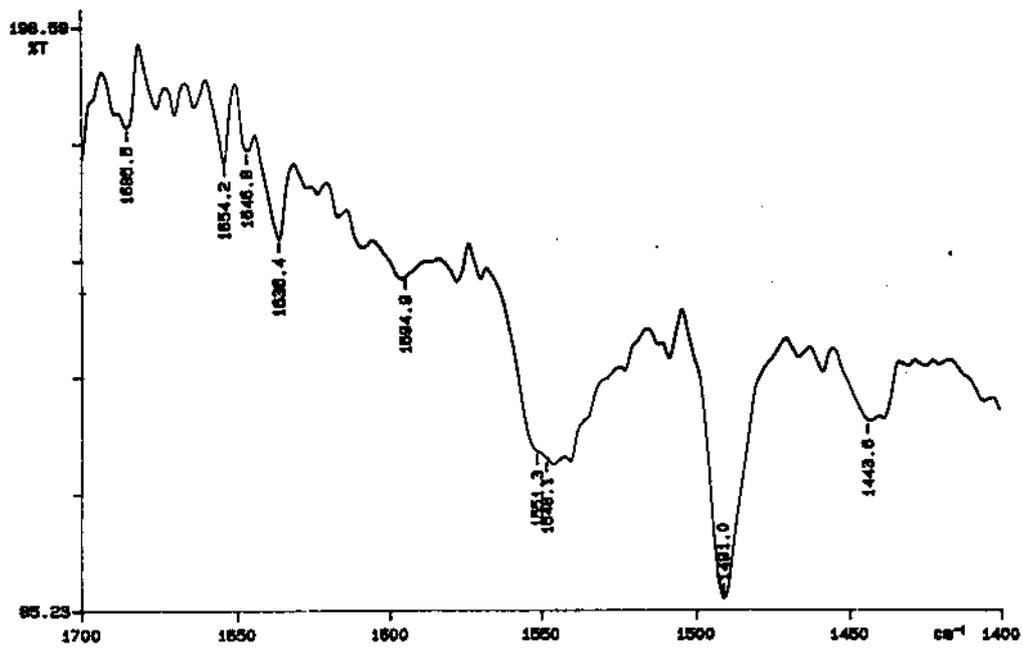


Figura E₅: Espectro de infravermelho da piridina sobre Arg-AI.