

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**SELETIVIDADE DA CLINOPTILOLITA NATURAL POR METAIS
TÓXICOS EM SISTEMAS AQUOSOS**

JUAN CARLOS TORRES FERNÁNDEZ

**Tese apresentada como parte dos
requisitos para a obtenção do título
de DOUTOR EM ENGENHARIA
QUÍMICA**

Orientador: Prof. Dr. José Carlos Gubulin

SÃO CARLOS – SP

2004

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

T693sc

Torres Fernández, Juan Carlos.

Seletividade da clinoptilolita natural por metais tóxicos em sistemas aquosos / Juan Carlos Torres Fernández. -- São Carlos : UFSCar, 2005.

152 p.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2004.

1. Engenharia química - saneamento. 2. Troca iônica. 3. Metais pesados. 4. Caracterização. 5. Modelos Termodinâmicos. I. Título.

CDD: 628.51 (20^a)

Aos meus pais Juan (in memoriam) e Felícia. A Dany, Diana e Ana. A eles pelo

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. José Carlos Gubulin, cuja orientação contribuiu a produzir mais do que este trabalho; pela sua vital contribuição à minha formação profissional. Pelos seus conselhos, dicas e amizade.

Aos professores do Departamento de engenharia Química da UFSCar pelos seus esforços na minha especialização, pelas vezes que precisei da sua ajuda. À Secretaria de Pós-Graduação; aos técnicos Rômulo e Espanhol e ao professor Ernesto do LIEC; a todos os funcionários. A todas aquelas pessoas da UFSCar que contribuíram de alguma forma à minha formação e realização deste trabalho.

À minha esposa Ana Isa pela sua força incomparável, sua paciência e imprescindível ajuda, pelos seus conselhos; pela sua espera; pelo seu amor.

Aos meus colegas do Laboratório de Sistemas Particulados: a Guto, Alexandre, Junior, Andréia. Pela sua amizade e ajuda em todo momento.

Aos meus amigos de Cuba e de todo o Brasil; aos cubanos de São Carlos. Aos amigos e colegas de outros países que conheci aqui. A eles que me brindaram sua amizade para sempre. A Miche, César, Erick y Emma. A Laura y Caro.

À minha família pelo seu carinho e apoio.

Ao Conselho Nacional de Pesquisa do Brasil (CNPq), pela bolsa de estudos concedida e pelo apoio financeiro para a realização do trabalho.

A todos os professores integrantes da nossa Banca, pelo seu esforço e ajuda.

RESUMO

As zeólitas naturais constituem os trocadores iônicos inorgânicos mais importantes, as quais mostram elevada capacidade de troca iônica, seletividade e compatibilidade com o ambiente natural.

Os metais pesados são conhecidos pela sua toxicidade e seus depósitos constituem o maior problema quanto a despejos industriais.

Os objetivos básicos deste trabalho foram a interpretação do equilíbrio de adsorção e a avaliação da seletividade de um mineral de clinoptilolita purificado e homo-iônico por Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} e Na^+ aquosos à normalidade de 0,005 eq/L e temperatura de 303 K.

O estudo proposto foi feito obedecendo as seguintes etapas: (1) preparação e caracterização do material adsorvente; (2) preparação e análise de soluções eletrolíticas; (3) equilíbrio termodinâmico de clinoptilolita homo-iônica com soluções contendo os dois cátions competitivos; (4) análises, no equilíbrio, das soluções mediante EAA; (5) construção dos pontos experimentais e análise das isotermas; (6) testes de reversibilidade termodinâmica; (7) uso de modelos empíricos para a fase zeólita, admitida como uma pseudo-solução, e modelos de interação iônica para a solução eletrolítica; (8) análise da constante de equilíbrio e da energia livre de Gibbs das reações de troca binárias e interpretação fenomenológica dos parâmetros termodinâmicos.

Os resultados obtidos mostraram que os modelos adotados para a fase zeólita, considerada como uma mistura, junto com o modelo de Pitzer para os coeficientes de atividade na solução eletrolítica descrevem com sucesso o equilíbrio de troca binária dos sistemas estudados. A constante de equilíbrio calculada e a correspondente energia livre de Gibbs, para cada reação de troca binária à normalidade e temperatura estudadas, resultaram numa seqüência de seletividade dada por: $Pb^{2+} > Na^+ \square Cu^{2+} > Zn^{2+}$. Paralelamente, os parâmetros estimados através do uso das equações de Margules, Van Laar e Wilson para os cátions na mistura binária resultaram em valores úteis na quantificação das interações cátion – estrutura. Desta forma, a avaliação destes parâmetros constituiu uma alternativa na interpretação da seletividade do adsorvente pelos diferentes cátions de troca a partir do efeito do raio e da carga dos cátions.

Os parâmetros ternários obtidos através da aplicação de modelos clássicos de estrutura multicomponente resultaram não satisfatórios na interpretação fenomenológica da mistura de mais de dois componentes. Este resultado confirma o encontrado em estudos sobre a estrutura cristalina das zeólitas tipo heulandita: estes aluminossilicatos geralmente contêm grupos de sítios cristalográficos distinguíveis e, por outro lado, que os coeficientes de atividade dos íons em cada tipo de sítios é uma função fortemente dependente da composição e população destes. Desta forma, a inclusão de um terceiro componente torna extremamente complicada a predição e interpretação dos coeficientes de atividade fenomenológicos na “mistura sólida” multicomponente. Neste sentido e, a partir dos resultados deste estudo, acredita-se que a interpretação da não idealidade da mistura sólida multicomponente deve ser feita através do uso de modelos que considerem a heterogeneidade energética dos diferentes grupos de sítios dentro da zeólita, acoplado a considerações da termodinâmica estatística que têm em conta a população e composição em cada grupo de sítios, além da densidade de carga da rede cristalina do adsorvente.

Palavras chave: troca iônica, metais pesados; clinoptilolita, modelos termodinâmicos, caracterização.

ABSTRACT

Natural zeolites are the most important inorganic cationic exchangers exhibiting high ion exchange capacity, selectivity and environment compatibility.

Heavy metals are well known for toxicity and their disposal is a significant industrial waste problem.

The goal of this work was directed to evaluate the selectivity of a purified homo-ionic clinoptilolite mineral for aqueous Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} and Na^+ ions at 0,005 eq/L and 303 K, interpreted through the application of empirical thermodynamic models to the zeolite phase (Margules, Van Laar, Wilson) coupled with a well established ion-interaction approach for the electrolyte solution (Pitzer).

The present study considered the following stages: (1) adsorbent material: preparation and characterization; (2) aqueous solutions: nitrates of sodium, lead, zinc and copper; (3) equilibration of weighed amounts of homo-ionic clinoptilolite with a series of solutions containing the two competing cations; (4) analysis for aqueous cations by AAE; (5) construction of the equilibrium points; isotherm analysis; (6) test for thermodynamic reversibility; (7) empirical models for the zeolite phase (admitted as a solid solution) jointed to the ion-interaction model chosen for the aqueous solution; (8) equilibrium constant and Gibbs free energy for the ion-exchange reactions; phenomenological interpretation of the thermodynamic parameters obtained by means of the application of empirical models to the zeolite phase. The above procedure was, in the same way, followed for the ternary systems.

The results obtained in this work shown that the empirical models adopted for the solid phase coupled to Pitzer's model for the activity coefficients in the electrolyte solution describe successfully the binary ion-exchange equilibria. The calculated equilibrium constant and the corresponding Gibbs free energy for each binary-exchange reaction resulted in a selectivity sequence, at the normality and temperature of this study, easily deduced as: $Pb^{2+} > Na^+ \square Cu^{2+} > Zn^{2+}$. Besides, the parameters estimated applying the Margules', Van Laar's and Wilson's equations for cations in the solid binary mixture resulted in useful values quantifying adequately the cation – zeolite framework interactions, thus, an alternative way to interpret the adsorbent selectivity from the charge and cationic radius effect.

The ternary parameters obtained applying multi-component empirical models do not explain properly the non-ideality of ions in a solid mixture containing more than two components. This is in accordance with the results encountered in a number of publications on crystal structure of heulandite-group zeolites: these aluminosilicates are found to contain crystallographically distinct set of sites throughout the exchanger framework and that normally each set of sites is partially populated by the exchanging ions. As a consequence, activity coefficients for a multi-component exchange reaction cannot be predicted from appropriate binary data for a heterogeneous exchanger, since the phenomenological binary coefficients are complicated functions of each site set, population and composition, and both these properties will change on introducing other species of ion in the exchanger. In this sense, and from what were obtained here, is believed that multi-component solid phase non-ideality must, at least, be interpreted through the application of statistical thermodynamic models considering the energetic heterogeneity of a number of site set and the charge density of the specific zeolite framework.

Keywords: Ion exchange, heavy metals, clinoptilolite, thermodynamic models, characterization.

ÍNDICE DE ASSUNTOS

RESUMO.....	i
ABSTRACT.....	ii
ÍNDICE DE ASSUNTOS.....	iii
ÍNDICE DE TABELAS.....	vii
ÍNDICE DE FIGURAS.....	ix
ÍNDICE DE DIAGRAMAS E ESQUEMAS.....	x
NOMENCLATURA.....	xi
CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Importância do estudo e desenvolvimento de materiais adsorventes de metais tóxicos. Impacto ambiental. Avanços e projeções.....	2
1.2 Toxicidade dos metais pesados.....	4
1.3. Objetivos do trabalho.....	4
CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	6
2.1 Zeólitas: Estrutura e propriedades físico-químicas.....	6
2.1.1 <i>Estrutura.....</i>	6
2.1.2 <i>O mineral de clinoptilolita. Classificação, propriedades e estrutura.....</i>	8
2.1.3 <i>Monocristais de zeólitas do grupo da Heulandita:.....</i>	12
2.2 Principais elementos da termodinâmica das soluções.....	14
2.2.1 <i>A relação de Gibbs-Duhem.....</i>	17
2.3 Misturas líquidas não eletrolíticas.....	18
2.3.1 <i>Misturas líquidas binárias.....</i>	18
2.3.2 <i>Misturas líquidas multicomponentes.....</i>	23
1. <i>A Equação de Wilson.....</i>	23
2. <i>A Equação de Chien-Null.....</i>	24
2.4 Misturas líquidas eletrolíticas.....	26
2.4.1 <i>Formulações específicas.....</i>	27
2.4.2 <i>Aspectos da Teoria de Debye-Hückel.....</i>	28
2.4.3 <i>Modelo da interação iônica de Pitzer.....</i>	31
2.5 Modelos empíricos para os coeficientes de atividade dos íons na fase sólida.....	39
2.5.1 <i>Modelos para pseudomisturas.....</i>	39

2.5.2	<i>Misturas binárias</i>	40
1.	Correlações do tipo equação de Margules.....	40
2.	Correlação do tipo equação de Van Laar.....	40
3.	Correlação do tipo equação de Wilson.....	41
4.	Formulações baseadas em considerações da termodinâmica estatística.....	41
2.5.3	<i>Correlações para a fase sólida multicomponente</i>	41
1.	A equação de Wilson.....	41
2.	Outros modelos.....	41
2.6	O equilíbrio de troca iônica	42
2.6.1	<i>Representações para a reação de troca iônica</i>	
2.6.2	<i>Condição de equilíbrio</i>	43
2.6.3	<i>A isoterma de troca iônica binária</i>	44
2.7	Sistemas de troca iônica ternária	46
2.7.1	<i>A reação de equilíbrio de troca ternária</i>	46
2.7.2	<i>Isotermas de troca iônica ternária</i>	47
2.8	Soluções de sistemas multicomponentes via equilíbrio de reação	48
2.8.1	<i>Solução via equilíbrio de reação binária</i>	48
2.8.2	Solução mediante o modelo heterogêneo da ação de massas (HMAM)	48
2.9	Solução de sistemas multicomponentes via equilíbrio de fases	49
2.10	Ajuste de modelos aos dados experimentais	50
	CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS	52
3.1	Materiais	52
3.1.1	<i>A clinoptilolita</i>	52
3.1.2	<i>A clinoptilolita homo-iônica</i>	53
3.1.3	<i>Reagentes</i>	53
3.2	Equipamentos	54
3.3	Soluções eletrolíticas	54
3.4	Métodos	54
3.4.1	<i>Análise das amostras sólidas</i>	55
1.	Análise química.....	55
2.	Difração de raios X.....	55
3.	Análise termogravimétrica.....	56
4.	Espectroscopia no infravermelho.....	56
3.4.2	<i>Capacidade de troca da Na-clinoptilolita</i>	56

3.4.3	<i>Determinação do tempo mínimo para o equilíbrio</i>	57
3.4.4	<i>Experimentos de troca iônica binária. Planejamento experimental</i>	57
3.4.5	<i>Testes de reversibilidade</i>	59
3.4.6	<i>Experimentos de troca iônica ternária e quaternária</i>	59
3.5	Variáveis para o tratamento dos dados binários	60
3.5.1	<i>Aspectos no avanço das técnicas experimentais</i>	61
3.6	Equações de trabalho	61
3.6.1	<i>Coefficientes de atividade dos íons na solução multicomponente</i>	61
3.6.2	<i>Coefficientes de atividade dos cátions numa mistura sólida binária</i>	62
1.	Modelo de Margules.....	62
2.	Modelo de Van Laar.....	62
3.	A equação de Wilson.....	62
3.7	Ajuste da isoterma binária	62
3.8	Incerteza absoluta nos dados das isotermas	63
3.9	Desvio e erro padrões	65
3.10	Procedimento para o processamento dos dados experimentais	65
CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO		67
4.1	Caracterização físico-química do adsorvente	67
4.1.1	<i>Análise química</i>	67
4.1.2	<i>Análise térmica</i>	70
4.1.3	<i>Análise por difração de raios X (DRX)</i>	71
4.1.4	<i>Espectrofotometria no infravermelho</i>	72
4.2	Troca iônica binária	74
4.2.1	<i>Isotermas: pontos experimentais e seletividade</i>	74
4.2.2	<i>Modelos: parâmetros binários e seletividade</i>	87
4.2.3	<i>Constante de equilíbrio e energia livre de Gibbs padrão de reação</i>	92
4.2.4	<i>As funções γ e g^E</i>	95
4.2.5	<i>Avaliação dos modelos: f_{mod} vs. f_{obs}</i>	104
4.2.6	<i>Comparação com o modelo dielétrico</i>	104
4.3	Reversibilidade e incertezas experimentais	106
4.4	Sistemas ternários	107
4.4.1	<i>Pontos experimentais: seletividade</i>	108
4.4.2	<i>Modelos para sistemas multicomponentes</i>	113

CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES.....	116
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	122
APÊNDICE A.....	127
APÊNDICE B.....	130
APÊNDICE C.....	150

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1. Composição química e propriedades físicas de algumas zeólitas.....	7
Tabela 2.2. Sistema de canais e parâmetros cristalinos.....	7
Tabela 2.3. Propriedades físicas do mineral de clinoptilolita.....	8
Tabela 2.4. Informação geral sobre o mineral de clinoptilolita.....	9
Tabela 2.5. Raios cristalográficos, eletronegatividade e $\Delta G_{s,M^{z+}}^0$ de alguns cátions.....	11
Tabela 4.1. Resultados da análise química das amostras sólidas.....	67
Tabela 4.2. Fórmulas químicas experimentais das amostras sólidas.....	69
Tabela 4.3. Capacidade de troca e relação molar Si/Al das amostras de clinoptilolita.....	69
Tabela 4.4. Parâmetros calculados para sistemas binários através dos modelos.....	88
Tabela 4.5. Parâmetros dos sistemas binários (equação de Chien-Null).....	89
Tabela 4.6. Comparação dos parâmetros usando dados experimentais da literatura.....	89
Tabela 4.7. Relação entre os parâmetros obtidos pelos modelos de Margules e Van Laar.....	90
Tabela 4.8. Coeficientes de atividade dos cátions a diluição infinita.....	91
Tabela 4.9. Diferença entre energias de interação de pares de cátions.....	92
Tabela 4.10. Energias de troca calculadas mediante o modelo dielétrico.....	105
Tabela A-1. Índices e Difração de raios X da clinoptilolita (<i>HEU</i>).....	127
Tabela B-1. Dados experimentais do sistema de troca <i>clinoptilolita-NaNO₃/Cu(NO₃)₂</i>	130
Tabela B-2. Dados experimentais do sistema de troca <i>clinoptilolita-NaNO₃/Zn(NO₃)₂</i>	131
Tabela B-3. Dados experimentais do sistema de troca <i>clinoptilolita-NaNO₃/Pb(NO₃)₂</i>	132
Tabela B-4. Dados experimentais do sistema de troca <i>clinoptilolita-Zn(NO₃)₂/Cu(NO₃)₂</i>	133
Tabela B-5. Dados experimentais do sistema de troca <i>clinoptilolita-Cu(NO₃)₂/Pb(NO₃)₂</i>	134
Tabela B-6. Dados experimentais do sistema de troca <i>clinoptilolita-Zn(NO₃)₂/Pb(NO₃)₂</i>	135
Tabela B-7. Incertezas globais e erros nas medidas experimentais.....	136
Tabela B-8. Sistema de troca <i>clinoptilolita-NaNO₃/Cu(NO₃)₂</i> . TN: 0,006 eq/L.....	137
Tabela B-9. Experimentos inversos para a troca iônica binária da Tabela B-8.....	138
Tabela B-10. Parâmetros de interação do modelo de Pitzer.....	138
Tabela B-11. Dados experimentais do sistema <i>clinoptilolita-NaNO₃/Pb(NO₃)₂/Cu(NO₃)₂</i> (experimento 1).....	139
Tabela B-12. Dados experimentais do sistema <i>clinoptilolita-NaNO₃/Pb(NO₃)₂/Cu(NO₃)₂</i> (experimento 2).....	140

Tabela B-13.	Dados experimentais do sistema <i>clinoptilolita-NaNO₃/Pb(NO₃)₂/Cu(NO₃)₂</i> (experimento 3).....	141
Tabela B-14.	Dados experimentais do sistema <i>clinoptilolita-NaNO₃/Zn(NO₃)₂/Cu(NO₃)₂</i> (experimento 2).....	142
Tabela B-15.	Dados experimentais do sistema <i>clinoptilolita-NaNO₃/Zn(NO₃)₂/Cu(NO₃)₂</i> (experimento 1).....	143
Tabela B-16.	Dados experimentais do sistema <i>clinoptilolita-NaNO₃/Zn(NO₃)₂/Cu(NO₃)₂</i> (experimento DII_T02).....	144
Tabela B-17.	Dados experimentais do sistema <i>clinoptilolita-NaNO₃/Zn(NO₃)₂/Pb(NO₃)₂</i> (experimento 1).....	145
Tabela B-18.	Dados experimentais do sistema <i>clinoptilolita-NaNO₃/Zn(NO₃)₂/Pb(NO₃)₂</i> (experimento 2).....	146
Tabela B-19.	Dados experimentais do sistema <i>clinoptilolita-NaNO₃/Zn(NO₃)₂/Pb(NO₃)₂</i> (experimento 3).....	147
Tabela B-20.	Dados experimentais do sistema <i>clinoptilolita- Cu(NO₃)₂/Zn(NO₃)₂/Pb(NO₃)₂</i>	148
Tabela B-21.	Dados experimentais do sistema <i>clinoptilolita- NaNO₃/Cu(NO₃)₂/Zn(NO₃)₂/Pb(NO₃)₂</i>	149
Tabela C-1.	Equações polinomiais para $\ln K_V$ vs. $x_{M_1}^{(S)}$	151

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1. Estrutura e anéis da clinoptilolita.....	9
Figura 2.2. Imagem eletrônica de cristais de clinoptilolita.....	10
Figura 2.3. Modelo tetraédrico da heulandita homo-iônica.....	12
Figura 2.4. Diferentes formas trocadas da clinoptilolita.....	13
Figura 2.5. Isotermas. Trocador: (a) não seletivo; (b) seletivo; (c) seletividade reversa.....	45
Figura 2.6. Isotermas. Trocador: (d) não seletivo; (e) seletivo. (f): laço de histerese.....	46
Figura 2.7. Diagrama ternário. Superimposição de segmentos distorcidos.....	47
Figura 4.1. Análise térmica de amostras de clinoptilolita.....	70
Figura 4.2. Difratoformas da <i>Na-clinoptilolita</i> e a clinoptilolita calcinada.....	71
Figura 4.3. Diagramas FT-IR das amostras <i>Na-clinoptilolita</i> e <i>NaCC</i>	74
Figura 4.4. Isotermas para o sistema de troca iônica $Na^+ - Cu^{2+}$	78
Figura 4.5. Isotermas para o sistema de troca iônica $Na^+ - Zn^{2+}$	79
Figura 4.6. Isotermas para o sistema de troca iônica $Na^+ - Pb^{2+}$	80
Figura 4.7. Isotermas para o sistema de troca iônica $Zn^{2+} - Cu^{2+}$	81
Figura 4.8. Isotermas de troca iônica para o sistema $Cu^{2+} - Pb^{2+}$	82
Figura 4.9. Isotermas para o sistema de troca iônica $Zn^{2+} - Pb^{2+}$	83
Figura 4.10. Constante de equilíbrio e energia livre de reação funções da relação entre as energias de hidratação e os raios cristalográficos dos cátions.....	94
Figura 4.11. Sistema $Na^+ - Cu^{2+}$. Modelos e funções g^E / RT contra $x_i^{(S)}$	97
Figura 4.12. Sistema $Na^+ - Zn^{2+}$. Modelos e funções g^E / RT contra $x_i^{(S)}$	98
Figura 4.13. Sistema $Na^+ - Pb^{2+}$. Modelos e funções g^E / RT contra $x_i^{(S)}$	99
Figura 4.14. Sistema $Zn^{2+} - Cu^{2+}$. Modelos e funções g^E / RT contra $x_i^{(S)}$	100
Figura 4.15. Sistema $Cu^{2+} - Pb^{2+}$. Modelos e funções g^E / RT contra $x_i^{(S)}$	101
Figura 4.16. Sistema $Zn^{2+} - Pb^{2+}$. Modelos e funções g^E / RT contra $x_i^{(S)}$	102
Figura 4.17. Sistema $Na^+ - Cu^{2+}$: Isotermas; $\ln \tilde{K}$. Incertezas.....	106
Figura 4.18. Diagramas da troca iônica ternária $Pb^{2+} - Cu^{2+} - Na^+$	110
Figura 4.19. Diagramas da troca iônica ternária $Pb^{2+} - Zn^{2+} - Na^+$	111
Figura 4.20. Diagramas da troca iônica ternária $Zn^{2+} - Cu^{2+} - Na^+$	112
Figura C-1. Ajuste das funções $\ln K_\nu$ mediante polinômios.....	150

ÍNDICE DE DIAGRAMAS E ESQUEMAS

Diagrama 1.1. Diagrama de fluxo simplificado do tratamento de águas de descarte.....	3
Diagrama 3.1. Obtenção, processamento e ajuste dos dados experimentais aos modelos para a fase sólida.....	66
Esquema A. Calcinação de uma zeólita.....	68
Esquema B. Desaluminização de uma zeólita.....	68

NOMENCLATURA

- a_n : parâmetro numa expressão polinomial ($n = 0, 1, 2, \dots$); idem A_n, B_n .
- a_i : atividade da espécie i na solução.
- A_{ij} : parâmetro de interação entre os componentes i e j numa mistura binária; i (ou j) = A, B; 1, 2, etc, no modelo de Margules; A'_{ij} , no modelo de Van Laar.
- A^E : energia livre excesso de Helmholtz.
- A_ϕ : parâmetro de Debye-Hückel.
- B_{MX} : função dependente dos parâmetros de interação binária $\beta_{MX}^{(0)}$ e $\beta_{MX}^{(1)}$ específicos do sal MX puro.
- B_{MX}^ϕ : função dependente dos parâmetros de interação binária de curta distância ($\lambda_{MM}, \lambda_{XX}$ e λ_{MX}) e da força iônica ($B^\phi(I)$) do sal MX puro.
- B_{MX}^γ : função dependente dos parâmetros de interação binários de curta distância β_{MX} e da força iônica da solução.
- C_{ijk} : parâmetro interação ternária soluto-soluto (ijk) na presença do solvente
- C_{MX} : função transformada de C_{MX}^ϕ .
- C_{MX}^ϕ : função em termos de parâmetros de interação ternária de curta distância (μ_{MMX}, μ_{MXX}).
- D_{ji} : parâmetros de interação binária ij ; idem R_{ji}, V_{ji}, S_{ji} .
- $E_i^{(\alpha)}$: fração equivalente do íon i na solução.
- $f(I)$: lei limite de Debye-Hückel função da força iônica.
- f^γ : função da força iônica contendo o parâmetro de Debye-Hückel.
- f^ϕ : forma estendida do termo de Debye-Hückel.
- $\hat{f}_i^{(\alpha)}$: fugacidade da espécie i na fase α .
- $\hat{f}_i^{\text{id}(\alpha)}$: fugacidade da espécie i ideal na fase α .
- F : quantidade que inclui o termo de Debye-Hückel e termos de interação.
- g^E : energia livre de Gibbs excesso por partícula.
- g_{ij}^E : energia livre de Gibbs excesso da interação ij na mistura multicomponente.

$\bar{g}_i^{(\alpha)}$:	energia livre de Gibbs parcial molar da espécie i na fase α .
$\bar{g}_i^{\text{id}(\alpha)}$:	energia livre de Gibbs parcial molar da espécie i ideal na fase α .
G :	energia livre de Gibbs total do sistema.
$G^{(\alpha)}$:	função energia livre de Gibbs total para a fase α .
$G^{E(\alpha)}$:	função energia livre de Gibbs excesso na fase α .
\bar{G}_i^E :	função energia livre de Gibbs parcial molar excesso da espécie i na mistura.
G^E :	função energia livre de Gibbs excesso para um eletrólito puro em solução.
\mathcal{G} :	função da energia livre de Gibbs excesso, da composição e da temperatura.
G_{ij} :	parâmetro de interação entre os íons i e j no modelo de Wilson.
K :	constante termodinâmica de equilíbrio para a reação de troca (K_a , usada quando K é representada em termos das atividades).
i_jK :	constante de equilíbrio para a reação de troca binária entre os íons i e j .
\tilde{K} :	coeficiente de seletividade corrigido para a não idealidade da solução; K_V , coeficiente de Vanselow; K_G ou ${}^* \tilde{K}$, coeficiente de Gaines e Thomas.
\tilde{K}_j^i :	coeficiente de seletividade corrigido para a reação de troca binária ij .
${}^* \tilde{K}_j^i$:	coeficiente de seletividade corrigido para a solução na convenção fração equivalente (Gaines e Thomas).
$\bar{m}_i^{(\alpha)}$:	grandeza parcial molar genérica da espécie i na fase α .
m_i :	concentração molal da espécie i na solução eletrolítica.
M :	grandeza extensiva genérica da mistura.
M_i :	concentração molar do componente i na solução eletrolítica.
$n_i^{(\alpha)}$:	número de moles do componente i na fase α .
N :	número total de componentes de um sistema.
ν_M :	número de íons positivos no eletrólito MX ; ν_X , íons negativos.
$\bar{v}_i^{(\alpha)}$:	volume parcial molar da espécie i na fase α .
$V^{(\alpha)}$:	volume total da fase α .
x_i :	fração molar do componente i na mistura líquida.
$x_i^{(\alpha)}$:	fração molar da espécie i na fase α .

z_i : número de cargas eletrônicas sobre o íon i (idem z_M, z_X).

Símbolos gregos

α_n : parâmetro de ajuste numa expressão polinomial.

α : parâmetro universal na função $B_{MX}^\phi(\alpha_1, \alpha_2)$.

β_n : parâmetro de ajuste numa expressão polinomial.

$\beta_{MX}^{(0)}$: parâmetro de interação binária de curta distância do sal MX (idem $\beta_{MX}^{(1)}, \beta_{MX}^{(2)}$).

$\Delta_{mix} G$: energia de Gibbs total para a mistura líquida.

ϵ : permissividade dielétrica da água.

ϕ : coeficiente osmótico da solução eletrolítica.

$\hat{\phi}_i^{(\alpha)}$: coeficiente de fugacidade do componente i em solução na fase α .

$\gamma_i^{(\alpha)}$: coeficiente de atividade da espécie i na fase α (convenção fração molar).

$^* \gamma_i^{(\alpha)}$: coeficiente de atividade da espécie i na fase α (convenção fração equivalente).

$\gamma_i^{\infty(\alpha)}$: coeficiente de atividade do componente i infinitamente diluído na fase α .

γ_{\pm} : coeficiente de atividade iônico médio do sal $M^{z+} X^{z-}$.

κ : espessura recíproca (termo em lei limite de Debye-Hückel).

$\lambda_{ij}(I)$: quantidade para a interação ij de curta distância na presença do solvente (segundo coeficiente do virial dependente de I ; i e j , cátions ou ânions)

$\mu_i^{(\alpha)}$: potencial químico da espécie i na fase α (usado também como μ_i, μ_i' , etc.)

$\mu_i^{\text{id}(\alpha)}$: potencial químico da espécie i ideal na fase α

μ_{ijk} : quantidade para a tripla interação ijk de curta distância na presença do solvente (terceiro coeficiente do virial independente de I)

Ω : número de moles de solvente contido num quilograma de água.

Φ_{Mc} : parâmetro surgido da interação entre dois íons do mesmo sinal (parâmetro de mistura; idem $\Phi_{cc'}, \Phi_{aa'}$).

Ψ_{Mca} : parâmetro surgido da interação entre três íons (parâmetro de mistura; idem $\Psi_{cc'a}, \Psi_{caa'}$).

Constantes

- e : carga do elétron ($= 1,6022 \times 10^{-19} C$)
- k_B : constante de Boltzmann ($1,3807 \times 10^{-23} JK^{-1}$)
- N_{Av} : constante de Avogadro ($= 6,0221 \times 10^{23} mol^{-1}$)
- R : constante universal dos gases ($= 8,3145 JK^{-1}mol^{-1}$)
- ϵ_0 : permissividade do vácuo ($= 8,8542 \times 10^{-12} Fm^{-1}$)

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

As zeólitas são reconhecidas como uns dos mais importantes silicatos autogênicos existentes em rochas piroclásticas e vulcanoclásticas alteradas. Estas estão basicamente formadas pela reação de “águas de poro” com vidro vulcânico e também por meio da alteração de feldspatos pré-existentes, feldespatoídes, argilas pouco cristalinas e sílica biogênica [1].

Devido a suas características de sistemas de poros tridimensionais e pela grande abertura destes poros, as zeólitas permitem de forma relativamente fácil a troca de certos cátions entre soluções aquosas e sítios de troca intracristalinos.

O aspecto peculiar das zeólitas como trocadores catiônicos convertem estes minerais em sistemas potencialmente muito interessantes do ponto de vista tecnológico, especialmente na proteção ambiental [2].

Dois fatos fundamentais atraíram a atenção da comunidade científica pelas zeólitas naturais como um material propício para propósitos ambientais:

1. A existência de uma seqüência de seletividade catiônica que pode ser muito útil na remoção seletiva de poluentes na presença de cátions interferentes em fase aquosa [3].
2. Sua disponibilidade como enormes depósitos em todo o mundo o que torna seu custo muito baixo [4].

Os sistemas de troca iônica mais simples contêm duas fases independentes. Uma constituída pela solução e a outra pelo trocador de íons. A união entre estas fases coincide com a fronteira geométrica. Neste caso cada fase contém três componentes. Na solução são dois eletrólitos e um solvente e no trocador sólido, suas formas iônicas e o solvente. Desta forma, os sistemas de troca mais simples são bi-iônicos com três componentes. Em geral, os sistemas de troca podem ser especificados como n -iônicos, m -componentes ($m > n$) [5].

Os princípios básicos que sublinham a predição do equilíbrio de troca iônica a uma temperatura constante sobre um intervalo de composições e concentrações da solução aquosa foram estudados por vários autores [6]. Estes suportam o estudo sobre o fato de que a razão dos coeficientes de atividade dos componentes que participam na troca dentro do trocador sólido pode mudar muito (para uma dada composição nesta fase) na medida que a concentração total da solução externa é alterada. A constância desta razão depende da consideração ou não do termo da atividade da água [6] e por outro lado, da ausência de um

grau significativo de embevecimento de sais da solução aquosa no interior da fase sólida [7]. Se estas condições são satisfeitas, então, para composições na solução dada (por exemplo, frações molares dos cátions), os coeficientes de seletividade corrigidos apropriados devem ser constantes com as variações na concentração total da solução aquosa. As variações na seletividade da fase sólida por cátions em solução dependem então só do comportamento não ideal da fase solução [8]. Os princípios básicos na predição do comportamento de sistemas binários, os processos de iteração requeridos, assim como exemplos de tais predições aparecem também descritos por outros autores [9].

1.1 Importância do estudo e desenvolvimento de materiais adsorventes de metais tóxicos. Impacto ambiental. Avanços e projeções

Devido a sua capacidade de troca iônica, as zeólitas naturais constituem materiais de grande demanda mundial na imobilização e recuperação de resíduos industriais poluentes (em solução) que representam uma séria ameaça à saúde humana por sua mobilidade em sistemas aquosos ambientais [10]. Em geral, as zeólitas são usadas onde considerações econômicas ou com fluxo térmico e/ou de radiação exclui o uso de resinas. Conseqüentemente, as zeólitas acham aplicação como amolecedores de água usados na preparação de fórmulas detergentes [11], onde o baixo custo da zeólita A faz dela uma opção atrativa, assim como na remoção e armazenamento de isótopos radiativos [12], onde a considerável resistência de algumas zeólitas à radiação e temperatura faz destas uma opção óbvia. Como exemplo destes usos temos a remoção de amônia de águas residuais municipais [13] e a imobilização de descartes líquidos de ^{90}Sr e $^{135,137}\text{Cs}$ gerados no reprocessamento de combustíveis nucleares [14].

O uso de zeólitas naturais, em particular clinoptilolita, para remoção de amônia de resíduos aquosos municipais é de um interesse crescente. Uma aplicação da clinoptilolita é o tratamento de descargas de esgoto. Num projeto de demonstração conduzido pela “United States Environmental Protection Agency” em Syracuse, Nova York, a clinoptilolita foi usada tanto como trocador como meio de filtração secundário. Foi obtida uma redução dos níveis de amônia abaixo de 0,02 mg/L, assim como uma redução significativa de organismos demandantes de oxigênio, bactérias e outros poluentes orgânicos retidos no sistema filtração-troca [15]. O diagramam 1 mostra o diagrama de fluxo simplificado do tratamento de águas de descarte de uma usina de fundição e refinamento de cobre.

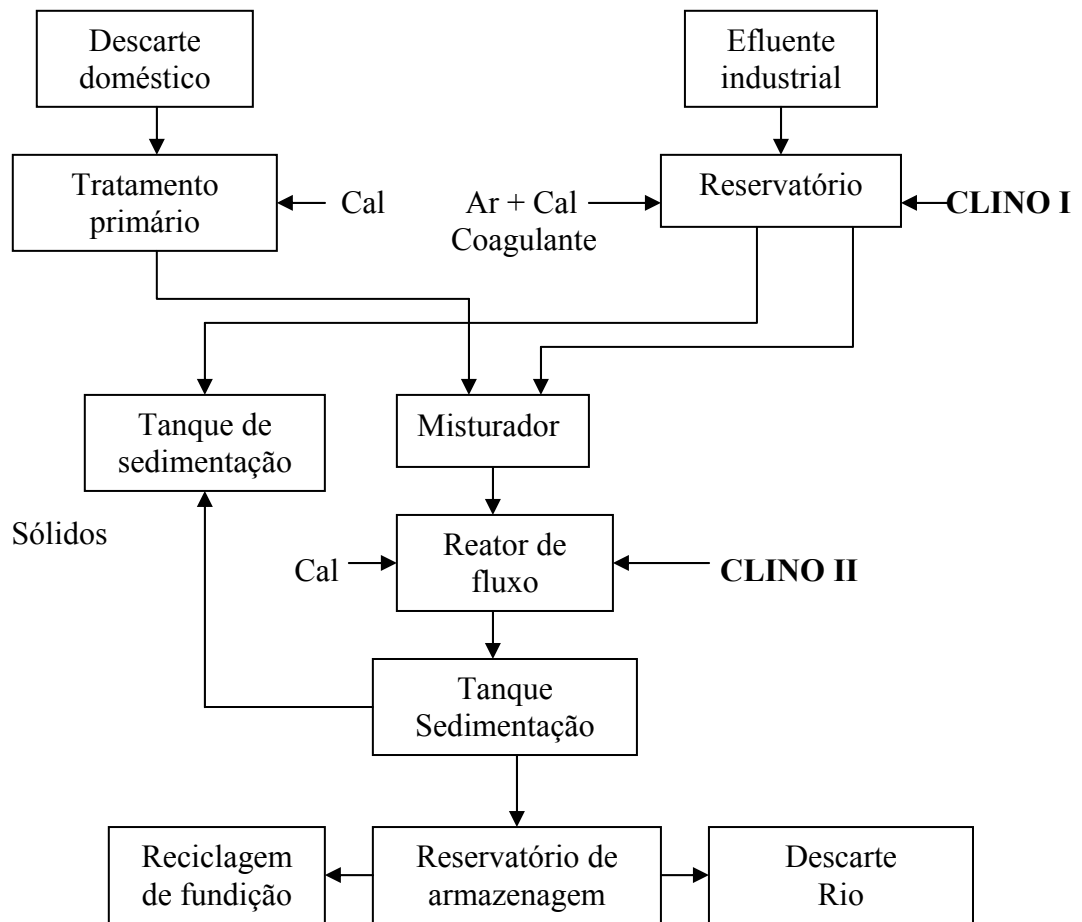


Diagrama 1. Diagrama de fluxo simplificado do tratamento de águas de descarte [11].

1.2 Toxicidade dos metais pesados

A integração de espécies aquosas de cádmio e chumbo às águas e aos solos, como resultado de serem descartados em quantidades consideráveis por diversas indústrias, constitui um perigo potencial para o ecossistema e para a saúde humana [16]. Os efeitos nos humanos da intoxicação com cádmio, por exemplo, são sérios e provocam em muitos casos a elevação da pressão sanguínea e problemas no rim e nos glóbulos vermelhos [17]. Na proteção dos solos, revestimentos com camadas de argilas estão sendo usados como barreira de contenção da migração destes metais tóxicos [18]. Diferentes tecnologias aparecem, também, descritas na literatura, para a remoção de cádmio e chumbo e, como exemplos destas, aparece reportada a precipitação química, a eletro-flutuação, a osmose reversa, a adsorção sobre carvão ativado e a troca iônica [19].

1.3 Objetivos do trabalho

O presente trabalho foi projetado para avaliar a seletividade de um mineral natural cristalino (clinoptilolita), como adsorvente, por metais de transição em solução aquosa a uma concentração da solução externa de 0,005 eq/L e 303 K, através de reações de troca iônica binárias e ternária, no equilíbrio. Este estudo compreendeu a construção das isotermas de troca binárias e ternárias e a aplicação de modelos de interação iônica para a fase aquosa e modelos da termodinâmica das soluções para a mistura sólida binária e multicomponente. Assim, a interpretação fenomenológica dos parâmetros de interação binários obtidos através da aplicação de modelos para a fase sólida e a relação entre as grandezas termodinâmicas e parâmetros de interação calculados com propriedades intrínsecas dos cátions de troca constituíram os caminhos para a quantificação da seletividade desta zeólita pelos diferentes íons. Junto com isto, o estudo da variação dos coeficientes de atividade dos cátions e da energia livre de Gibbs excesso de mistura (sólida) binária com a composição nesta fase conformou um argumento sólido na interpretação da diferente seletividade de um adsorvente dado por um ou outro cátion, ambos presentes em uma solução aquosa.

A comparação dos resultados obtidos a partir das diferentes alternativas de interpretação aplicadas aos diferentes sistemas de troca em estudo, resultou na escolha de formulações que *são* ou *não* adequadas no sentido da descrição (ajuste) e/ou predição do comportamento da troca binária e multicomponente para as condições fixadas neste estudo.

A descrição do comportamento dos sistemas de troca multicomponente foi feita, numa primeira tentativa, a partir da informação quantitativa (parâmetros e constantes) obtida ou gerada pelos seus sistemas binários constituintes, quando aplicados diferentes modelos para a fase adsorvente. Uma maneira alternativa de interpretar os dados de composição das fases resultantes dos sistemas binários foi a partir da “adaptação” dos parâmetros ternários aos dados binários mediante a aplicação de um mesmo modelo multicomponente para a fase sólida.

Visando os objetivos centrais, o estudo foi desenvolvido nas seguintes etapas:

1. Purificação e caracterização do material adsorvente: o mineral de clinoptilolita.
2. Escolha dos cátions do estudo e preparação e análise das soluções eletrolíticas iniciais.
3. Planejamento experimental dos equilíbrios de troca para cada sistema binário.
4. Construção e análise das isotermas das reações de troca iônica dos sistemas binários, juntamente com a interpretação dos parâmetros de ajuste obtidos mediante a aplicação de diferentes modelos. Comparação dos resultados quantitativos em termos das propriedades termodinâmicas descritas, assim como dos parâmetros de ajuste fenomenológicos para as diferentes reações binárias.
5. Uso dos parâmetros de cada sistema binário independente como primeira aproximação na interpretação do comportamento das composições dos sistemas ternários na fase sólida mediante o uso de modelos adequados.
6. Aplicação de modelos multicomponentes que permitem a inclusão de termos com parâmetros binários e termos com parâmetros multicomponentes. Interpretação físico-química dos parâmetros de interação multicomponente.
7. Estabelecimento de uma série de seletividade de acordo com os resultados obtidos para os sistemas de troca binários individuais e a partir dos parâmetros obtidos para a troca multicomponente.
8. Discussão dos modelos e formulações multicomponentes usadas na descrição destes sistemas, assim como as suas perspectivas.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo serão abordados tópicos relacionados com as estruturas e propriedades das zeólitas e, em específico, sobre a fase sólida deste estudo: a *clinoptilolita*. Por outro lado, serão tratados aspectos importantes relacionados com o estado da arte do equilíbrio de troca iônica entre uma *solução eletrolítica* e um adsorvente sólido do tipo *zeólita*.

2.1 Zeólitas: Estrutura e propriedades físico-químicas

2.1.1 Estrutura

Nesta seção não será feita uma descrição detalhada das estruturas das zeólitas (uma vez que aparece em obras muito referenciadas [20]), pretende-se apenas esboçar os fundamentos necessários para a compreensão dos aspectos físico-químicos em zeólitas.

A compreensão das propriedades das zeólitas, argilas e cristais porosos (adsorventes, trocadores iônicos, catalisadores, etc), necessita do conhecimento da estrutura cristalina destes materiais. Todas as suas propriedades estão intimamente relacionadas com a estrutura cristalina e morfologia.

As zeólitas são aluminossilicatos cristalinos cujas redes são formadas por tetraedros de AlO_4^- e SiO_4 , conectados de forma que cada átomo de oxigênio pertence a dois tetraedros e, de acordo com a regra de Lowstein [21], dois tetraedros de AlO_4^- não podem constituir vizinhos contíguos. Este fato implica que em uma zeólita a relação molar deve ser do tipo $(Si/Al) \geq 1$. A carga negativa da rede aniônica $Al-O-Si$ é compensada por cátions trocáveis ou contra-íons que ocupam sítios específicos nas cavidades e canais da zeólita [22].

A composição geral das zeólitas pode ser representada mediante a fórmula: $M_{m/z}(Al_mSi_nO_{2(m+n)}) \cdot qH_2O$. Nesta representação, $M_{m/z}$ são os cátions trocáveis; $(Al_mSi_nO_{2(m+n)})$ simboliza a armação aniônica e qH_2O é a água adsorvida. Nas tabelas 2.1 e 2.2 aparecem as composições químicas da cela unitária e propriedades físicas de algumas zeólitas importantes.

Existem diferentes classificações para as zeólitas. Assim, Breck [23] estabelece sete grupos de acordo com a unidade estrutural secundária (SBU) que conforma a rede cristalina. Por outro lado, Eberly [24] critica esta classificação e estabelece uma por grupos. Segundo esta classificação o Grupo da Heulandita (HEU) está constituído por: *Heulandita*, *Clinoptilolita*, *Brewsterita*, *Stilbita*, *Stellerita* e *Barrerita*.

Tabela 2.1. Composição química e propriedades físicas de algumas zeólitas.

Zeólita	Composição da Cella Unitária	Rede/Grupo espacial	Densidade (g/cm³)	Porosidade (cm³/cm³)
Analcima	$Na_{16}Al_{16}Si_{32}O_{96} \cdot 16H_2O$	Cúbica <i>Ia3d</i>	1,85	0,18
Chabazita	$(Ca, Na_2)_4Al_{12}Si_{24}O_{72} \cdot 40H_2O$	Trigonal	1,45	0,48
Faujzita	$(Ca, Na_2)_{4,5}Al_9Si_{27}O_{72} \cdot 27H_2O$	Cúbica <i>Fd3m</i>	1,27	0,50
Heulandita	$Ca_4Al_8Si_{28}O_{72} \cdot 24H_2O$	Monoclínica <i>C2/m</i>	1,69	0,35
Zeólita A	$Na_{12}Al_{12}Si_{12}O_{48} \cdot 27H_2O$	Cúbica <i>Fm3c</i>	1,27	0,47
MFI ZSM-5	$Na_nAl_nSi_{96-n}O_{192} \cdot 16H_2O$	Ortorrômbica <i>Pnma</i>	-	0,10
Mordenita	$Na_8Al_8Si_{40}O_{96} \cdot 24H_2O$	Ortorrômbica <i>Cmcm</i>	1,70	0,26

Tabela 2.2. Sistema de canais e parâmetros cristalinos. Entre parêntesis: quantidade de tetraedros que conformam os canais.

Zeólita	Sistema de Canais Abertura (Å)	Direção	Parâmetros de Rede (Å)
Analcima	2,6 (6)	(111)	$a = 13,7$
Chabacita	3,6×3,7 (8)	(010)	$a = 13,2$ $b = 15,1$
Faujacita	7,4 (12)	(111)	$a = 24,67$
Heulandita	4,0×5,5	(100)	$a = 17,73$
	4,7×7,2	(001)	$b = 17,92$
	(8) (10) (8)	(001)	$c = 7,43$
LTA Zeólita A	4,1	(100)	$a = 24,6$
Mordenita	6,7×7,0	(001)	$a = 18,13$
	2,9×5,7	(010)	$b = 20,49$
	(12) (8)		$c = 7,52$

2.1.2 O mineral de clinoptilolita. Classificação, propriedades e estrutura

As tabelas 2.3 e 2.4 apresentam algumas propriedades da clinoptilolita, sua ocorrência, e principais aplicações.

As estruturas da clinoptilolita e da heulandita mostram diferenças nas suas estabilidades térmicas. Submetida a aquecimento entre 200-450°C, a heulandita passa por duas fases de contração antes de tornar-se amorfa, enquanto que a clinoptilolita pode reter sua integridade estrutural até 700°C, aproximadamente. Contudo, ambas são estruturalmente iguais.

A heulandita e a clinoptilolita são constituídas por redes tridimensionais de canais abertos possuindo cátions que compensam a carga negativa da rede gerada por átomos trivalentes através de ligações com átomos de oxigênio. Os canais estão definidos por anéis tetraédricos de 8 e 10 membros paralelos ao eixo *a* (canal *C*) e *c* (canais *A* e *B*), como aparece ilustrado na Figura 2.1. A imagem eletrônica de cristais de clinoptilolita mostrada na Figura 2.2 permite constatar a forma monoclinica dos cristais deste mineral.

Tabela 2.3. Propriedades físicas do mineral de clinoptilolita.

Cor	Incolor, branco, rosa, amarelo, vermelho, verde e marrão claro.
Brilho	Vítreo a perolado.
Transparência	Cristais de transparentes a transluzidos.
Cristais Habituais	Forma de blocos monoclinicos.
Fratura	Desigual.
Dureza	3,5-4
Peso Específico	~2,2 (leve)
Outras	Adsorção de H ₂ O; estabilidade térmica.
Minerais Associados	Calcita, Aragonita, Tenardita, Hectorita, Quartzo, Apofilita, Opal, Argilas, Pirita, Halita, Mordenita, Heulandita, Chabacita, Analcima, Erionita, Ferrierita, Dachiardita, Filipsita, boratos.
Ocorrência Geográfica	Rocas de Arizona, montanhas Hoodoo e Yuca, Estados Unidos; Ortenberg, Alemanha; Styria, Áustria; Alpes Suíços; Bulgária; Canadá; Tasajeras, Cuba; Chinchwad, Grécia; Índia; Itália; Kuruma Pass, Japão; México; McQueens Valley e Moeraki, Nova Zelândia.

Tabela 2.4. Informação geral sobre o mineral de clinoptilolita.

Origem do Nome	Do grego <i>klino</i> : “oblíquo”, <i>ptylon</i> : “pena”; <i>lithos</i> : “pedra”.
Ocorrência	Rochas de vidro vulcânico silícico.
Classe/ Subclasse	Silicato/Tectosilicato
Grupo	Zeólitas
Família	Heulandita
Fórmula Química	$(Na,K,Ca)_{4,6}Al_6(Al,Si)_4Si_{26}O_{72} \cdot 24H_2O$
Composição	K, 2,01%; K ₂ O, 2,42%; Na, 2,36%; Na ₂ O, 3,18%; Ca, 0,88%; CaO, 1,23%; Al, 8,90%; Al ₂ O ₃ , 16,82%; Si, 27,79%; SiO ₂ , 59,45%; H, 1,77%; H ₂ O, 15,85%; O, 56,29%
Usos	Filtro químico, absorvente, purificador de água, catalisador, etc

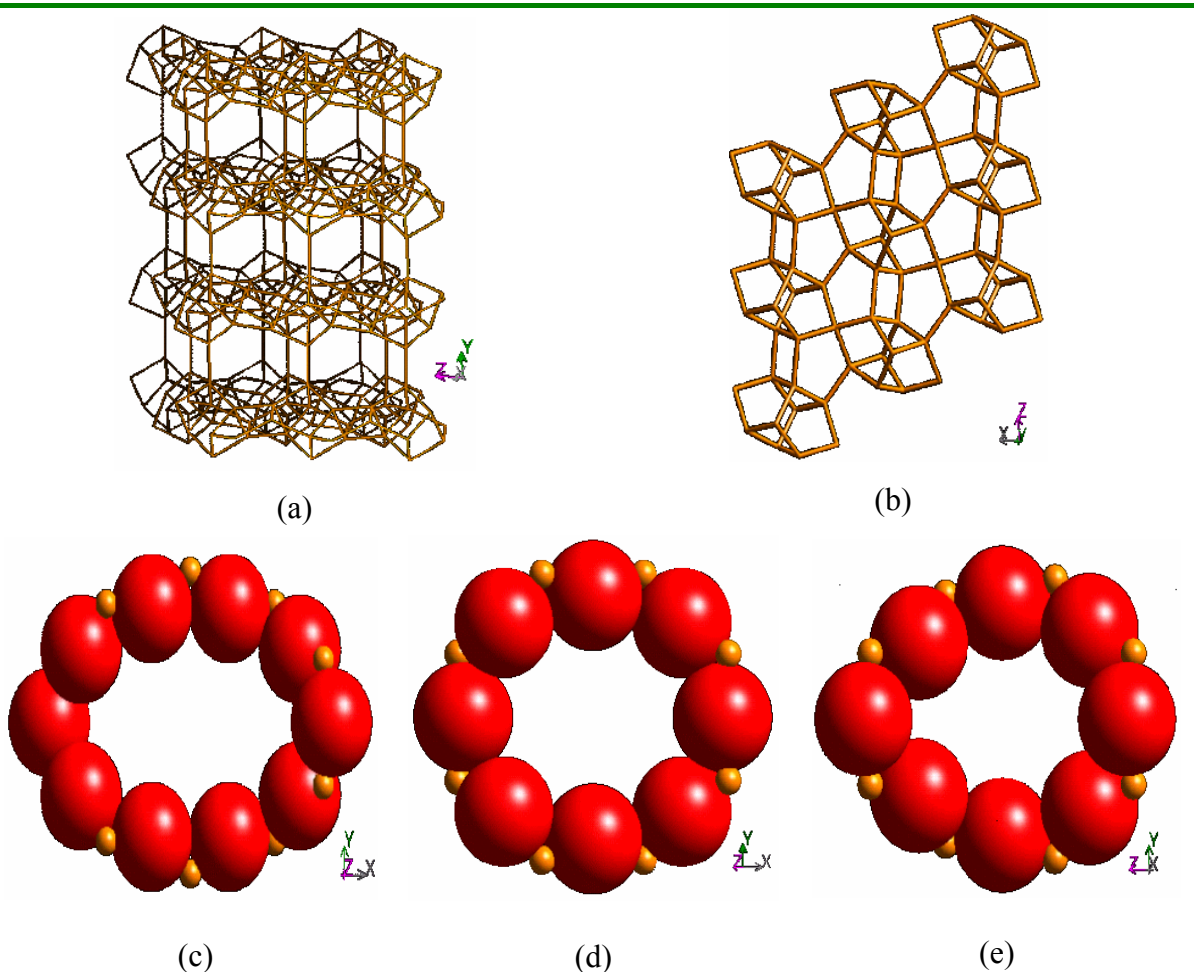


Figura 2.1. Estrutura e anéis da clinoptilolita. (a): Vista topológica da rede ao longo do plano $[001]$; (b): no plano $[010]$; (c): anel de 10 membros: plano $[001]$; (d) e (e): anel de 8 membros: planos $[001]$ e $[100]$. Canais: $\{[001] \mathbf{10}: 3,1 \times 7,5; \mathbf{8}: 3,6 \times 4,6\}; \{[100] \mathbf{8}: 2,8 \times 4,7\}$ [25].

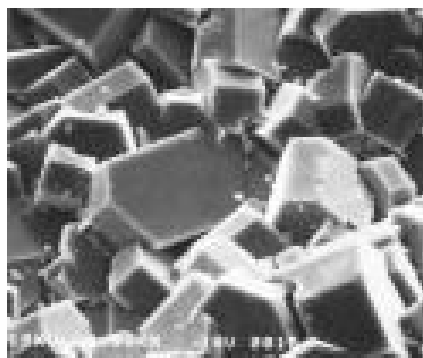


Figura 2.2. Micrografia de cristais de clinoptilolita.

Os cátions de compensação de carga da estrutura cristalina são de importância vital nas propriedades de troca iônica. A posição detalhada dos cátions na estrutura HEU aparece descrita na literatura [22, 26] e existe hoje um volume grande de trabalhos relacionados ao tema. A cela unitária desta zeólita apresenta 4 posições catiônicas: M_1 , localizada no canal *A* coordena 2 átomos de oxigênio e 5 moléculas de água; M_2 , localizada no canal *B* coordena 3 átomos de oxigênio e 5 moléculas de água; M_3 , posicionada no canal *C* coordena 6 átomos de oxigênio e 3 moléculas de água; M_4 no canal *A* [27].

A Figura 2.1 também mostra a estrutura tridimensional da clinoptilolita. Os parâmetros calculados para a cela desta estrutura são: $a = 17,619$, $b = 17,805$ e $c = 7,374$ Å. Os ângulos da cela unitária são: $\alpha = 88,311^\circ$, $\beta = 116,213^\circ$ e $\gamma = 91,565^\circ$ [28].

A capacidade de adsorção de uma zeólita está determinada pelo tamanho e forma das aberturas que controlam o acesso aos canais e cavidades, pelo tamanho das moléculas adsorvidas, pelo número, tamanho e posição dos cátions trocáveis que compensam a carga da rede aniônica e pela presença de defeitos estruturais.

Nos sólidos microporosos (zeólitas, carvões ativados, vidros porosos e alguns silicagels e aluminogels) as moléculas do adsorbato possuem tamanhos comparáveis com os microporos. Devido ao caráter microscópico dos poros e à distribuição homogênea destes poros bem como das moléculas adsorvidas na massa do sólido adsorvente, considera-se o sistema adsorvente-adsorbato como uma solução sólida ou simplesmente uma pseudo-solução. Esta característica da adsorção em sólidos microporosos justifica, em muitos casos, o tratamento termodinâmico desta fase como sendo uma mistura ou solução sólida [29]. A troca iônica por sua parte é um processo no qual o sólido (trocador) consiste em uma matriz de íons “fixos” (*co-ions*) cujas cargas são balanceadas por um conjunto de íons móveis (*contra-ions*) situados em canais onde, através da matriz sólida, “reagem” com uma solução eletrolítica num processo de transferência de cátions ou ânions até se estabelecer o equilíbrio.

Devido ao seu caráter inorgânico e cristalino, as zeólitas constituem matrizes de estruturas rígidas. Desta forma, seus parâmetros de rede e, portanto, seus volumes *não mudam* sensivelmente durante o processo de troca, como nos casos das resinas e argilas [30].

Na Tabela 2.5 aparecem listados os raios iônicos de alguns cátions trocáveis e as energias de hidratação associadas a cada espécie iônica.

Tabela 2.5. Raios cristalográficos, eletronegatividade e $\Delta G_{s,M^{z+}}^0$ de alguns cátions em solução.

Cátion	Carga	Raio Iônico (Å)	Raio Atômico (Å)	Eletronegatividade (Pauling)	$\Delta G_{s,M^{z+}}^0$ (Kcal·mol ⁻¹)
Cr	3+	0,64	1,25	1,66	-263,36
Fe	2+, 3+	0,82; 0,67	1,24	1,83	-262,15
Co	2+	0,82	1,25	1,88	-134,70
Ni	2+	0,69	1,25	1,91	-146,83
Cu	2+	0,72	1,28	1,90	-143,92
Zn	2+	0,83	1,33	1,65	-133,82
Ag	1+	1,13	1,44	1,93	-123,69
Cd	2+	0,95	1,49	1,69	-125,31
Pb	2+, 4+	1,32; 0,84	1,75	2,33	-97,25
Na	1+	0,98	1,90	0,93	-31,77

A energia livre de Gibbs de solvatação de um cátion vem definida por:

$$\Delta G_{s,M^{z+}}^0 = \frac{166,027z^2}{r_{M^{z+}}} + 0,94z - 53,87z \left(\frac{1}{\epsilon} - 1 \right) \quad (2.1)$$

sendo $r_{M^{z+}}$ e z o raio e a carga do íon, respectivamente [31].

A capacidade máxima teórica *CEC* vem dada pela relação:

$$CEC_{teor} = \frac{N_{Al}}{N_{Av}} \frac{1}{\rho V_c} \quad (2.2)$$

Aqui: N_{Al} , número de átomos de alumínio por cela; N_{Av} , número de Avogadro (mol^{-1}); ρ , densidade da zeólita ($g \cdot cm^{-3}$); V_c , volume da cela unitária (cm^3). A CEC é calculada a partir da fórmula química teórica de cada estrutura. Este valor nem sempre é atingido na prática devido à possível existência de sítios catiônicos inacessíveis na estrutura em questão. Valores teóricos reportados para a clinoptilolita e mordenita são: 2,64; e 2,62 meq/g [32].

2.1.3 Monocristais de zeólitas do grupo da Heulandita: Refinamento mediante DRX

Yang e Armbruster [33] estudaram a estrutura de amostras de heulandita e clinoptilolita em diferentes formas homo-iônicas (*Na-*, *K-*, *Rb-* e *Cs-*) mediante difração de raios X em monocristais. O refinamento das estruturas de *Na-*, *K-* e *Rb-heulandita* foram feitas no grupo espacial monoclínico *C2/m*. As posições catiônicas gerais (**II-1**, **C3** e **B4**) foram encontradas nas quatro amostras de heulandita estudadas.

Na Figura 2.3 aparece representado o modelo tetraédrico da estrutura *HEU* mostrando os canais **A** e **B** paralelos ao eixo *c* e o canal **C** de oito membros paralelo ao eixo *a*. “T” simboliza os tetraedros de silício e “O”, os átomos de oxigênio que ligam os tetraedros. Dois anéis de oito membros do canal **B** e dois anéis de oito membros no canal **C** da caixa **I**. Dois anéis de dez membros do canal **A** e dois anéis de oito membros do canal **C** da caixa **II**.

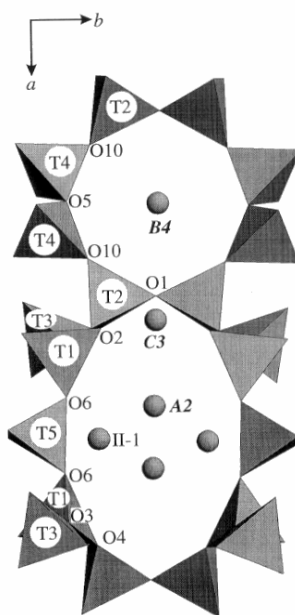


Figura 2.3. Modelo tetraédrico da heulandita homo-iônica. Projeção paralela ao plano (001), mostrando a distribuição dos cátions nos canais [33].

O anel **B** ocupado pelo sítio **B4**, confinado por $2 \times O1$, $2 \times O5$ e $4 \times O10$, é quase um octógono regular. Na medida que o raio dos cátions trocados aumenta, a posição **B4** se desloca gradualmente desde a borda até o centro do anel **B**. Yang *et al.* [33] encontraram uma desordem no posicionamento do sítio **B4** nas formas *K-* e *Rb-heulandita*. O sítio **C3** encontra-se situado num outro anel de oito membros (anel **C**) formando o canal **C**. O anel **C** está confinado por $2 \times O1$, $2 \times O2$, $2 \times O3$ e $2 \times O4$, e levemente comprimido de forma paralela ao eixo *b*. Os oxigênios $O1$, $O2$ e $O4$ aparecem coordenados a $T2$ o qual possui a maior população de Al, como suposto a partir da maior distância média T-O na estrutura da

heulandita. Isto significa que uma posição catiônica no anel *C* é ideal para compensar a carga negativa sobre as paredes do anel. Conseqüentemente, o sítio *C3* na heulandita homoiônica possui a maior população catiônica. O sítio *A2* está situado perto de $2 \times O4$ e $2 \times O6$. Este sítio só foi ocupado por *Rb*- e *Cs*-heulandita. Assim sendo, estes autores encontraram que as posições *A2* são adequadas para cátions de maior tamanho (raio hidratado). O fenômeno da desordem catiônica observada por estes autores parece, segundo estes, ser o resultado de uma desordem Si, Al no interior da estrutura *HEU* governados pela interação dos cátions com a estrutura. Os sítios *II-1* situam-se na caixa *II* e está constituído por dois anéis *A* e dois anéis *C*. Por outro lado, foi encontrada uma população catiônica no sítio *II-1* em torno de 13-26%. Yan *et al.* [33] observaram também que, em geral, os cátions em *II-1* manifestam uma fraca interação com a rede tetraédrica e mostraram parâmetros de deslocamento maiores. Um argumento similar foi sustentado para a posição *A2*.

Os quatro sítios principais de troca de Yang e Armbruster [33] na *Cs*-heulandita estão em conformidade com os resultados de Petrov *et al.* [34] e, a desordem nos sítios catiônicos justifica as conclusões de Smith *et al.* [35]. Os cátions Na^+ nos sítios *C3* e *B4* ajustam-se à designação de Gunter *et al.* [26]. Estes autores concluíram que a *Pb*-heulandita apresenta um grupo espacial descentrado, em contraste com as formas natural e sódica desta zeólita. A causa deste tipo de grupo espacial (descentrado) não é compreendida ainda, mas esta pode ser devida a duas possibilidades: (1) A estrutura descentrada pode ser devida ao ordenamento *Si,Al* na rede da zeólita, onde os clusters *Pb-H₂O* adotam uma simetria *Cm*. (2) A orientação preferencial destes clusters nos canais da estrutura hóspede centrada é responsável pelo grupo espacial descentrado.

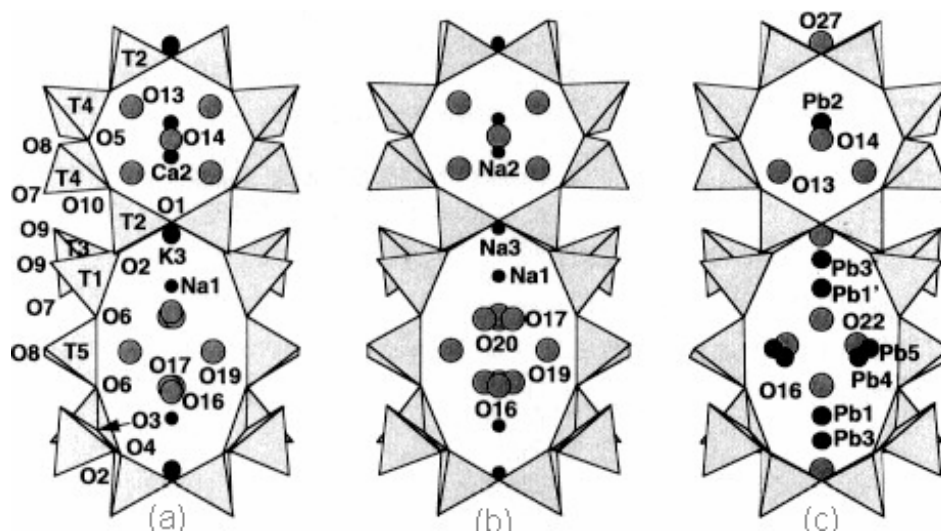


Figura 2.4. Diferentes formas trocadas da heulandita. Projeções ao longo do plano [001]: (a) heulandita não trocada; (b) *Na*-heulandita; (c) *Pb*-heulandita [26].

2.2 Principais elementos da termodinâmica das soluções

Na descrição termodinâmica de um sistema homogêneo α , é conveniente escrever a equação fundamental na forma de energia livre de Gibbs como:

$$G^{(\alpha)} = G^{(\alpha)}(T^{(\alpha)}, P^{(\alpha)}, n_1^{(\alpha)}, \dots, n_n^{(\alpha)}) \text{ com } \alpha = 1, 2, \dots, \pi \quad (2.3)$$

ou seja, como função da temperatura $T^{(\alpha)}$, da pressão $P^{(\alpha)}$ e do número de moles $n_i^{(\alpha)}$ das n espécies presentes na fase α . Na forma de diferencial total se tem:

$$dG^{(\alpha)} = \left(\frac{\partial G^{(\alpha)}}{\partial T^{(\alpha)}} \right)_{P^{(\alpha)}, n_j^{(\alpha)}} dT^{(\alpha)} + \left(\frac{\partial G^{(\alpha)}}{\partial P^{(\alpha)}} \right)_{T^{(\alpha)}, n_j^{(\alpha)}} dP^{(\alpha)} + \sum_{i=1}^n \left[\left(\frac{\partial G^{(\alpha)}}{\partial n_i^{(\alpha)}} \right)_{T^{(\alpha)}, P^{(\alpha)}, n_{j \neq i}^{(\alpha)}} \right] dn_i^{(\alpha)} \quad (2.4)$$

$$\left(\frac{\partial G^{(\alpha)}}{\partial T^{(\alpha)}} \right)_{P^{(\alpha)}, n_j^{(\alpha)}} = -S^{(\alpha)}(T^{(\alpha)}, P^{(\alpha)}, n_1^{(\alpha)}, \dots, n_n^{(\alpha)}) \quad (2.5)$$

$$\left(\frac{\partial G^{(\alpha)}}{\partial P^{(\alpha)}} \right)_{T^{(\alpha)}, n_j^{(\alpha)}} = V^{(\alpha)}(T^{(\alpha)}, P^{(\alpha)}, n_1^{(\alpha)}, \dots, n_n^{(\alpha)}) \quad (2.6)$$

$$\left(\frac{\partial G^{(\alpha)}}{\partial n_i^{(\alpha)}} \right)_{T^{(\alpha)}, P^{(\alpha)}, n_{j \neq i}^{(\alpha)}} = \mu_i^{(\alpha)}(T^{(\alpha)}, P^{(\alpha)}, n_1^{(\alpha)}, \dots, n_n^{(\alpha)}) \quad (2.7)$$

As expressões 1, 2 e 3 representam a entropia, o volume e o potencial químico da espécie i na fase α . Por outro lado, a grandeza parcial molar de uma propriedade extensiva M numa fase α é definida por:

$$\left(\frac{\partial M^{(\alpha)}}{\partial n_i^{(\alpha)}} \right)_{T^{(\alpha)}, P^{(\alpha)}, n_{j \neq i}^{(\alpha)}} \equiv \bar{m}_i^{(\alpha)} \quad (2.8)$$

resultando, pelo teorema de Euler, que:

$$M^{(\alpha)} = \sum_i \bar{m}_i^{(\alpha)} n_i^{(\alpha)} \quad (2.9)$$

Assim, quando $M^{(\alpha)} \equiv G^{(\alpha)}$ se terá:

$$\left(\frac{\partial G^{(\alpha)}}{\partial n_i^{(\alpha)}} \right)_{T^{(\alpha)}, P^{(\alpha)}, n_{j \neq i}^{(\alpha)}} = \bar{g}_i^{(\alpha)} = \mu_i^{(\alpha)} \quad (2.10)$$

$$G^{(\alpha)} = \sum_i \bar{g}_i^{(\alpha)} n_i^{(\alpha)} \quad \text{ou} \quad g^{(\alpha)} = \sum_i \bar{g}_i^{(\alpha)} x_i^{(\alpha)} \quad (2.11)$$

Para um sistema composto por i componentes e π fases, resulta para a energia livre de Gibbs total e para o número total de moles:

$$G = \sum_{\alpha=1}^{\pi} G^{(\alpha)} = \sum_{\alpha=1}^{\pi} \sum_{i=1}^n \bar{g}_i^{(\alpha)} n_i^{(\alpha)}, \quad n = \sum_{\alpha} \sum_i n_i^{(\alpha)} \quad (2.12)$$

Tendo-se em conta que, no estado de equilíbrio, a segunda lei da termodinâmica estabelece que:

$$(dG)_{T,P,n} = \left(d \sum_{\alpha} \sum_i \bar{g}_i^{(\alpha)} n_i^{(\alpha)} \right)_{T,P,n} = 0 \quad (2.13)$$

então, no equilíbrio, se terá:

$$\begin{aligned} T^{(1)} &= T^{(2)} = \dots = T^{(\pi)} \\ P^{(1)} &= P^{(2)} = \dots = P^{(\pi)} \\ \mu_i^{(1)} &= \mu_i^{(2)} = \dots = \mu_i^{(\pi)} \quad i = 1, 2, \dots, n \end{aligned} \quad (2.14)$$

e, como a partir da Equação 2.4 pode-se obter que:

$$\left(\frac{\partial \mu_i^{(\alpha)}}{\partial P^{(\alpha)}} \right)_{T^{(\alpha)}, n_j^{(\alpha)}} = \left(\frac{\partial V^{(\alpha)}}{\partial n_i^{(\alpha)}} \right)_{T^{(\alpha)}, P^{(\alpha)}, n_{j \neq i}^{(\alpha)}} = \bar{v}_i^{(\alpha)} \quad (2.15)$$

a partir da qual resulta:

$$d\mu_i^{(\alpha)} = \bar{v}_i^{(\alpha)} dP^{(\alpha)}, \quad T^{(\alpha)}, n_j^{(\alpha)} \text{ Constantes} \quad (2.16)$$

Portanto, a partir de uma função $V^{(\alpha)} = V^{(\alpha)}(T^{(\alpha)}, P^{(\alpha)}, n_1^{(\alpha)}, \dots, n_n^{(\alpha)})$, obtém-se $\bar{v}_i^{(\alpha)}$ e, conseqüentemente, a função $\mu_i^{(\alpha)} = \bar{g}_i^{(\alpha)}$.

É usual, no tratamento das soluções substituir o potencial químico pela fugacidade a partir das definições:

$$d \ln \hat{f}_i^{(\alpha)} = \frac{d\mu_i^{(\alpha)}}{RT^{(\alpha)}}, \quad T^{(\alpha)} = \text{Constante} \quad (2.17)$$

e

$$\lim_{P \rightarrow 0} \frac{\hat{f}_i^{(\alpha)}}{x_i^{(\alpha)} P^{(\alpha)}} = 1, \quad \hat{\phi}_i^{(\alpha)} \equiv \frac{\hat{f}_i^{(\alpha)}}{x_i^{(\alpha)} P^{(\alpha)}} \quad (2.18)$$

onde $\hat{\phi}_i^{(\alpha)}$ é o coeficiente de fugacidade do componente i em solução, na fase α .

A definição apresentada na Equação 2.17 tem como principal conseqüência, no equilíbrio, as relações:

$$\begin{aligned} T^{(1)} &= T^{(2)} = \dots = T^{(\pi)} \\ P^{(1)} &= P^{(2)} = \dots = P^{(\pi)} \\ \hat{f}_i^{(1)} &= \hat{f}_i^{(2)} = \dots = \hat{f}_i^{(\pi)} \quad i = 1, 2, \dots, n \end{aligned} \quad (2.19)$$

Com base na Equação 2.16, resulta para o cálculo da fugacidade:

$$d \ln \hat{f}_i^{(\alpha)} = \frac{v_i^{(\alpha)} dP^{(\alpha)}}{RT^{(\alpha)}} \quad T^{(\alpha)}, n_j^{(\alpha)} = \text{Constantes} \quad (2.20)$$

sendo

$$\lim_{P \rightarrow 0} \left(\hat{f}_i^{(\alpha)} \right) = x_i^{(\alpha)} P^{(\alpha)} \quad (2.21)$$

A Equação 2.20 resulta conveniente para o cálculo de $\hat{f}_i^{(\alpha)}$ se $v_i^{(\alpha)}(T^{(\alpha)}, P^{(\alpha)}, n_i^{(\alpha)}, \dots, n_n^{(\alpha)})$ for uma função conhecida. Quando este não é o caso, uma integração da Equação 2.17 entre um estado real da solução e um estado ideal resulta:

$$\mu_i^{(\alpha)} = \mu_i^{\text{id}(\alpha)} + RT \ln \frac{\hat{f}_i^{(\alpha)}}{\hat{f}_i^{\text{id}(\alpha)}} \quad (2.22)$$

ou

$$\bar{g}_i^{E(\alpha)} = \bar{g}_i^{(\alpha)} - \bar{g}_i^{\text{id}(\alpha)} = RT^{(\alpha)} \ln \gamma_i^{(\alpha)}, \quad \gamma_i^{(\alpha)} \equiv \frac{\hat{f}_i^{(\alpha)}}{\hat{f}_i^{\text{id}(\alpha)}} \quad (2.23)$$

onde $\bar{g}_i^{E(\alpha)}$ é a energia livre de Gibbs parcial molar excesso e $\gamma_i^{(\alpha)}$ é o coeficiente de atividade do componente i na fase α . Aqui μ_i^{id} e \hat{f}_i^{id} , dados pelas equações 2.22 e 2.23, mostram explicitamente como a definição de coeficiente de atividade *depende* do conceito de solução ideal. Através das equações 2.10 e 2.11 se terá:

$$\ln \gamma_i^{(\alpha)} = \frac{\partial}{\partial n_i^{(\alpha)}} \left(\frac{G^{E(\alpha)}}{RT^{(\alpha)}} \right)_{T^{(\alpha)}, P^{(\alpha)}, n_{j \neq i}^{(\alpha)}} \quad (2.24)$$

e

$$\frac{G^{E(\alpha)}}{RT^{(\alpha)}} = \sum_i x_i^{(\alpha)} \ln \gamma_i^{(\alpha)} \quad (2.25)$$

As Equações 2.24 e 2.25 mostram a importância da função $\frac{G^{E(\alpha)}}{RT^{(\alpha)}}$ para a termodinâmica das soluções.

2.2.1 A relação de Gibbs-Duhem

Diferenciando a Equação 2.10, junto com as definições dadas pelas equações 2.5, 2.6 e 2.7 e igualando este resultado à Equação 2.4, sendo $\bar{g}_i^{(\alpha)} = \mu_i^{(\alpha)}$, resulta a relação:

$$S^{(\alpha)} dT^{(\alpha)} - V^{(\alpha)} dP^{(\alpha)} + \sum_i n_i^{(\alpha)} d\mu_i^{(\alpha)} = 0 \quad (2.26)$$

Esta equação é a conhecida *relação de Gibbs-Duhem*, particularmente útil nos processos a temperatura e pressão constante, quando pode ser escrita como:

$$\sum_i x_i^{(\alpha)} d\mu_i^{(\alpha)} = 0 \quad (T^{(\alpha)}, P^{(\alpha)} = \text{constante}) \quad (2.27)$$

Na seqüência do texto, para aliviar a notação, será omitido o índice α relativo à fase. Será retomado, em momento oportuno quando se fizer necessário.

2.3 Misturas líquidas não eletrolíticas

Nesta seção não será indicada a fase líquida sobre os símbolos das grandezas e variáveis, por exemplo: x_i em lugar de $x_i^{(\alpha)}$, para a fração molar, sendo $(\alpha) = (L)$. Em seções posteriores retoma-se a simbologia especificando a fase e a convenção da grandeza.

A energia livre de Gibbs excesso G^E , como todas as propriedades termodinâmicas, é em geral uma função da temperatura, pressão e composição da mistura; contudo, a dependência de G^E com a pressão para as misturas líquidas fora das condições críticas é geralmente pequena, assim sendo, é freqüentemente ignorada. Desta forma, normalmente é assumido que:

$$G^E = G^E(T, n_1, \dots, n_n) \quad \text{ou} \quad g^E = g^E(T, x_1, \dots, x_n) \quad (2.28)$$

Para muitas aplicações, a dependência de g^E com a composição constitui o problema de maior interesse, como por exemplo, no cálculo do coeficiente de atividade de qualquer espécie i na fase líquida, como mostrado na Equação 2.24.

2.3.1 Misturas líquidas binárias

Para as misturas binárias, é conveniente escolher como variável de correlação dependente a função $\mathfrak{G} \equiv g^E / x_1 x_2 RT = \mathfrak{G}(T, x_1)$. Dada uma expressão para a dependência de \mathfrak{G} com a composição, acham-se os coeficientes de atividade mediante as equações:

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 (\mathfrak{G} + x_1 d\mathfrak{G}/dx_1) \quad (2.29)$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 (\mathfrak{G} - x_2 d\mathfrak{G}/dx_1) \quad (2.30)$$

A função \mathfrak{G} é bem comportada, variando suavemente desde $\mathfrak{G}(0) = \ln \gamma_1^\infty$ para $x_1 = 0$ até $\mathfrak{G}(1) = \ln \gamma_2^\infty$ em $x_1 = 1$. A aproximação mais simples para representar dados experimentais de $\mathfrak{G}(T, x_1, x_2)$ é via expressões polinomiais na fração molar. Considerando os polinômios como séries truncadas de \mathfrak{G} , seleciona-se um número de termos para uma das expansões seguintes:

$$\mathfrak{G} = \alpha_0 + \alpha_1 x_1 + \alpha_2 x_1^2 + \alpha_3 x_1^3 + \dots \quad (2.31)$$

$$\mathfrak{G} = \beta_0 + \beta_1 x_2 + \beta_2 x_2^2 + \beta_3 x_2^3 + \dots \quad (2.32)$$

$$\mathfrak{G} = a_0 + a_1 (x_1 - x_2) + a_2 (x_1 - x_2)^2 + a_3 (x_1 - x_2)^3 + \dots \quad (2.33)$$

$$\mathfrak{G} = A_{21} x_1 + A_{12} x_2 - (B_{21} x_1 + B_{12} x_2) x_1 x_2 + \dots \quad (2.34)$$

As equações 2.33 e 2.34 (*expansão de Redlich/Kister e de Margules, respectivamente*) possuem vantagens de interpretação, o que as torna mais atrativas.

A inspeção da Equação 2.34 revela que:

$$\mathfrak{G}(0) = \ln \gamma_1^\infty = A_{12} \quad (2.35)$$

$$\mathfrak{G}(1) = \ln \gamma_2^\infty = A_{21} \quad (2.36)$$

Por esta razão, os dois primeiros parâmetros de Margules são medidas das magnitudes dos coeficientes de atividade à diluição infinita, independentemente da quantidade de termos na série. Uma vez que γ_i^∞ é usualmente o valor extremo de γ_i , os parâmetros A_{12} e A_{21} sugerem, por simples inspeção, não só as magnitudes dos coeficientes de atividade, mas também a assimetria de $g^E(T, x)$.

Se na Equação 2.34 são mantidos apenas os dois primeiros termos, então é obtida a *equação de Margules de dois parâmetros*, para a qual $\mathcal{G} = A_{21}x_1 + A_{12}x_2$, ou

$$\frac{g^E}{RT} = (A_{21}x_1 + A_{12}x_2)x_1x_2 \quad (2.37)$$

As expressões correspondentes para os coeficientes de atividade dos componentes são:

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 [A_{12} + 2(A_{21} - A_{12})x_1] \quad (2.38)$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 [A_{21} + 2(A_{12} - A_{21})x_2] \quad (2.39)$$

Para uma mistura em conformidade com Equação 2.37, \mathcal{G} é uma função linear de x_1 . Se nesta equação os parâmetros são iguais ($A_{21} = A_{12} = A$), então \mathcal{G} é independente de x_1 , obtendo-se assim a *equação de Porter* dada por:

$$\frac{g^E}{RT} = Ax_1x_2 \quad (2.40)$$

Nesta expressão:

$$\ln \gamma_1 = Ax_2^2 \quad (2.41)$$

$$\ln \gamma_2 = Ax_1^2 \quad (2.42)$$

A equação de Porter constitui a expressão realista mais simples para g^E , resultando apropriada para misturas binárias *simétricas*. As equações 2.37 e 2.40 constituem os exemplos mais familiares das equações de Margules. Desafortunadamente, as misturas reais mostram com frequência uma dependência não linear de \mathcal{G} com x_1 . Em casos com afastamentos *modestos* da linearidade, uma equação de Margules de três parâmetros dever ser suficiente. Assim,

$$\mathcal{G} = A_{21}x_1 + A_{12}x_2 - Bx_1x_2 \quad (2.43)$$

Se a função $\mathcal{G}(T, x_1)$ mostra mudança no sinal da curvatura, então se faz necessária uma equação com *quatro* parâmetros.

Em princípio, pode-se acomodar uma variedade de sutilezas mediante a inclusão de um número suficiente de termos numa representação polinomial de \mathcal{G} . Um perigo particular quando usado um número grande de termos é que a correlação pode ser severamente distorcida com relação aos dados, gerando uma representação de \mathcal{G} suave, porem fisicamente absurda e, conseqüentemente, dos coeficientes de atividade envolvidos. Uma boa regra aqui é “parar em quatro”: Se mais de quatro termos são requeridos para uma representação polinomial de \mathcal{G} , então resulta mais sensato considerar outros métodos de correlação.

Uma alternativa para $\mathcal{G}(T, x_1)$ é oferecida através da expansão:

$$\frac{1}{\mathcal{G}} = \frac{RTx_1x_2}{g^E} = \frac{A'_{12}x_1 + A'_{21}x_2}{A'_{12}A'_{21}} - \left(\frac{B'_{12}x_1 + B'_{21}x_2}{B'_{12}B'_{21}} \right) x_1x_2 + \dots \quad (2.44)$$

A Equação 2.44 é a chamada de *expansão de Van Laar*. Nesta expressão, os parâmetros A'_{12} e A'_{21} são interpretados de forma similar a A_{12} e A_{21} na expansão de Margules (Equação 2.34). Independentemente do número de termos dentro da Equação 2.44, são válidas as relações:

$$\mathcal{G}(0) = \ln \gamma_1^\infty = A'_{12} \quad (2.45)$$

$$\mathcal{G}(1) = \ln \gamma_2^\infty = A'_{21} \quad (2.46)$$

A equação de Van Laar geralmente usada é a expansão truncada em dois parâmetros, para a qual:

$$\frac{g^E}{RT} = \frac{A'_{12}A'_{21}x_1x_2}{A'_{12}x_1 + A'_{21}x_2} \quad (2.47)$$

A partir desta, os coeficientes de atividade correspondentes são da forma:

$$\ln \gamma_1 = \frac{A'_{12}(A'_{21})^2 x_2^2}{(A'_{12}x_1 + A'_{21}x_2)^2} \quad (2.48)$$

$$\ln \gamma_2 = \frac{A'_{21}(A'_{12})^2 x_1^2}{(A'_{21}x_2 + A'_{12}x_1)^2} \quad (2.49)$$

Se na Equação 2.47 $A'_{12} = A'_{21} = A'$, então esta reduz-se à equação de Porter. Assim, esta última pode ser considerada uma versão degenerada das expansões de Margules e Van Laar.

As equações de Margules e de Van Laar com dois parâmetros possuem capacidades diferentes de correlação. Para valores pequenos de R_{12} ($\equiv A'_{12} / A'_{21} = A_{12} / A_{21}$) obtidos para misturas líquidas binárias que exibem desvios modestos da idealidade e grande simetria, as curvas geradas mostram capacidades de correlação similares [36]. No entanto, surge uma aparente diferença no comportamento de ambas na medida que o valor de R_{12} aumenta. Com o aumento de R_{12} a função \mathcal{G} obtida a partir da equação de Van Laar mostra uma curvatura crescente e, eventualmente, os coeficientes de atividade de Margules (para $R_{12} > 2$) podem mostrar extremos interiores.

Muitas alternativas empíricas para as equações de Margules ou de Van Laar têm sido propostas. Com tais equações o objetivo é sempre o mesmo: representar dados binários de alta qualidade dentro de sua precisão, usando o menor número possível de parâmetros. Assim sendo, a “flexibilidade” constitui a palavra chave: Uma ótima flexibilidade parece ser fornecida por funções racionais, por exemplo, mediante uma razão de polinômios. Abbott e Van Ness [37] discutiram a função racional:

$$\mathcal{G} = \frac{A_0 + \sum A_n (x_1 - x_2)^n}{1 + \sum B_m (x_1 - x_2)^m} \quad (2.50)$$

Esta equação gera, como casos especiais, a expansão de Margules (Equação 2.34) e a expansão de Van Laar (Equação 2.44). Mediante esta expressão são obtidas também uma infinidade de outras expansões híbridas, as quais combinam em diferentes graus as capacidades de correlação das duas expressões clássicas. Um exemplo disto constitui a equação de Margules modificada [37]:

$$G = A_{21}x_1 + A_{12}x_2 - \frac{\alpha_{12}\alpha_{21}x_1x_2}{\alpha_{12}x_1 + \alpha_{21}x_2 + \eta x_1x_2} \quad (2.51)$$

A Equação 2.51 possui marcado sucesso na representação das energias livres de Gibbs excesso de misturas altamente não ideais.

Wilson [38] encontrou uma outra forma para representar a energia livre excesso de mistura, a qual possui a vantagem que um número qualquer N de componentes pode ser ajustado com $N(N-1)$ parâmetros binários. Para a mistura com dois componentes temos:

$$\frac{G^E}{RT} = -x_1 \ln(1 - G_{21}x_2) - x_2 \ln(1 - G_{12}x_1) \quad (2.52)$$

Aplicando a Equação 2.24 na equação anterior chega-se às expressões para os coeficientes de atividade dos componentes da mistura binária. Assim:

$$\ln \gamma_1 = -\ln(1 - G_{21}x_2) - x_2 \left[\frac{x_2 G_{21}}{1 - G_{12}x_1} - \frac{x_1 G_{21}}{1 - G_{21}x_2} \right] \quad (2.53)$$

$$\ln \gamma_2 = -\ln(1 - G_{12}x_1) - x_1 \left[\frac{x_2 G_{21}}{1 - G_{12}x_1} - \frac{x_1 G_{21}}{1 - G_{21}x_2} \right] \quad (2.54)$$

2.3.2 Misturas líquidas multicomponentes

1. A equação de Wilson

A Equação de Wilson, seguindo as leis de Raoult e Henry nos limites $x_i = 1$ e $x_i = 0$, pode ser representada para a fase sólida como:

$$\frac{g^E}{RT} = -\sum_i x_i \ln \left(1 - \sum_j x_j G_{ji} \right) \quad (2.55)$$

onde G_{ji} são novamente parâmetros ajustáveis, sendo $G_{ii} = 0$, $G_{ji} \neq G_{ij}$. Da expressão anterior para a energia livre de Gibbs excesso, o coeficiente de atividade do componente i nesta fase é determinado mediante a relação:

$$\ln \gamma_i = 1 - \ln \left(1 - \sum_j x_j G_{ji} \right) - \sum_j \left[\frac{x_j (1 - G_{ij})}{1 - \sum_k x_k G_{kj}} \right] \quad (2.56)$$

2. A equação de Chien-Null

Devido a que as expressões empíricas de g^E para misturas binárias possuem pouco fundamento teórico não há, geralmente, uma base *racional* para estende-las a misturas multicomponentes. Contudo, esquemas empíricos tem sido propostos para tais extensões, nos quais g^E , para a mistura multicomponente, pode ser estimada a partir dos dados binários constituintes. Neste sentido, Chien e Null [39] propuseram um procedimento que supõe g^E da mistura multicomponente dado pela forma funcional:

$$\frac{g^E}{RT} = \frac{1}{2} \sum_i x_i \frac{(\sum_j D_{ji} x_j)(\sum_j R_{ji} x_j)}{(\sum_j V_{ji} x_j)(\sum_j S_{ji} x_j)} \quad (2.57)$$

Aqui as somas são tomadas sobre todos os componentes da mistura. As quantidades D_{ji} , R_{ji} , V_{ji} e S_{ji} são parâmetros (ou grupos de parâmetros) para o binário ij . Designações especiais para estas quantidades resultam, para o caso binário, em várias expressões para g^E contendo dois (ou três) parâmetros. Por exemplo, se na Equação 2.57 estabelecem-se $V_{ji} = S_{ji} = 1$ e $R_{ji} = D_{ji} / D_{ij}$ (com $D_{ii} = 0$ e $D_{ii} / D_{ii} = 1$), resulta então, para a mistura binária:

$$\frac{g^E}{RT} = \frac{1}{2} \left[\left(\frac{D_{21}^2 + D_{12}^2}{D_{21}} \right) x_1 + \left(\frac{D_{12}^2 + D_{21}^2}{D_{12}} \right) x_2 \right] x_1 x_2 \quad (2.58)$$

Esta é a conhecida equação de Margules de dois parâmetros (Equação 2.37), sendo

$$D_{12} = \frac{2A_{21}}{1 + (A_{12}/A_{21})^2} \quad (2.59)$$

e

$$D_{21} = \frac{2A_{21}}{1 + (A_{21}/A_{12})^2} \quad (2.60)$$

Alternativamente, se $V_{ji} = S_{ji} = R_{ji} = D_{ji}/D_{ij}$, obtém-se a equação de Van Laar da mistura binária com dois parâmetros (Equação 2.47). O atrativo da Equação 2.58 consiste em que esta permite combinações entre equações de correlação binárias de diferentes tipos. Desafortunadamente, mesmo quando a correlação binária “funciona” existe deterioração da qualidade da representação ao interpretar misturas multicomponentes a partir das binárias constituintes.

Uma aproximação alternativa que, da mesma forma, acomoda equações para os binários constituintes é dada por:

$$g^E = \sum_{i < j}^{n-1} \sum_j^n g_{ij}^E \quad (2.61)$$

Esta equação estabelece que g^E , para uma mistura multicomponente, pode ser representada mediante a soma dos valores de g^E dos binários que a formam. A Equação 2.61, apesar de possuir pouca fundamentação teórica, aparece como a formula multicomponente mais simples que reproduz os resultados binários em seus próprios limites. Por outro lado, a consideração de termos adicionais fornece um poderoso procedimento de correlação para dados multicomponentes. Considerando, por exemplo, uma mistura ternária, a Equação 2.61 expande-se como:

$$g^E = g_{12}^E + g_{13}^E + g_{23}^E + C(T, x_1, x_2, x_3) \cdot x_1 x_2 x_3 \quad (2.62)$$

A função $C(T, x_1, x_2, x_3)$ contém informação própria da mistura ternária. Na prática, especifica-se uma relação funcional para $C(T, x_1, x_2, x_3)$ e, em seguida, determinam-se (por regressão dos dados ternários) os valores numéricos para os “parâmetros ternários” dentro de $C(T, x_1, x_2, x_3)$. Este procedimento é puramente correlativo. Contudo, as expressões deste tipo

sugerem os requisitos básicos para representar dados ternários de alta qualidade dentro da precisão desejada.

Uma questão comum ao considerar as correlações empíricas é a seguinte: quantos parâmetros são necessários, em princípio, para representar a g^E da mistura multicomponente? Suponha-se que se dispõe de relações que permitam encontrar g^E só a partir de parâmetros dos binários constituintes (Equação 2.57 ou 2.61). Permita-se, por outro lado, que o número de parâmetros por binário seja um número π . Então, devido a que se conta com $N(N-1)/2$ pares de binários num sistema de N componentes, precisa-se de $N(N-1)\pi/2$ parâmetros para a mistura multicomponente.

O empírico tem um papel essencial quando o objetivo é representar dados precisos relacionados com a mistura. Por outro lado, quando o problema consiste em fornecer estimativas adequadas para as propriedades de diversas misturas, contendo estas um número arbitrário de espécies num dado intervalo de temperaturas, os procedimentos empíricos às cegas resultam ser de pouca utilidade. Assim, para misturas multicomponentes, as equações para g^E devem estar baseadas, em certo grau, na teoria molecular.

2.4 Misturas líquidas eletrolíticas

A teoria das soluções iônicas foi um dos mais importantes problemas da física estatística durante todo o século passado. Desde a formulação da teoria de Debye-Hückel (Debye-Hückel) [40] junto à descoberta do potencial interiônico médio, o número de contribuições teóricas e experimentais neste campo tem crescido constantemente. Muitos consideram a teoria de Debye-Hückel como uma revolução na compreensão fenomenológica das soluções iônicas. De fato esta teoria constitui a estrutura básica da maioria das teorias sobre soluções eletrolíticas.

As teorias das soluções eletrolíticas e da camada elétrica dupla (EDL) constituíram os objetivos centrais de um grande número de resultados científicos durante o século XX, devido ao adequado conhecimento das interações interiônicas e à grande quantidade de aplicações nas mais diversas áreas da pesquisa básica e aplicada bem como na indústria. Constituem uma combinação do potencial de interação com os formalismos da eletrostática, mecânica estatística e hidrodinâmica e permitiu a formulação do equilíbrio clássico e das teorias de transporte das soluções iônicas.

2.4.1 Formulações específicas

A proposta de uma variedade de trabalhos publicados [41] está centrada em se achar uma representação para o estado padrão e para funções excesso em termos do estado do sistema (T, P, m_1, m_2, \dots) .

A precisão na predição das propriedades termodinâmicas do estado padrão dependerá marcadamente do método escolhido para representá-las. Um primeiro método pode ser a *Representação com base na Constante de Equilíbrio*. Neste método, o interesse é centrado no cálculo da constante de equilíbrio. Um segundo método é a *Representação com base na Equação de Estado de Helgeson*. Esta equação, desenvolvida por Helgeson e Kirkham [42], resulta de muita utilidade devido a que reúne uma quantidade maior de propriedades sobre um intervalo mais amplo de temperaturas e pressões.

Embora os dois métodos exibam diferenças em suas estruturas [41], os elementos que seguem abaixo são comuns:

1. Em relação às forças de interação íon-íon, o logaritmo do coeficiente de atividade está composto por um termo de longo alcance e um termo de curto alcance.
2. O termo de longo alcance descreve o que acontece em soluções diluídas quando as espécies constituintes do soluto estão relativamente distanciadas. Assim, o coeficiente de atividade de uma espécie se vê afetado, em maior grau, pelo ambiente de carga geral entorno desta. Este termo foi originalmente descrito por Debye e Hückel [40], o qual é considerado em quase todas as formulações ou, alternativamente, um termo de Debye-Hückel modificado. Os modelos para os coeficientes de atividade que só consideram o termo de longo alcance são exclusivamente adequados para soluções diluídas.
3. Os termos de curto alcance descrevem o que acontece em soluções concentradas onde as espécies que constituem o soluto estão relativamente pouco distanciadas. A forma geral dos termos de interação, para uma espécie i , é:

$$b_{ij}(T, I) \cdot m_j,$$

onde o coeficiente de interação b_{ij} é uma função da temperatura e da força iônica.

Na prática, no tratamento das soluções aquosas considera-se a interação cátion-ânion como a mais importante. De fato, como primeira aproximação, podem ser consideradas somente aquelas interações entre as espécies existentes em maior concentração.

A seguir apresenta-se um quadro histórico resumido da evolução dos modelos relativos às soluções eletrolíticas:

1. Debye-Huckel: Uma das principais suposições da teoria de Debye-Hückel consiste em que a interação de Coulomb predomina sobre o resto das forças interiônicas. Esta é a idéia central nesta teoria e constitui um elemento comum de todas as formulações posteriores [40].
2. Bromley: Método muito útil devido ao número significativo de valores de parâmetros de interação disponível. O autor fornece uma formulação estendida que abarca forças interiônicas de maior magnitude (Bromley, 1972, 1973).
3. Pitzer: Método muito popular baseado em dados experimentais e acerca do qual existe um grande volume de publicações. A disponibilidade de termos de ordem superior permite ajustes aos dados experimentais de elevada qualidade (Pitzer, 1973, 1975; Pitzer e Kim, 1974; Pitzer e Mayorga, 1973; Pitzer e Silvester, 1977, 1978).
4. Helgeson: Este trabalho é amplamente aplicado em minerais de ocorrência natural em contato com uma solução aquosa de cloreto de sódio de força iônica no intervalo de 0-6 molal [43].
5. Chen: Método padronizado depois do método NRTL (dois líquidos-não aleatório). Possibilita o acomodo de modelos de eletrólitos multi-solvente. No entanto, este modelo resulta altamente dependente da regressão dos dados experimentais disponíveis [44].
6. Meissner: Este método fornece grandes possibilidades para predizer e extrapolar, porém de limitada precisão. Resulta melhor aplicá-lo junto com outros métodos na ausência de dados experimentais quando usado como via de extrapolação para altas temperaturas e concentrações [45].

Os coeficientes de atividade para os seis métodos podem ser obtidos de “*Handbook of Aqueous Electrolyte Thermodynamics*” [46].

2.4.2 Aspectos da Teoria de Debye-Hückel

Considerando uma mistura de s espécies iônicas de cargas $q_j = z_j e$ e densidade $n_j = N_j / V$, onde N_j é o número de íons do tipo j e V é o volume total do sistema imerso

num solvente polar de constante dielétrica ϵ . As interações Coulômbicas de longo alcance atuam sobre todos os pares iônicos na solução atenuando a desordem térmica. A existência destas interações é a causa de uma ordem estrutural na vizinhança dos íons, na forma de distribuição não homogênea de espaço de carga que balanceia a carga do íon central. Nesta região, conhecida como atmosfera iônica há um excesso de íons de carga oposta ao íon central na concentração de equilíbrio. Este conceito de “atmosfera iônica” constitui a maior parte da intuição de Debye e Hückel sobre a estrutura de fluidos iônicos.

A força principal entre dois íons do tipo i e j é fundamentalmente do tipo eletrostático. Esta hipótese significa que, na teoria de Debye-Hückel, todas as correlações inter-iônicas de curta distância e os acoplamentos eletrostáticos de ordem superior são ignorados.

A seguinte equação é o principal resultado da teoria de Debye-Hückel.

$$\bar{\psi}_j(r) = \frac{q_j}{4\pi\epsilon} \frac{e^{-k_D r}}{r} \quad (2.63)$$

O efeito total do meio carregado sob a interação de Coulomb é o termo $e^{-k_D r}$ (“*screening term*”), o qual limita o alcance da interação. Este potencial eletrostático médio não é um potencial de par real, pois este depende da concentração através do parâmetro k_D .

A energia interna excesso de um fluido carregado, $U^E = U - U^{id}$ é dada por:

$$\frac{U^E}{V} = -\frac{k_D^3}{8\pi\beta} \quad (2.64)$$

com $\beta = 1/k_B T$ e $k_D^2 = \frac{\beta}{\epsilon} \sum_{k=1}^s n_k q_k^2$ sendo k_D^2 o parâmetro de Debye.

Com base na Equação 2.64 pode-se interpretar o meio iônico como capacitores esféricos independentes com raio $1/k_D$ e capacitância ϵ/k_D .

Usando uma relação de Gibbs-Helmholtz pode-se calcular, mediante o uso da Equação 2.64, a energia livre excesso de Helmholtz do sistema A^E :

$$\frac{A^E}{V} = -\frac{k_D^3}{12\pi\beta} \quad (2.65)$$

A energia livre excesso de Gibbs é dada por:

$$g^E = a^E + \frac{P}{\sum_i \frac{N_i}{V}} = a^E + \frac{P}{\sum_i n_i} \quad (2.66)$$

onde $g^E = G^E / N$ é a energia livre excesso de Gibbs por partícula e N , o número total de partículas carregadas no sistema. Combinando esta definição com a de potencial químico das espécies j , $\mu_j = \left(\partial G / \partial n_j \right)_{T,P,n_{k \neq j}}$, tem-se, para esta quantidade:

$$\frac{\mu_j}{k_B T} = \ln(n_j \Lambda_j^3) - \frac{1}{2} \frac{k_D q_j^2}{\epsilon k_B T} \quad (2.67)$$

sendo $\mu_j^0 = \ln(n_j \Lambda_j^3)$ a contribuição do gás ideal ao potencial químico. O segundo termo da parte direita da Equação 2.67 inclui a contribuição das interações interpartícula e define o coeficiente de atividade das espécies iônicas j :

$$\ln \gamma_j = -\frac{1}{2} \frac{k_D q_j^2}{\epsilon k_B T} \quad (2.68)$$

A impossibilidade da medida experimental direta do coeficiente de atividade de uma espécie iônica simples impõe a introdução do coeficiente de atividade iônico médio, $\ln \gamma_{\pm} = (v_+ \ln \gamma_+ + v_- \ln \gamma_-) / (v_+ + v_-)$, onde v_j é o coeficiente estequiométrico das espécies j . Usando a Equação 2.68 para os coeficientes de atividade das diferentes espécies surgirá a expressão que constitui a chamada lei limite de Debye-Hückel para o coeficiente de atividade dada por:

$$\ln \gamma_{\pm} = -\frac{k_D}{2} \frac{|q_+ q_-|}{\epsilon k_B T} \quad (2.69)$$

Esta lei constitui uns dos resultados teóricos mais importantes da física do século XX.

Embora a teoria Debye-Hückel tenha sido uma genuína revolução na física de sistemas carregados, suas limitações, surgidas a partir das aproximações envolvidas na sua elaboração e o fato de que é só aplicável a íons pontuais motivou muitos estudos teóricos na busca de

extensões deste formalismo. Historicamente, a primeira tentativa além de Debye-Hückel foi feita por Gronwall, La Mer e Sandved [47] para eletrólitos simétricos, e devida a Gronwall, La Mer e Greif [48] para eletrólitos assimétricos em solução. O ponto principal nestes formalismos é a integração da aproximação do plasma quente diluído. Esta hipótese permite a linearização da equação de Poisson-Boltzmann (PB) e o cálculo do potencial eletrostático médio no formalismo clássico de Debye-Hückel. Na medida que a concentração aumenta, esta condição torna-se inaplicável e, conseqüentemente, devem ser retidos termos de ordem superior na expansão da exponencial da equação PB.

A teoria de interação específica de Brønsted [49] considera a interação de curto alcance entre os íons i e j , $\phi_{ij}^0(r) = 0$, $i \neq j$ devido a que dois íons de cargas opostas a distâncias para as quais se verificam este tipo de forças é altamente improvável. Usando esta hipótese, e considerando que, para soluções contendo íons, a condição de eletro-neutralidade torna impossível a avaliação de certas quantidades inerentes aos íons individuais, Guggenheim [50] apresentou um coeficiente de atividade iônico médio dado por:

$$\ln \gamma_{\pm} = -\frac{A_{\gamma} |z_1 z_2| \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + bI \quad (2.70)$$

O parâmetro b inclui o efeito das forças não eletrostáticas de curto alcance, e na teoria fenomenológica de Guggenheim, esta quantidade é tratada como um parâmetro ajustável. A equação anterior representa uma extensão da Debye-Hückel para concentrações finitas e estabelece que a contribuição das forças interiônicas de curta distância são bem representadas mediante um termo linear na força iônica.

2.4.3 Modelo da interação iônica de Pitzer

Não há diferença importante entre uma mistura líquida e uma solução. A diferença está na maneira de descrevê-las. Na descrição de mistura, todas as espécies constituintes são tratadas de uma mesma maneira. Na descrição de solução pode-se singularizar uma espécie: o *solvente*. Todas as espécies restantes são chamadas de *solutos*. Não existe uma regra rígida que determine quais espécies serão consideradas como o solvente. Usualmente estas são espécies em maior proporção, sendo líquidas no estado puro a uma temperatura e pressão dadas.

A equação de Friedman [51] para a energia livre excesso de Helmholtz pode ser expressa como uma série de potência das concentrações c_i, c_j, \dots nas diferentes espécies que constituem o soluto. Assim:

$$\frac{A^E}{Vk_B T} = -\frac{\kappa^3}{12\pi} + \sum_i \sum_j c_i c_j B_{ij}(\kappa) + \sum_i \sum_j \sum_k c_i c_j c_k C_{ijk}(\kappa) + \dots \quad (2.71)$$

O primeiro termo da direita é a lei limite de Debye-Hückel, com κ a espessura recíproca definida por:

$$\kappa^2 = \frac{4\pi e^2}{\epsilon k_B T} \sum_i c_i z_i^2 \quad (2.72)$$

Nesta equação, os coeficientes $B_{ij}(\kappa)$ e $C_{ijk}(\kappa)$ estão relacionados com potenciais interiônicos de força média no solvente. A Equação 2.72 é preferivelmente usada em termos de molalidade ao invés de concentração molar e de pressão ao invés do volume. Pitzer [52] representa a Equação 2.71 com base na energia de Gibbs excesso. O termo de Debye-Hückel pode ser transformado de forma exata. Assim, para a energia livre de Gibbs excesso resulta:

$$\frac{G^E}{w_w RT} = f(I) + \sum_i \sum_j m_i m_j \lambda_{ij}(I) + \sum_i \sum_j \sum_k m_i m_j m_k \mu_{ijk} + \dots \quad (2.73)$$

Nesta equação w_w é a massa da água em Kg e m_i, m_j, \dots , são as molalidades de todas as espécies soluto. A força iônica I vem dada por:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i m_i z_i^2 \quad (2.74)$$

O primeiro termo da direita na Equação 2.73 inclui a lei limite de Debye-Hückel em uma forma estendida. As matrizes λ_{ij} e μ_{ijk} são simétricas, por exemplo $\lambda_{ij} = \lambda_{ji}$, etc. A quantidade $\lambda_{ij}(I)$ representa a interação de curta distância entre as partículas de soluto i e j na presença do solvente. Esta interação binária é dependente da força iônica, do tipo de espécies i

e j , e da temperatura e pressão. Por outra parte, não existe evidência experimental de dependência de μ_{ijk} com a força iônica.

Para as espécies soluto, o potencial químico μ_i , a atividade a_i e os coeficientes de atividade estão relacionados através das equações:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad (2.75)$$

sendo

$$a_i = m_i \gamma_i \quad (2.76)$$

onde μ_i^0 é o potencial químico no estado padrão do soluto (convenção *molal*). Para o solvente, o potencial químico segue uma expressão similar à Equação 2.76. A atividade da água a_w é comumente expressa mediante o coeficiente osmótico ϕ ,

$$\phi = -\frac{\Omega}{\sum_i m_i} \ln a_w \quad (2.77)$$

Nesta equação, Ω é o número de moles de solvente contido num quilograma de água e a soma inclui todas as espécies soluto.

A variação da energia livre de Gibbs total de mistura a partir dos estados padrões pode ser simbolizada como:

$$\begin{aligned} \Delta_{mix} G &= n_w (\mu_w - \mu_w^0) + \sum_i n_i (\mu_i - \mu_i^0) \\ &= RT \left(n_w \ln a_w + \sum_i n_i \ln a_i \right) \end{aligned} \quad (2.78)$$

Substituindo as equações 2.76 e 2.77 para as atividades na Equação 2.78, sendo $m_i = n_i \Omega / n_w$, obtém-se:

$$\Delta_{mix} G = RT \sum_i n_i \left[-\phi + \ln (m_i \gamma_i) \right] \quad (2.79)$$

A separação desta expressão em duas partes resulta de muita utilidade. A primeira parte, é independente de γ_i e ϕ . A segunda parte é convenientemente separada para os termos de “correção” em $(1-\phi)$ e γ_i . Esta última pode ser chamada como *quantidade excesso*, a qual pode ser definida como:

$$G^E = \Delta_{mix}G + RT \sum_i n_i (1 - \ln m_i) \quad (2.80)$$

Assim, a Equação 2.79 fornece:

$$G^E = RT \sum_i n_i (1 - \phi + \ln \gamma_i) \quad (2.81)$$

Muitas vezes prefere-se o uso de expressões sobre a base de 1 Kg de solvente, as quais são obtidas através da divisão por $w_w = n_w / \Omega$. Assim,

$$\begin{aligned} \frac{G^E}{w_w} &= \frac{\Delta_{mix}G}{w_w} + RT \sum_i m_i (1 - \ln m_i) \\ &= RT \sum_i m_i (1 - \phi + \gamma_i) \end{aligned} \quad (2.82)$$

Os coeficientes γ_i e ϕ podem então ser obtidos mediante a diferenciação de $G^E / w_w RT$ como:

$$\begin{aligned} \ln \gamma_i &= \left[\frac{\partial (G^E / w_w RT)}{\partial m_i} \right]_{w_w, T, P, m_{k \neq i}} \\ &= \frac{z_i^2}{2} f' + 2 \sum_j \lambda_{ij} m_j + \frac{z_i^2}{2} \sum_j \sum_k \lambda'_{jk} m_j m_k + 3 \sum_j \sum_k \mu_{ijk} m_j m_k + \dots \end{aligned} \quad (2.83)$$

$$\begin{aligned} \phi - 1 &= - \left(\frac{\partial (G^E / RT)}{\partial w_w} \right)_{n_i} / \sum_i m_i \\ &= \left(\sum_i m_i \right)^{-1} \left[(H' - f) + \sum_i \sum_j (\lambda_{ij} + I \lambda'_{ij}) m_i m_j + 2 \sum_i \sum_j \sum_k \mu_{ijk} m_i m_j m_k + \dots \right] \end{aligned} \quad (2.84)$$

Nestas expressões, f' e λ' são as derivadas de f e λ com respeito à força iônica. As somatórias nas equações 2.83 e 2.84 são não restritas, ou seja, inclui todas as espécies constituintes do soluto.

Para facilitar o uso das equações 2.83 e 2.84 definem-se f^ϕ , $B^\phi(I)$ e C^ϕ como segue:

$$f^\phi = \frac{1}{2}(I f' - f) \quad (2.85)$$

$$B_{MX}^\phi = \lambda_{MX} + I\lambda'_{MX} + \left(\frac{v_M}{2v_X}\right)(\lambda_{MM} + I\lambda'_{MM}) + \left(\frac{v_X}{2v_M}\right)(\lambda_{XX} + I\lambda'_{XX}) \quad (2.86)$$

$$C_{MX}^\phi = \left[\frac{3}{(v_M v_X)^{1/2}} \right] (v_M \mu_{MMX} + v_X \mu_{MXX}) \quad (2.87)$$

Deveriam ser incluídos os termos em μ_{MMM} e μ_{XXX} na definição de C^ϕ , mas como estes serão omitidos, a inclusão não é necessária daqui para frente. Estes termos estão relacionados com as interações de curta distância de três íons com o mesmo sinal. Devido a que as forças elétricas repulsivas fazem improvável que três íons do mesmo sinal permaneçam pouco distantes, esses termos resultam muito pequenos.

No desenvolvimento original deste modelo [53], duas alternativas foram feitas neste ponto: a forma estendida do termo de Debye-Hückel, f^ϕ , e a forma de B_{MX}^ϕ dependente da força iônica. Todas as combinações das formas mais prováveis para estas funções foram testadas com um arranjo de coeficientes osmóticos medidos experimentalmente para alguns tipos de sais 1-1 e 1-2 a 25°C, e os resultados mais adequados foram obtidos para as formas:

$$f^\phi = -\frac{A_\phi I^{1/2}}{1 + bI^{1/2}} \quad (2.88)$$

$$B_{MX}^\phi = \beta_{MX}^{(0)} + \beta_{MX}^{(1)} \exp(-\alpha I^{1/2}) \quad (2.89)$$

Na Equação 2.88 b é um parâmetro universal com o valor $1,2 \text{ Kg}^{1/2}\text{mol}^{-1/2}$ e α tem o valor $2,0 \text{ Kg}^{1/2}\text{mol}^{-1/2}$ para todos os sais testados. Os parâmetros $\beta_{MX}^{(0)}$ e $\beta_{MX}^{(1)}$ são específicos para o sal

MX . Da comparação destes parâmetros, os quais representam interações de curta distância, resultou que estes são específicos para o par de íons interagentes. Por outro lado, foi encontrada boa concordância entre os valores de B_{MX}^ϕ calculados e esta propriedade observada mediante a adição de um só termo na Equação 2.89 dado por:

$$B_{MX}^\phi = \beta_{MX}^{(0)} + \beta_{MX}^{(1)} \exp(-\alpha_1 I^{1/2}) + \beta_{MX}^{(2)} \exp(-\alpha_2 I^{1/2}) \quad (2.90)$$

As avaliações desta equação para $\alpha_1 = 1,4 \text{Kg}^{1/2} \text{mol}^{-1/2}$ e $\alpha_2 = 12 \text{Kg}^{1/2} \text{mol}^{-1/2}$ resultaram satisfatórias para uma variedade de eletrólitos 2-2 a 25°C. O parâmetro $\beta_{MX}^{(2)}$ é negativo e está relacionado com a constante de equilíbrio de associação.

Finalmente, Brinblecombe e Clegg [54] escrevem uma expressão teórica para o parâmetro de Debye-Hückel como:

$$A_\phi = \frac{1}{3} \left(\frac{2\pi N_{Av} d_w}{1000} \right)^{1/2} \left(\frac{e^2}{\epsilon k_B T} \right)^{3/2} \quad (2.91)$$

com d_w , a densidade da água; ϵ , a constante dielétrica ou permissividade relativa da água. Para unidades expressas no sistema internacional, ϵ é multiplicada por $4\pi\epsilon_0$, com ϵ_0 , a permissividade do espaço vazio. Em muitos trabalhos o símbolo D é usado ao invés de ϵ para a constante dielétrica.

A transformação de B_{MX}^ϕ e C_{MX}^ϕ nas formas correspondentes para a energia livre de Gibbs excesso pode ser feita tendo em conta que:

$$B_{MX} = \lambda_{MX} + \frac{v_M}{2v_X} \lambda_{MM} + \frac{v_X}{2v_M} \lambda_{XX} \quad (2.92)$$

$$C_{MX} = \frac{3}{2} \left(\frac{\mu_{MMX}}{z_M} + \frac{\mu_{MXX}}{|z_X|} \right) \quad (2.93)$$

Assim sendo, a energia livre de Gibbs para o eletrólito puro transforma-se agora em:

$$\frac{G^E}{n_w RT} = f(I) + m^2 (2v_M v_X) [B_{MX} + m(v_M z_M) C_{MX}] \quad (2.94)$$

Da introdução das formas escolhidas para f^ϕ e B_{MX}^ϕ (equações 2.88 e 2.89) resulta

$$f = -\frac{4IA_\phi}{b} \ln(1 + bI^{1/2}) \quad (2.95)$$

$$B_{MX} = \beta_{MX}^{(0)} + \beta_{MX}^{(1)} g(\alpha_1 I^{1/2}) + \beta_{MX}^{(2)} g(\alpha_2 I^{1/2}) \quad (2.96)$$

$$g(x) = \frac{2}{x^2} [1 - (1+x)\exp(-x)] \quad (2.97)$$

Manipulações adicionais resultam nas relações:

$$B'_{MX} = \frac{1}{I} [\beta_{MX}^{(1)} g'(\alpha_1 I^{1/2}) + \beta_{MX}^{(2)} g'(\alpha_2 I^{1/2})] \quad (2.98)$$

$$g'(x) = -\frac{2}{x^2} \left[1 - \left(1 + x + \frac{x^2}{2} \right) \exp(-x) \right] \quad (2.99)$$

$$C_{MX} = \frac{C^\phi}{2|z_M z_X|^{1/2}} \quad (2.100)$$

Para a equação do coeficiente de atividade, resulta útil definir o seguinte:

$$f^\gamma = -A_\phi \left[\frac{I^{1/2}}{1 + bI^{1/2}} + \frac{2}{b} \ln(1 + bI^{1/2}) \right] \quad (2.101)$$

$$B_{MX}^\gamma = B_{MX} + B_{MX}^\phi \quad (2.102)$$

$$C_{MX}^\gamma = \frac{3}{2} C_{MX}^\phi \quad (2.103)$$

Para o sal MX , o coeficiente de atividade iônico médio, definido na teoria Debye-Hückel, resulta para este modelo:

$$\ln \gamma_{\pm} = |z_M z_X| f^{\gamma} + m \left[2 \frac{v_M v_X}{v} \right] B_{MX}^{\gamma} + m^2 \left[2 \frac{(v_M v_X)^{3/2}}{v} \right] C_{MX}^{\gamma} \quad (2.104)$$

A Equação 2.104 tem sido aplicada a um arranjo extenso de dados experimentais a 25°C com excelente concordância para soluções de concentrações em torno de 6 molKg⁻¹ e uma variedade de tipos de eletrólitos [55].

Em termos de quantidades definidas, a equação que proporciona os coeficientes de atividade do cátion M e o ânion X numa solução [54] é:

$$\begin{aligned} \ln \gamma_M = & z_M^2 F + \sum_a m_a (2B_{Ma} + ZC_{Ma}) + \sum_c m_c \left(2\Phi_{Mc} + \sum_a m_a \psi_{Mca} \right) + \\ & + \sum_{a < a'} \sum m_a m_{a'} \psi_{Maa'} + z_M \sum_c \sum_a m_c m_a C_{ca} + 2 \sum_n m_n \lambda_{nM} + \dots \end{aligned} \quad (2.105)$$

$$\begin{aligned} \ln \gamma_X = & z_X^2 F + \sum_c m_c (2B_{cX} + ZC_{cX}) + \sum_a m_a \left(2\Phi_{Xa} + \sum_c m_c \psi_{cXa} \right) + \\ & + \sum_{c < c'} \sum m_c m_{c'} \psi_{cc'X} + |z_X| \sum_c \sum_a m_c m_a C_{ca} + 2 \sum_n m_n \lambda_{nX} + \dots \end{aligned} \quad (2.106)$$

O terceiro coeficiente do virial para substâncias neutras foi omitido nestas equações. A quantidade F inclui o termo de Debye-Hückel junto com outros termos e pode ser representada como:

$$F = f^{\gamma} + \sum_c \sum_a m_c m_a B'_{ca} + \sum_{c < c'} \sum m_c m_{c'} \Phi'_{cc'} + \sum_{a < a'} \sum m_a m_{a'} \Phi'_{aa'} \quad (2.107)$$

onde, Φ' simboliza a derivada de Φ com relação à força iônica. A molalidade de carga total Z é definida como:

$$Z = \sum_i m_i |z_i| \quad (2.108)$$

Na transformação da Equação 2.83 nas equações 2.105 e 2.106, alguns termos em λ e μ são cancelados para qualquer combinação neutra de íons. A expressão completa a partir desta transformação para a Equação 2.105 é, para o cátion $M^{z_M^+}$:

$$\begin{aligned} \ln \gamma_M = & z_M^2 F + \sum_a m_a (2B_{Ma} + ZC_{Ma}) + \sum_c m_c \left(2\Phi_{Mc} + \sum_a m_a \psi_{Mca} \right) \\ & + \sum_{a < a'} \sum m_a m_{a'} \psi_{Maa'} + z_M \sum_c \sum_a m_c m_a C_{ca} + 2 \sum_n m_n \lambda_{nM} \quad (2.109) \\ & + z_M \left\{ \begin{aligned} & \sum_c m_c \lambda_{cc} / z_c - \sum_a m_a \lambda_{aa} / |z_a| \\ & + \frac{3}{2} \sum_c \sum_a m_c m_a (\mu_{cca} / z_c - \mu_{caa} / |z_a|) \end{aligned} \right\} \end{aligned}$$

Aqui, os termos de interação tripla, os quais incluem todos os íons do mesmo sinal, são omitidos. A expressão correspondente para o ânion $X^{z_X^-}$ é obtida mediante a troca X por M , a por c e c por a ao longo da Equação 2.109. É importante ressaltar que o conjunto de termos finais, dado por z_M vezes a quantidade dentro das chaves, é cancelado no cálculo do coeficiente de atividade médio de um eletrólito neutro. A quantificação destes termos no cálculo dos coeficientes de atividade dos íons simples é omitida devido à impossibilidade de serem medidos experimentalmente e, como observado acima, esta omissão não tem efeito sobre as quantidades mensuráveis.

O modelo da interação iônica para os coeficientes de atividade usa a escala molal de concentração. A relação entre os coeficientes de atividade molar e molal ($\gamma^{(M)}$ e $\gamma^{(m)}$) vem dada por: $\gamma^{(m)} = \gamma^{(M)} M / m \rho_{H_2O}$. No entanto, as concentrações em solução podem também ser representadas em unidades do sistema normal (N, equivalentes/L de solução) ou molar (M, moles/L de solução). Para valores de concentração relativamente baixos ou força iônica da solução eletrolítica ($I < 0,5$), estas correções são menores que 0,5%.

2.5 Modelos empíricos para os coeficientes de atividade dos íons na fase sólida

2.5.1 Modelos para pseudomisturas

Uma vez que as zeólitas podem ser assumidas como sólidos microporosos com distribuição homogênea de poros, considera-se o sistema adsorvente-adsorbato como uma

solução sólida ou simplesmente uma pseudo-solução. Assim, o formalismo utilizado para a descrição termodinâmica das soluções líquidas não eletrolíticas é suposto aplicável a solução sólida. Assim a Equação 2.24 torna-se:

$$\ln \gamma_i^{(S)} = \frac{\partial}{\partial n_i^{(S)}} \left(\frac{G^{E(S)}}{RT^{(S)}} \right)_{T^{(S)}, P^{(S)}, n_j^{(S)}} \quad (2.110)$$

2.5.2 Misturas binárias

1. Correlações do tipo equação de Margules

Com base na Equação 2.37 resulta:

$$\frac{g^{(S)E}}{RT^{(S)}} = (A_{21}x_1^{(S)} + A_{12}x_2^{(S)})x_1^{(S)}x_2^{(S)} \quad (2.111)$$

As expressões correspondentes para os coeficientes de atividade dos componentes são:

$$\ln \gamma_1^{(S)} = (x_2^{(S)})^2 [A_{12} + 2(A_{21} - A_{12})x_1^{(S)}] \quad (2.112)$$

$$\ln \gamma_2^{(S)} = (x_1^{(S)})^2 [A_{21} + 2(A_{12} - A_{21})x_2^{(S)}] \quad (2.113)$$

e ainda:

$$\frac{g^{(S)E}}{RT^{(S)}} = \sum_i x_i^{(S)} \ln \gamma_i^{(S)} \quad (2.114)$$

2. Correlação do tipo equação de Van Laar

Da mesma forma é aplicado, para as soluções sólidas, o modelo de Van Laar como expresso pelas equações 2.48 e 2.49.

3. Correlação do tipo equação de Wilson

Para uma mistura binária, a equação de Wilson, originalmente aplicada em misturas líquidas não eletrolíticas (Equação 2.52), pode agora ser aplicada para calcular os coeficientes de atividade de componentes iônicos em misturas sólidas binárias. As equações 2.53 e 2.54 podem ser aplicadas para os coeficientes de atividade de íons na zeólita, sendo $x_i = x_i^{(S)}$, $\gamma_i = \gamma_i^{(S)}$ e os parâmetros G_{ij} refletirão o estado dos íons na solução sólida.

4. Formulações baseadas em considerações da termodinâmica estatística

Barrer e Kilnowski [56] usaram a mecânica estatística para relacionar os coeficientes de atividade *fenomenológicos* com a densidade de carga da rede do sólido cristalino em sistemas binários. No seu modelo, estes autores consideraram a fase sólida formada por n grupos de sítios cristalográficos diferentes.

2.5.3 Correlações para a fase sólida multicomponente

1. A equação de Wilson

A expansão para a energia livre excesso de mistura de Wilson [38] para um sistema com n componentes tem como vantagem o fato de poder ser ajustada, com grande probabilidade, com $n(n-1)$ parâmetros binários. Da mesma forma que para as misturas líquidas binárias, este modelo pode ser usado para representar os coeficientes de atividade de íons numa mistura sólida multicomponente. A expressão usada para este fim é a Equação 2.56, sendo $x^{(s)}$ as frações molares dos íons na fase sólida e os parâmetros G_{ij} , interações binárias na solução sólida multicomponente.

2. Outros modelos

Na literatura são propostos diferentes modelos para o cálculo da não-idealidade da fase sólida utilizando valores estimados dos coeficientes de atividade dos íons nesta fase, no equilíbrio. Alguns exemplos são: 1) aplicação direta da equação de Wilson para sistemas ternários (modelo de Smith e Woodburn [57]); equação de Wilson para sistemas de mais de

três componentes [58]; a integração de polinômios [59]; o modelo de Soldatov e Bychkova [60]; o modelo de Elprince e Babcock [61] e o modelo da solução sub-regular [62].

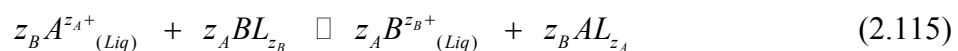
Elprince *et al.* [62] elaboraram um procedimento para a predição dos coeficientes de atividade ternários em minerais do tipo zeólita utilizando uma série de potências convergente (equação de Margules) para representar o comportamento dos coeficientes de atividade numa solução sólida multicomponente, a qual constitui uma extensão do modelo da solução sub-regular de Hardy [63].

Os modelos baseados na equação de Margules têm sido refinados por Chu e Sposito [64], os quais contradisseram a hipótese da solução sub-regular. Estes autores concluíram que para um sistema ternário, os coeficientes de atividade dos íons *não* podem ser expressos unicamente em termos de parâmetros obtidos dos binários constituintes. Assim sendo, introduziram um parâmetro “extra” que inclui dados experimentais ternários para sua avaliação.

2.6 O equilíbrio de troca iônica

2.6.1 Representações para a reação de troca iônica binária

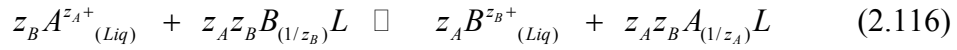
Existem duas formas gerais alternativas e igualmente válidas para expressar uma reação de troca binária (e, conseqüentemente, a constante de equilíbrio termodinâmico). A primeira destas, mais comumente utilizada, foi usada por Vanselow [65] e pode ser representada como:



Nesta representação foram omitidos os co-ânions X presentes na solução externa, os quais conservam sua eletroneutralidade nessa fase. Estes co-ânions podem ser considerados como aqueles que proporcionam a “capacidade de troca” da solução eletrolítica externa. *L* é definido como a porção de rede da zeólita que suporta uma unidade de carga negativa. Constata-se, por outro lado, que a Equação 2.115 não considera a inclusão de sais no interior do trocador [7]. Por outro lado, esta equação pode também considerar a transferência de co-ânions X de uma fase para a outra, resultando num aumento da capacidade de troca da zeólita

a expensas da solução. Contudo, pode ser levada em conta a possibilidade de inclusão de sais se requerida [66].

Uma outra maneira de expressar a reação pode ser mediante a forma de Gapon [67] como:



As quantidades estequiométricas de A, B, e, conseqüentemente, de X envolvidas na Equação 2.116 são as mesmas que na Equação 2.115. Assim, a Equação 2.116 constitui uma forma alternativa (menos familiar) de expressar a reação de troca.

2.6.2 Condição de equilíbrio

A condição de equilíbrio (a temperatura e pressão constantes) é aquela do mínimo de energia livre de Gibbs obtida a partir da expressão mais geral para esta função. Partindo-se da Equação 2.115, esta condição fica como:

$$\mu_A^{(S)} dn_A^{(S)} + \mu_B^{(S)} dn_B^{(S)} + \mu_w^{(S)} dn_w^{(S)} + \mu_A^{(L)} dn_A^{(L)} + \mu_B^{(L)} dn_B^{(L)} + \mu_w^{(L)} dn_w^{(L)} = 0 \quad (2.117)$$

Lembrando que $n_A^{(L)}$, $n_A^{(S)}$, $n_B^{(L)}$, $n_B^{(S)}$, $n_w^{(L)}$ e $n_w^{(S)}$ são os números de moles de A e B e da água nas fases líquida (L) e sólida (S); $\mu_i^{(L)}$ e $\mu_i^{(S)}$, são os potenciais químicos dos componentes nas fases líquida e sólida. As condições para o balanço de massa e neutralidade elétrica são:

$$dn_A^{(S)} = -dn_A^{(L)}, \quad dn_B^{(S)} = -dn_B^{(L)}, \quad dn_w^{(S)} = dn_w^{(L)} \quad (2.118)$$

$$z_A dn_A^{(S)} = -z_B dn_B^{(S)}, \quad z_A dn_A^{(L)} = -z_B dn_B^{(L)} \quad (2.119)$$

Substituindo as equações 2.118 e 2.119 na Equação 2.117 obtém-se:

$$\frac{1}{z_A} \mu_A^{(S)} - \frac{1}{z_B} \mu_B^{(S)} - \frac{1}{z_A} \mu_A^{(L)} + \frac{1}{z_B} \mu_B^{(L)} + (\mu_w^{(S)} - \mu_w^{(L)}) \frac{dn_w^{(S)}}{dn_A^{(S)}} = 0 \quad (2.120)$$

Na ausência de forças adicionais numa das fases no equilíbrio, então $\mu_w^{(L)} = \mu_w^{(S)}$. Substituindo $a_i^{(L)}$ e $a_i^{(S)}$ de $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$ na Equação 2.120 resulta:

$$K_a = \frac{(a_A^{(S)})^{1/z_A} (a_B^{(L)})^{1/z_B}}{(a_B^{(S)})^{1/z_B} (a_A^{(L)})^{1/z_A}} = \tilde{K} \frac{(\gamma_A^{(S)})^{1/z_A}}{(\gamma_B^{(S)})^{1/z_B}} \equiv \text{constante}, \quad (2.121)$$

onde $\gamma_i^{(S)}$ é o coeficiente de atividade de i no sólido (convenção fração molar). Nesta equação a fase sólida foi considerada como uma solução dos componentes A e B [56], na qual cada um destes tem associada uma carga L_{z_A} e L_{z_B} . Os símbolos K_a e \tilde{K} são, respectivamente, a constante termodinâmica e a constante aparente de equilíbrio (ou coeficiente de seletividade corrigido). Elevando o termo da direita da Equação 2.121 à potência $z_A z_B$ e tendo-se em conta as definições de $a_i^{(L)}$ e $a_i^{(S)}$ (para ambos os íons), resulta:

$$K = \frac{(x_A^{(S)})^{z_B} M_B^{z_A} (\gamma_B^{(L)})^{z_A} (\gamma_A^{(S)})^{z_B}}{(x_B^{(S)})^{z_A} M_A^{z_B} (\gamma_A^{(L)})^{z_B} (\gamma_B^{(S)})^{z_A}} = \tilde{K} \frac{(\gamma_A^{(S)})^{z_B}}{(\gamma_B^{(S)})^{z_A}} \quad (2.122)$$

Aqui $\gamma_i^{(L)}$ é o coeficiente de atividade de i no líquido na convenção molar.

2.6.3 A isoterma de troca iônica binária

Os dados de composição das (duas) fases no equilíbrio, a uma temperatura e normalidade constante da solução, são usualmente representados na forma de coordenadas retangulares para obter a *isoterma de troca catiônica*. Esta curva constitui uma ferramenta muito útil para uma avaliação imediata da seletividade da fase adsorvente por um contra-íon (M , por exemplo) com respeito a um outro. Por convenção, a isoterma representa a fração equivalente do cátion (contra-íon), $E_M^{(L)}$, presente na fase líquida, em função da fração equivalente $E_M^{(S)}$ deste íon na zeólita. No entanto, deve ser lembrado que a soma das frações equivalentes dos componentes de cada fase é um.

É conveniente lembrar que os dados experimentais de equilíbrio, e por conseguinte, a forma do perfil isotérmico nos casos onde os íons apresentam cargas diferentes não só depende da temperatura, mas também da concentração total da solução externa.

Embora uma generalização não seja possível, quatro tipos de perfis são observados com maior frequência para as isotermas de troca catiônica (figuras 2.5 e 2.6) [3]:

1. A curva aparece completamente *acima* (Figura 2.5a) ou completamente *abaixo* (Figura 2.5b) da diagonal do diagrama, significando que a zeólita é *não seletiva* ou *seletiva* para o cátion M , respectivamente.
2. A curva é uma sigmóide cruzando a diagonal em um ponto (Figura 2.5c), indicando uma seletividade reversa em função de $E_M^{(S)}$.
3. A curva mostra uma evidente não seletividade (Figura 2.6d) ou seletividade (Figura 2.6e) para o cátion M , porém, a troca não é completa, por exemplo, no caso onde só uma fração da capacidade total de troca é acessível para M .
4. A curva apresenta um laço de histerese (Figura 2.6f), o qual significa que em um dado intervalo de $E_M^{(S)}$ existem *duas* fases sólidas em equilíbrio com a solução.

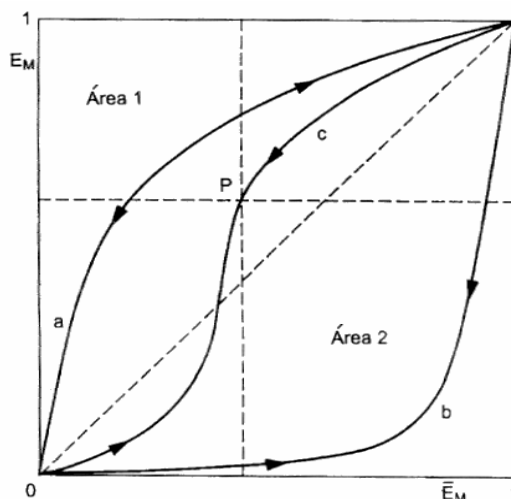


Figura 2.5. Isotermas. Trocador: (a) não seletivo; (b) seletivo; (c) seletividade reversa. Setas: reversibilidade da troca. Fator de separação no ponto P: $(\text{Área 1})/(\text{Área 2})$. \bar{E}_M e E_M : frações equivalentes do cátion M na zeólita e na solução.

As curvas do tipo 1 podem indicar que a estrutura da zeólita está constituída por *um* só tipo de sítios catiônicos. A ocorrência deste tipo de curva é rara e evidenciada pela ausência de inflexões na isoterma, por exemplo, a curva experimental aproxima-se da forma de uma hipérbole retangular.

Quando a isoterma apresenta inflexões, as quais podem ocorrer em curvas de qualquer tipo, há indício de que a estrutura da zeólita possui dois ou mais tipos de sítios de troca. As isotermas do tipo 3 mostram um limite evidente na ocupação de todos os sítios catiônicos disponíveis. Isto pode ser devido ao efeito de “peneira iônica” (ou fenômeno de exclusão por tamanho) que podem oferecer os canais presentes na estrutura da zeólita. No caso 4, a entrada progressiva do cátion M na estrutura da zeólita resulta numa separação de fases sobre o intervalo de composições correspondente ao laço de histerese.

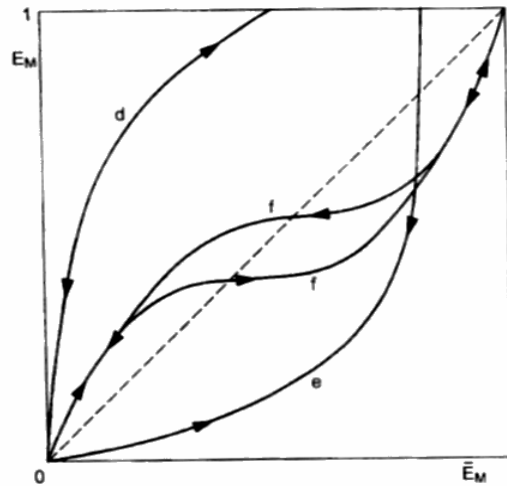


Figura 2.6. Isotermas. Trocador: (d) não seletivo; (e) seletivo. (f): laço de histerese com separação de fases.

2.7 Sistemas de troca iônica ternária

2.7.1 A reação de equilíbrio de troca ternária

Fletcher *et al.* [68], afirmaram que a representação do sistema de troca de três íons A^{z_A+} , B^{z_B+} e C^{z_C+} através de três equações ternárias. Também, para descrever o sistema de troca ternária contendo três contra-íons diferentes, não são necessárias três equações deste tipo, visto que cada equação química ternária pode ser obtida a partir de uma combinação linear das equações (binárias):

$$z_A \bar{B}^{z_B+} + z_B A^{z_A+} \square z_B \bar{A}^{z_A+} + z_A B^{z_B+} \tag{2.123}$$

$$z_B \bar{C}^{z_C+} + z_C B^{z_A+} \square z_C \bar{B}^{z_B+} + z_B C^{z_C+} \tag{2.124}$$

$$z_C \bar{A}^{z_A+} + z_A C^{z_C+} \square z_A \bar{C}^{z_C+} + z_C A^{z_A+} \tag{2.125}$$

Claramente, a combinação linear de duas das equações 2.123-125 resulta na terceira; portanto existem duas equações independentes neste conjunto [69].

2.7.2 *Isotermas de troca iônica ternária*

No caso de poucos dados experimentais do equilíbrio ternário, os resultados podem ser expressos através da representação das composições de ambas as fases num diagrama de coordenadas triangulares. Neste tipo de representação pode-se indicar com números, ou através da junção mediante segmentos dos pontos experimentais equivalentes (ou de equilíbrio) correspondentes a cada fase [70]. Este procedimento é ilustrado na Figura 2.7.

Quando se dispõe de um número grande de pontos experimentais esta aproximação torna-se confusa. Contudo, nos experimentos onde as tendências das seletividades são claras e consistentes é possível representar os dados mediante dois diagramas triangulares separados para cada fase, com somente alguns pontos experimentais numerados mostrando a correspondência [60]. Fletcher *et al.* [68] usaram uma representação “mais satisfatória” do equilíbrio ternário a qual pode ser obtida se as coordenadas triangulares para a fase solução são sobrepostas às da fase sólida. Desta forma, as coordenadas da primeira são distorcidas de forma tal que qualquer ponto sobre a fase solução caia justamente acima de seu correspondente ponto de equilíbrio na fase sólida.

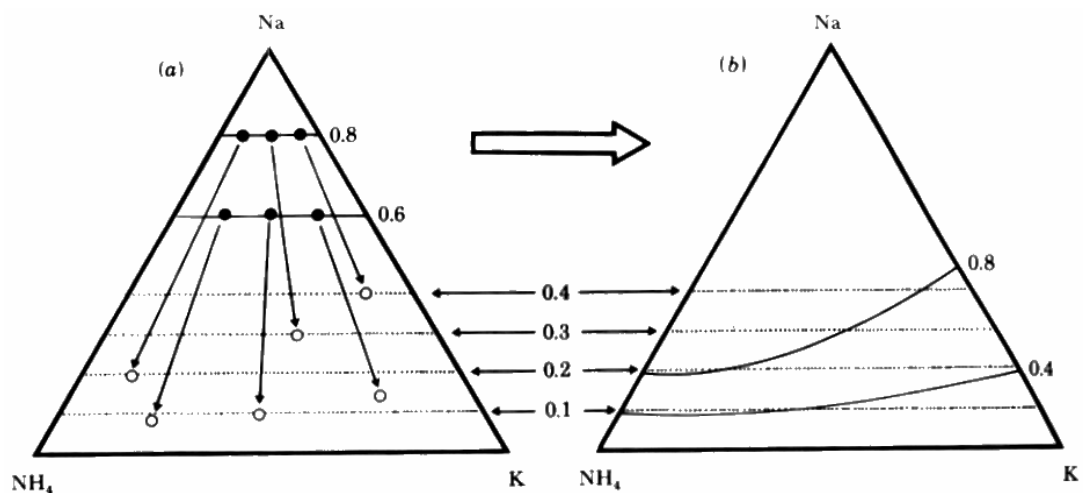
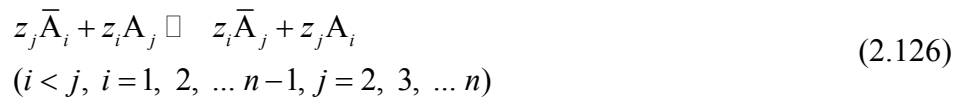


Figura 2.7. Diagrama ternário. Superimposição de segmentos distorcidos da fase solução sobre a fase sólida [68]. (a): solução (●); fase cristalina (○) unidas por segmentos. (b): segmentos de conexão distorcidos resultantes para a fase solução.

2.8 Sistemas multicomponentes via equilíbrio de reação

2.8.1 Solução via equilíbrio de reação binária

O fato mencionado acima pode ser estendido a qualquer sistema de troca envolvendo n (>3) contra-íons diferentes, $A_1, A_2, A_3, \dots, A_n$. Para descrever um sistema de troca iônica com n contra-íons diferentes, somente as $(n-1)$ equações químicas binárias são necessárias. Assim:



Deste modo, para um sistema de troca iônica de n componentes, a constante termodinâmica de equilíbrio para cada reação de troca binária da Equação 2.126 fica definida como:

$${}^i_j K = {}^* \tilde{K}_j \frac{\left(\gamma_j^{(S)} \right)^{z_i}}{\left(\gamma_i^{(S)} \right)^{z_j}} \quad (2.127)$$

Nesta equação, ${}^* \tilde{K}_j^i$ é o coeficiente de seletividade corrigido (convenção de Gaines e Thomas [66]) para a reação de troca binária independente, representada pela Equação 2.126.

2.8.2 Solução mediante o modelo heterogêneo da ação de massas (HMAM)

O modelo baseado na lei de ação de massas usado na predição do equilíbrio de troca iônica multicomponente foi desenvolvido assumindo a idealidade para ambas fases, porém considerando a existência de uma distribuição de grupos funcionais com energias de adsorção e constantes de equilíbrio diferentes. Melis *et al.* [71] avaliaram a confiabilidade deste modelo, o qual foi caracterizado por dois parâmetros para cada sistema binário, mediante a comparação com uma grande quantidade de dados experimentais disponíveis na literatura.

Este modelo é diferente dos anteriores uma vez que assume a idealidade das fases do sistema, enquanto admite a heterogeneidade dos sítios de adsorção, portanto, similar à aproximação de Barrer e Meyer [72]. Estes últimos autores descreveram o equilíbrio de adsorção para sistemas binários de cátions monovalentes através da superposição de duas leis

de ação de massas ideais: uma para cada grupo de sítios do trocador e atuando de forma independente.

No modelo HHAM é introduzida a heterogeneidade dos sítios de troca supondo uma dada distribuição da diferença de energia livre de Gibbs padrão para o processo de troca, ΔG^0 . Aqui esta energia fica caracterizada por um valor médio, $\overline{\Delta G^0}$, com a correspondente constante de equilíbrio média \bar{K} ($= \exp(-\overline{\Delta G^0} / RT)$).

2.9 Sistemas multicomponentes via equilíbrio de fases

Gubulin [73], através de considerações termodinâmicas do equilíbrio de fases nos processos de troca iônica mostrou que, para qualquer cátion ou ânion, a equação abaixo deve ser satisfeita, no equilíbrio:

$$\frac{1}{z_i} \ln\left(\frac{K_i^0 a_i^{(S)}}{a_i^{(L)}}\right) = \frac{1}{z_j} \ln\left(\frac{K_j^0 a_j^{(S)}}{a_j^{(L)}}\right); \quad \forall i, j \text{ no equilíbrio} \quad (2.128)$$

Nesta equação, i e j são cátions ou ânions e, ainda:

$$a_i^{(L)} = \gamma_i^{(L)} m_i \quad \text{tal que: } \gamma_i^{(L)} \rightarrow 1 \text{ quando } m_i \rightarrow 0; \quad (2.129)$$

$$a_i^{(S)} = \gamma_i^{(S)} x_i^{(S)} \quad \text{tal que: } \gamma_i^{(S)} \rightarrow 1 \text{ quando } x_i^{(S)} \rightarrow 1; \quad (2.130)$$

$$K_k^0 = \exp\left(\frac{\mu_k^{0(L)}}{RT} - \frac{\mu_k^{0(S)}}{RT}\right); \quad (2.131)$$

sendo $\mu_k^{0(\alpha)}$, o potencial químico do íon k na fase α , no estado padrão. Substituindo as equações 2.129 e 2.130 na Equação 2.128 e arranjando-a convenientemente obtém-se:

$$\frac{\left[\frac{\gamma_i^{(L)} m_i}{\gamma_i^{(S)} x_i^{(S)}}\right]^{\frac{1}{z_i}}}{\left[\frac{\gamma_j^{(L)} m_j}{\gamma_j^{(S)} x_j^{(S)}}\right]^{\frac{1}{z_j}}} = \frac{(K_i^0)^{z_i}}{(K_j^0)^{z_j}} \equiv K_j^i; \quad \forall i, j \text{ no equilíbrio} \quad (2.132)$$

ou

$$K_j^i = \left(\frac{\gamma_i^{(L)} m_i}{\gamma_i^{(S)} x_i^{(S)}} \right)^{\frac{1}{z_i}} \left(\frac{\gamma_j^{(S)} x_j^{(S)}}{\gamma_j^{(L)} m_j} \right)^{\frac{1}{z_j}} ; \quad \forall i, j \text{ no equilíbrio} \quad (2.133)$$

Definindo-se um coeficiente de seletividade corrigido para a fase solução como:

$$\tilde{K}_j^i = \left(\frac{\gamma_i^{(L)} m_i}{x_i^{(S)}} \right)^{\frac{1}{z_i}} \left(\frac{x_j^{(S)}}{\gamma_j^{(L)} m_j} \right)^{\frac{1}{z_j}} ; \quad \forall i, j \text{ no equilíbrio} \quad (2.134)$$

Conseqüentemente, para n íons trocáveis escreve-se:

$$\ln \tilde{K} = \ln K + \frac{n}{z_1} \ln \gamma_1^{(S)} - \sum_{k=1}^n \frac{1}{z_k} \ln \gamma_k^{(S)} \quad (2.135)$$

sendo

$$\tilde{K} = \prod_{k=1}^n \tilde{K}_k^1 \quad \text{e} \quad K = \prod_{k=1}^n K_k^1 \quad (2.136)$$

Cabe ressaltar que apenas $n-1$ equações na forma da Equação 2.134 são independentes em um sistema contendo n íons trocáveis. Neste tratamento, os coeficientes de atividade dos íons na solução $\gamma_i^{(L)}$ e na fase sólida $\gamma_i^{(S)}$ são representados na convenção *molal* e *fração molar*, respectivamente.

2.10 Ajuste de modelos aos dados experimentais

Os diferentes modelos aplicados a um sistema de troca podem ter seus parâmetros avaliados mediante a comparação dos dados das isotermas [74]. Usualmente é utilizado o método dos mínimos quadrados, onde se deseja minimizar a função F dada por:

$$F = \sum_{i=1}^{n_e} \left[\left(\frac{Y_i^{\text{exp}} - Y_i^{\text{mod}}}{Y_i^{\text{exp}}} \right) \right]^2 \quad (2.137)$$

onde n_e é o número total de dados experimentais; Y_i^{exp} e Y_i^{mod} correspondem, respectivamente, ao valor do dado determinado experimentalmente e calculado mediante o modelo.

Deve ser observado que a comparação de modelos a partir dos valores de \tilde{K} resulta em um teste de reprodutibilidade mais sensível que a comparação direta das composições ($E_i^{(S)}$, $E_i^{(L)}$, $x_i^{(S)}$, etc) medidas e preditas [68]; por exemplo, a Equação 2.135 poderá ser utilizada para a determinação experimental da constante de equilíbrio K e dos parâmetros $\gamma_i^{(S)}$ a partir de dados de equilíbrio termodinâmico.

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

O material usado neste trabalho foi um mineral natural de *clinoptilolita*. A clinoptilolita é um mineral comum em rochas sedimentárias vulcânicas, mas sua ocorrência na forma de macro-cristais é rara [75]. Conseqüentemente, para os estudos de troca iônica usando clinoptilolita como adsorvente, são usadas amostras de minerais ricos nesta zeólita. No entanto, a clinoptilolita pode ser obtida em cristais bem formados de pequeno tamanho (10–13 μm).

3.1.1 A clinoptilolita

O mineral para os estudos foi adquirido através do “Laboratório de Engenharia de Zeólitas do Instituto de Materiales y Reactivos da Universidade de Havana”. Este mineral foi extraído do depósito de Tasajeras, Província de Villa Clara, Cuba.

As amostras foram selecionadas em tamanhos entre 5-10 mm antes de serem usadas como mineral base na preparação de espécimes purificados de clinoptilolita: o material adsorvente. As partículas do mineral bruto em tamanhos entre 0,5-0,8 cm foram levadas a tamanhos entre 297-177; 177-125; 125-75 e 75-45 μm mediante o uso de moinho de discos, com posterior peneirado via úmida. O peneirado foi repetido várias vezes para minimizar a retenção de grãos menores que aqueles dentro dos intervalos desejados.

Usando a fração entre 125-75 μm , o material foi primeiramente tratado com solução tampão 1 eqL⁻¹ de acetato de sódio (pH 5), para dissolver minerais na forma de carbonatos. Outras impurezas minerais foram separadas do mineral de clinoptilolita mediante separação por densidade, usando misturas de líquidos pesados de tetrabromoetano e N,N-dimetilformamida [76] usando funil de separação de 200 mL. A parte sólida foi lavada três vezes com acetona e enxaguada com porções de água deionizada cinco vezes. O sólido foi misturado com solução de ditionato-citrato-bicarbonato de sódio, com o objetivo de dissolver os minerais de óxido de ferro (ferrita, etc), contidos no mineral de partida [77].

3.1.2 *A clinoptilolita homoiônica*

A clinoptilolita *quase* homo-iônica foi preparada mediante o tratamento de bateladas de 40 g do mineral purificado com 400 mL de solução aquosa de NaCl 3M, colocados em balão de 2 L sob refluxo, à temperatura de ebulição da solução e agitação autógena durante duas semanas. As soluções de NaCl foram completamente repostas após dois dias de contato. As amostras de clinoptilolita assim tratadas foram lavadas várias vezes com água deionizada a 90 °C para eliminar o excesso de NaCl, secas em estufa a 65 °C e equilibradas com vapores de solução saturada de NaCl em dessecador durante 10 dias. Este passo foi necessário para garantir um conteúdo de água constante no material, antes da análise química e dos experimentos de troca. As amostras *Zn-* e *Cu-clinoptilolita* foram preparadas a partir dos nitratos destes cátions e seguindo as mesmas operações acima descritas para a forma sódica.

Outras duas amostras partindo do mineral purificado na forma sódica, foram: (1) *NaCTT*, submetido a tratamento hidrotérmico com mistura ácida (ácido clorídrico-ácido cítrico-água, 1:1:1), seguido de tratamento com cloreto de amônio 2 M, lavado, secado e aquecido até 500 °C com taxa de aquecimento de 1°/min, seguido de esfriamento; (2) *NaCC*, tratamento hidrotérmico idêntico a (1) e aquecido a 5°/min até 700 °C durante 24 horas.

3.1.3 *Reagentes*

Os produtos químicos usados no estudo foram de pureza *reagente* (>98%), as soluções, preparadas com água DI e armazenadas em frascos de polietileno. Os reagentes foram:

1. Purificação do mineral natural
 - Tetrabromoetano, Merck.
 - N, N-dimetilformamida, Synth.
 - Acetona, J. B. Baker.
 - Ditionato de sódio, Merck.
 - Citrato de Sódio, BDH.
 - Bicarbonato de Sódio (NaHCO₃), Synth.
2. Experimentos de troca iônica
 - Nitratos de chumbo (Pb(NO₃)₂, Mallinkrodt), cobre (Cu(NO₃)₂ · 3H₂O, Vetec), zinco (Zn(NO₃)₂ · xH₂O, Mallinkrodt).

- Cloreto de sódio (NaCl), Synth.
3. Digestão química das amostras sólidas (análise química)
- Ácido clorídrico concentrado (HCl), Synth.
 - Ácido nítrico concentrado (HNO₃), Synth.
 - Ácido perclórico concentrado (HClO₄), Synth.
 - Ácido fluorídrico concentrado (HF), Synth.

3.2 Equipamentos

- (1) Peneirador com agitação (Ro-Tap Sieve Shaker).
- (2) Estufa Quimis de até 300°C.
- (3) Aparelho de refluxo (balão de 2 L com condensador acoplado) com sistema de esfriamento Quimis, modelo Q214D/Q215U.
- (4) Agitador contínuo termostatizado Tecnal modelo TE-420 para frascos de 50-125 mL com tampa hermética.
- (5) Estufa EDG 7000 de até 1200°C.
- (6) Espectrofotômetro de Absorção Atômica Varian, modelo SpectrAA-200.
- (7) Balança Analítica A&D, modelo HR-200 ($d = 0,1mg$).

3.3 Soluções eletrolíticas

As soluções aquosas primárias, de concentrações 1M, nos cátions individuais foram preparadas a partir dos nitratos dos diferentes metais e armazenadas em frascos de polietileno. A partir destas soluções, mediante diluição, foram obtidas misturas 10^{-3} M de cada cátion. As soluções secundárias assim obtidas foram checadas mediante análise por EAA e submetidas a correção volumétrica.

3.4 Métodos

A seguir descreveremos os diferentes métodos de análises usados na caracterização dos materiais adsorventes, a análise elementar das soluções eletrolíticas, assim como a construção dos experimentos de troca e processamento dos dados experimentais.

3.4.1 *Análise das amostras sólidas*

Diferentes técnicas de caracterização de materiais cristalinos podem ser usadas na caracterização de minerais do tipo zeólita quanto à cristalinidade, presença de outras fases, conteúdo de água e cálculo da sua fórmula química. Os materiais objeto de análise foram:

- (1) O mineral de clinoptilolita
- (2) O mineral purificado de clinoptilolita.
- (3) A forma sódica do mineral purificado de clinoptilolita (Na-clinoptilolita).
- (4) Formas calcinadas da Na-clinoptilolita

1. Análise química

A abertura dos diferentes tipos de amostras sólidas foi feita mediante decomposição com ácidos minerais (via úmida) com separação prévia do sílice.

Com este objetivo foram pesadas três réplicas de $0,5 \pm 0,0002$ g das amostras, transferidas a copos de teflon de 50mL de capacidade e umedecidas com água deionizada. Sobre as amostras foram colocados 5mL de ácido perclórico concentrado (HClO_4), 15mL de ácido fluorídrico concentrado (HF) e levadas a fumos densos sobre placa aquecedora a 80°C . Após serem esfriadas, foram colocados sobre estas, 7 mL de HF concentrado e levadas novamente a fumos densos. Esta operação foi feita duas vezes. Os copos foram esfriados, lavados pelas paredes com água deionizada e recolocados sobre aquecimento até as amostras serem completamente secas. Sobre os sólidos resultantes esfriados, foram colocados 5mL de HClO_4 concentrado e posteriormente aquecidos sobre placa durante 5 minutos e esfriamento. Sobre cada copo, contendo as amostras, foram colocados 25mL de solução aquosa de HCl 1:3 e aquecidos sobre placa até dissolução dos sólidos. Os conteúdos dos frascos de teflon foram levados quantitativamente a volumes de 100mL com água deionizada e dispostos para dosagem por sódio (Na), potássio (K), magnésio (Mg), cálcio (Ca), ferro (Fe), alumínio (Al) e titânio (Ti), mediante espectrofotometria de absorção atômica (EAA).

2. Difração de raios X

Os padrões de difração de raios X das amostras preparadas a partir do mineral de clinoptilolita foram obtidos mediante um difratômetro Siemens modelo D-5005, usando

radiação $\text{CuK}\alpha_1$, $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$, filtro de Ni, 40 kV e 40 mA. Os registros foram feitos no intervalo $2\theta = 2 - 40^\circ$, taxa de varredura de $2^\circ/\text{min}$ e constante de tempo de 1s.

3. Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica sobre as cinco amostras preparadas foi feita em aparelho TA Instruments modelo STD 2960. A taxa de aquecimento das amostras foi de $10^\circ/\text{minuto}$, num intervalo de temperatura entre $\sim 25-700^\circ\text{C}$, usando ar sintético como gás de arraste.

4. Espectroscopia no infravermelho

O estudo na região do infravermelho das estruturas das amostras sólidas foi feito mediante espectroscopia para sólidos nesta região. Os espectros das amostras sólidas no infravermelho foram obtidos mediante um espectrofotômetro Perkin-Elmer Spectrum GX DRFT-IR System, no intervalo de números de onda entre $350 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ com 20 varreduras.

3.4.2 Capacidade de troca da Na-clinoptilolita

Considerando que os materiais preparados a partir do mineral de clinoptilolita são materiais adsorventes e com capacidade para trocar íons, então se procedeu ao cálculo da sua capacidade total de troca iônica.

A capacidade de troca iônica (CEC, equivalentes/grama de adsorvente) das formas sódicas das amostras de clinoptilolita sem tratamento térmico foi obtida a partir da análise química. O cálculo da CEC foi baseado nas considerações seguintes: (1) o Al^{3+} e o Fe^{3+} substituem o Si^{4+} em sítios tetraédricos, resultando esta substituição em uma estrutura carregada negativamente através de tetraedros formados por metais trivalentes (AlO_4^- e FeO_4^-); (2) essas cargas negativas são neutralizadas por cátions alcalinos e alcalino-terrosos tais como Na^+ , K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} em sítios catiônicos de troca intracristalinos. Uma suposição adicional consiste em que os cátions K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} , ainda existentes na rede da Na-clinoptilolita ocupam sítios de troca inacessíveis e não participam no processo de troca. Esta última suposição é razoável devido a que a Na-clinoptilolita foi obtida sob condições drásticas de troca (solução 3 M de NaCl a 90°C por duas semanas) comparadas com as condições dos experimentos de troca. Desta forma, a CEC é igual aos moles de $(\text{Al}^{3+} + \text{Fe}^{3+})$ por grama de

zeólita, menos os equivalentes de $(K^+ + Ca^{2+} + Mg^{2+})$, por grama de adsorvente. Alternativamente, a CEC é igual aos equivalentes de Na^+ , por grama de adsorvente.

3.4.3 Determinação do tempo mínimo para o equilíbrio

O tempo mínimo para o equilíbrio pode ser considerado como o tempo até o sistema de troca atingir este estado, a uma temperatura e concentração total da solução aquosa dadas.

A estimativa do tempo de equilíbrio foi feita mediante a realização de uma série de experimentos. Com este fim, três grupos de 12 amostras de 0,1 g de Na-clinoptilolita foram misturadas com soluções binárias Zn^{2+}/Na^+ , de concentrações (TN) 0,005; 0,05 e 0,5 N e agitadas a 160 rpm e temperatura constante de 30°C.

As amostras para a análise (1 mL de solução aquosa) foram tomadas da forma seguinte: primeira alíquota extraída imediatamente após o primeiro contato do sólido e a solução (correspondente ao tempo zero, t_0). Posteriormente, uma alíquota extraída cada 8 horas até as 80 horas (t_1, t_2, \dots, t_{10}) e uma alíquota extraída após passada uma semana ($t_{11} = 168$ horas).

3.4.4 Experimentos de troca iônica binária. Planejamento experimental

O planejamento experimental foi baseado em quatro aspectos fundamentais:

1. Tipo de adsorvente: Na-clinoptilolita.
2. Tipo de sistema binário em solução aquosa: Pb^{2+}/Na^+ , Cu^{2+}/Na^+ , Zn^{2+}/Na^+ . Ânion comum: NO_3^- .
3. Concentração total das soluções eletrolíticas (TN): 0,005 N.
4. Temperatura do sistema de troca: 30°C.

Levando em conta os quatro aspectos do planejamento, temos que o número total de experimentos realizados vem dado por:

$$N_{t\text{-exp}} = n_r \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j>i}^n n_{ij} \quad (3.1)$$

Esta forma de representar o número total de experimentos, $N_{t\text{-exp}}$, leva em conta o produto do número total de réplicas por cada experimento individual n_r , vezes a soma dos números de experimentos realizados para cada par binário n_{ij} . Nesta fórmula $n_r = 3$ e $n = 4$. O número de experimentos para cada troca binária (n_{ij}) varia entre 15-24. Para 4 cátions, por exemplo, têm-se 6 termos n_{ij} , ou experimentos binários.

De forma semelhante à Equação 3.1, o número de termos n_{ijk} , para um experimento ternário feito a partir de quatro íons, é 4. Este termo multiplica o número de réplicas n_r e está afetado por um outro fator de valor 3 devido a cada troca ternária ijk poder ser feita usando como adsorvente o material homo-iônico, em cada um destes cátions mediante três experimentos independentes.

Os sistemas de troca foram construídos tendo-se em conta:

1. A massa de adsorvente.
2. O volume de solução ou mistura eletrolítica.
3. O número de experimentos individuais do estudo de cada sistema de troca.

As frações molares dos cátions nas soluções eletrolíticas binárias estiveram no intervalo entre 0,02-1,00. Para todos os sistemas, a concentração total da solução externa foi mantida constante e igual a 0,005 eq/L. As relações entre as massas de adsorvente e o volume da solução (m_z/V_T), para cada experimento binário, foram calculadas no intervalo entre 10^{-4} - 10^{-3} g/mL e expandidas sobre um número máximo de 24 experimentos (N_p pontos experimentais). Sobre esta base, o volume total da solução escolhido, para todos os experimentos, foi de 50 mL. Assim sendo, a massa de adsorvente (m_z) para cada experimento (i) foi calculada considerando o intervalo de relações m_z/V_T , o número total de pontos e o volume total da solução (50 mL). Este cálculo pode ser representado mediante a fórmula:

$$m_{z,i} = i \frac{(m_z/V_T)_{\max} - (m_z/V_T)_{\min}}{N_p} V_T, \quad i = 1, \dots, N_p \quad (3.2)$$

Os intervalos para as relações m_z/V_T e, conseqüentemente, das massas de adsorvente foram escolhidos de forma que, gerassem diferenças significativas entre a concentração inicial

e final dos cátions na solução aquosa. Isto garante um amplo intervalo de composições dos cátions em ambas as fases no equilíbrio.

Um número de 24 misturas de adsorvente/solução eletrolítica foi colocado em frascos de polietileno com tampa hermética. A capacidade dos frascos recipientes das misturas foi de 125mL, adequado para o volume total da mistura. Posteriormente, as misturas foram dispostas em agitador termostaticado, mantido a 303 K e agitadas a 160 r.p.m. durante um período não menor que 72 horas. Uma vez passado este tempo, as soluções eletrolíticas foram analisadas para os dois cátions mediante o uso da espectrofotometria de absorção atômica (EAA). As concentrações iniciais dos metais em solução foram medidas da mesma forma.

3.4.5 *Testes de reversibilidade*

Alguns pontos experimentais do sistema $Na^+ / Cu^{2+} - Na - clinoptilolita$ foram submetidos a testes de reversibilidade mediante a adição às soluções equilibradas de volumes conhecidos de misturas aquosas de igual normalidade total, porém contendo maiores proporções de Na^+ ou Cu^{2+} . As relações molares para os pontos da reação inversa foram escolhidas em dependência da relação molar inicial usada no experimento (direto) em questão. As novas misturas foram agitadas durante 72 horas antes de serem analisadas [10].

A determinação da reversibilidade para sistemas ternários resulta problemática, devido ao equilíbrio estar caracterizado por duas superfícies conectadas representando a composição de equilíbrio para ambas as fases [78]. O grau de liberdade adicional encontrado numa troca ternária significa que não é possível forçar a composição no sentido da forma sódica (ou homo-iônica) da zeólita, através do mesmo caminho que foi atravessado para a troca direta. Conseqüentemente, não é encontrada uma técnica simples para a análise gráfica de dados que confirme a reversibilidade deste tipo de sistema. Por esta razão, aqui a reversibilidade é inferida a partir da reversibilidade observada nos três sistemas binários constituintes.

3.4.6 *Experimentos de troca iônica ternária e quaternária*

Os pontos de equilíbrio ternários foram construídos mediante a mistura de conjuntos de amostras contendo quantidades conhecidas do adsorvente homo-iônico, com volumes de soluções contendo relações molares variáveis nos três cátions trocáveis. A concentração total da solução para os diferentes sistemas de troca, o volume total de solução para cada

experimento, o tempo de contato das fases e a temperatura foram os mesmos que para os sistemas binários. As composições das soluções iniciais foram escolhidas de forma a abranger a maior parte do intervalo de composições para ambas as fases. Por exemplo, se um conjunto de soluções contém uma relação molar inicial constante $A^{z_A^+} / B^{z_B^+} = 1:1$, o conteúdo do metal $C^{z_C^+}$ pode ser variado em todo o intervalo de composições da solução para este cátion (entre 3–95%, por exemplo) [68].

Os pontos experimentais de equilíbrio para o sistema de troca quaternária foram construídos a partir de um planejamento experimental similar ao descrito para os ternários, à mesma temperatura e concentração total da solução externa.

3.5 Variáveis para o tratamento dos dados binários

Os valores das frações equivalentes do cátion j , $E_j^{(S)}$ e $E_j^{(L)}$, foram calculados a partir da massa de zeólita (m_z , gramas), o volume de solução (V_T , litros) e as concentrações iniciais (M_i , mol/litro de solução) e finais (M_f) dos cátions, mediante o uso das equações:

$$E_j^{(S)} = \frac{z_j (M_{j,i} - M_{j,f}) V_T}{m_z CEC} \quad (3.3)$$

$$E_j^{(L)} = \frac{z_j M_{j,f}}{TN} \quad (3.4)$$

Aqui TN é a normalidade total da fase aquosa e o sub-índice j refere-se ao contra-íon.

Na maioria dos estudos de troca iônica, são medidas unicamente as concentrações iniciais e finais de um dos cátions participantes. Por exemplo, Ames [79] e White [80] mediram apenas as concentrações de ^{22}Na . No entanto, pesquisas recentes têm enfatizado a necessidade da análise para cada íon na construção da isoterma de troca [81]. Isto é devido a pequenos erros na análise de um só íon poderem causar erros maiores nos pontos da isoterma, particularmente nos extremos deste tipo de gráfico. Neste estudo, por conseguinte, foram medidas as concentrações de todos os cátions aquosos participantes da troca. Por outro lado, os dados de concentrações de Na^+ ou outro cátion hóspede (k), permitem o cálculo das frações equivalentes do resto dos cátions de forma independente segundo:

$$E_j^{(S)} = \frac{z_k (M_{k,f} - M_{k,i}) V_T}{m_z CEC} \quad (3.5)$$

$$E_j^{(L)} = 1 - \frac{z_k M_{k,f}}{TN} \quad (3.6)$$

3.5.1 Aspectos no avanço das técnicas experimentais

Em discussão feita sobre os resultados obtidos por vários autores, Rees [82] enfatizou a importância da precisão nas análises ou dosagens das soluções eletrolíticas, particularmente nos valores de composição correspondentes aos extremos das isothermas. Segundo este autor, pequenos erros na análise de concentrações muito baixas de um íon, podem provocar um efeito dramático sobre a forma dos gráficos de $\ln K_V$ (ou \tilde{K} vs. $E_i^{(S)}$).

Outro fator experimental que pode afetar a forma das isothermas é o pH inicial da solução eletrolítica. Townsend [81] construiu isothermas binárias usando conjuntos de soluções com pH inicial entre 7 e 2. Com exceção deste último valor de pH, as isothermas comportaram-se quase coincidentes, apesar de que o nível de troca do cátion hidrogênio dentro do adsorvente aumentara marcadamente. Deste modo, quando o pH inicial da solução foi 2, a forma da isoterma modificou-se sensivelmente.

3.6 Equações de trabalho

Nesta seção apresentam-se, de forma resumida, as equações a serem aplicadas como modelos para a interpretação da não idealidade da solução eletrolítica, e da fase zeólita ou adsorvente.

3.6.1 Coeficientes de atividade dos íons na solução multicomponente

O cálculo dos coeficientes de atividade dos íons na solução eletrolítica foi feito mediante o uso da Equação 2.109.

3.6.2 *Coefficientes de atividade dos cátions numa mistura sólida binária*

Foram utilizados vários modelos para a estimativa dos coeficientes de atividade na mistura sólida binária. A seguir, enumeram-se as equações usadas para estes fins.

1. Modelo de Margules

O modelo de Margules foi aplicado através das equações 2.112 e 2.113.

2. Modelo de Van Laar

O modelo de Van Laar para a fase sólida foi expresso através das equações 2.48 e 2.49.

3. A equação de Wilson

Neste trabalho, a estimativa da não idealidade da fase sólida mediante o modelo de Wilson [38] foi feita através das equações 2.53 e 2.54.

3.7 Ajuste da isoterma binária

A Equação 2.135 para um sistema binário de dois sais com um ânion comum resulta:

$$\ln \tilde{K} = \ln K + \frac{1}{z_{c,1}} \ln \gamma_1^{(S)} - \frac{1}{z_{c,2}} \ln \gamma_2^{(S)} \quad (3.7)$$

Da mesma forma, a Equação 2.136 se torna:

$$\tilde{K} = \tilde{K}_1^1 \tilde{K}_2^1 \quad (3.8)$$

onde, pela Equação 2.134 se tem:

$$\tilde{K}_2^1 = \left(\frac{\gamma_1^{(L)} m_{c,1}}{x_1^{(S)}} \right)^{\frac{1}{z_{c,1}}} \left(\frac{x_2^{(S)}}{\gamma_2^{(L)} m_{c,2}} \right)^{\frac{1}{z_{c,2}}} \quad \text{e} \quad \tilde{K}_1^1 = 1 \quad (3.9)$$

Nestas equações:

$$\gamma_i^{(L)} = \gamma_i^{(L)}(T, m_{c,1}, m_{c,2}, m_{a,1}), \quad z_{a,1}m_{a,1} = z_{c,1}m_{c,1} + z_{c,2}m_{c,2} \quad (3.10)$$

$$\gamma_i^{(S)} = \gamma_i^{(S)}(T, x_1^{(S)}, x_2^{(S)}), \quad x_1^{(S)} + x_2^{(S)} = 1 \quad (3.11)$$

Experimentalmente, são determinadas no equilíbrio e para cada experimento, as quantidades T , $m_{c,1}$, $m_{c,2}$, $m_{a,1}$, $x_1^{(S)}$ e $x_2^{(S)}$. As primeiras quatro quantidades determinam o parâmetro $\gamma_i^{(L)}$ através do modelo de Pitzer.

Com os valores de $x_1^{(S)}$, $x_2^{(S)}$, $\gamma_1^{(L)}$ e $\gamma_2^{(L)}$, o valor de $\tilde{K}_2^1 = \tilde{K}$ fica determinado para cada experimento no equilíbrio. Adotando-se um modelo para $\gamma_i^{(S)}$, no qual exista um conjunto de parâmetros A_{ij} , por exemplo, a Equação 3.7 fica constituída por termos que incluem estes e pelo parâmetro K . Estes valores podem ser obtidos através do ajuste entre os valores experimentais de \tilde{K} e os valores obtidos pelo modelo apresentado na Equação 3.7. Desta forma são estimados experimentalmente os parâmetros A_{ij} , dentro das expressões para os $\gamma_i^{(S)}$ e o valor da constante de equilíbrio K .

3.8 Incerteza absoluta nos dados das isotermas

A equação geral para a incerteza normalizada de um resultado experimental, r , a qual é função de J variáveis X_i , por exemplo,

$$r = r(X_1, X_2, \dots, X_J), \quad (3.12)$$

vem dada por [83]:

$$\left(\frac{\Delta r}{r}\right)^2 = \left[\sum_{i=1}^J \left(\frac{\partial r}{\partial X_i} \right) \frac{\Delta X_i}{r} \right]^2 \quad (3.13)$$

onde ΔX_i é a incerteza sobre a variável medida X_i . Assim, as incertezas em $E_A^{(S)}$ e $E_A^{(L)}$, calculadas a partir das equações 3.3 e 3.4, vêm dadas por:

$$\left(\frac{\Delta E_A^{(S)}}{E_A^{(S)}}\right)^2 = \left[\frac{\Delta M_{A,i}}{M_{A,i} - M_{A,f}}\right]^2 + \left[\frac{\Delta M_{A,f}}{M_{A,i} - M_{A,f}}\right]^2 + \left(\frac{\Delta V_T}{V_T}\right)^2 + \left(\frac{\Delta m_z}{m_z}\right)^2 + \left(\frac{\Delta CEC}{CEC}\right)^2 \quad (3.14)$$

e

$$\left(\frac{\Delta E_A^{(L)}}{E_A^{(L)}}\right)^2 = \left[\frac{\Delta M_{A,f}}{M_{A,f}}\right]^2 + \left(\frac{\Delta TN}{TN}\right)^2 \quad (3.15)$$

As incertezas em \tilde{K} , a partir dos dados, podem ser obtidas através da equação:

$$\tilde{K} = \frac{(X_A^{(S)})^{z_B} \left(\frac{TN - z_A M_{A,f}}{z_B}\right)^{z_A}}{(1 - X_A^{(S)})^{z_A} M_{A,f}^{z_B}} \left[\frac{(\gamma_B^{(L)})^{z_A}}{(\gamma_A^{(L)})^{z_B}} \right] \quad (3.16)$$

de onde:

$$\left(\frac{\Delta \tilde{K}}{\tilde{K}}\right)^2 = \left[\frac{z_A \Delta X_A^{(S)}}{1 - X_A^{(S)}} + \frac{z_B \Delta X_A^{(S)}}{X_A^{(S)}}\right]^2 + \left[\frac{z_A^2 \Delta M_{A,f}}{TN - z_A M_{A,f}} + \frac{z_B \Delta M_{A,f}}{M_{A,f}}\right]^2 + \left[\frac{z_A \Delta \gamma_B^{(L)}}{\gamma_B^{(L)}}\right]^2 + \left[\frac{z_B \Delta \gamma_A^{(L)}}{\gamma_A^{(L)}}\right]^2 \quad (3.17)$$

A equação para as incertezas em \tilde{K} calculadas a partir dos dados analíticos de Na^+ pode ser obtida mediante mudanças adequadas na Equação 3.16. Por outro lado,

$$\Delta \ln \tilde{K} = \frac{\Delta \tilde{K}}{\tilde{K}} \quad (3.18)$$

e assim,

$$\frac{\Delta X_A^{(S)}}{X_A^{(S)}} = \frac{(z_A - z_B) \Delta E_A^{(S)}}{z_A + (z_B - z_A) E_A^{(S)}} + \frac{\Delta E_A^{(S)}}{E_A^{(S)}} \quad (3.19)$$

As barras de erro colocadas nos pontos das isotermas podem ser calculadas a partir das equações acima usando como incertezas globais estimadas para $(M_i)^1$ de Na^+ , Cu^{2+} e Zn^{2+} $\pm 2\%$; para Pb^{2+} $\pm 3\%$. Erros globais relativos em V_T e γ_i de 1% e 3%, respectivamente e erros globais absolutos em m_z e CEC de 10^{-4} g e 2×10^{-5} meq/g, respectivamente. Para os cálculos, foram tomados os valores médios de TN . Para TN designada uma incerteza global de $\pm 3\%$, baseada nos desvios nas medidas das normalidades dos cátions nos diferentes sistemas.

3.9 Desvio e erro padrões

(1) *Desvio(s) padrão*

$$DP = \sqrt{\sum_{s=1}^m \sum_{i=1}^n (y_{i,s} - \bar{y})^2 / (n_y - 1)}; \quad \bar{y} = \sum_{s=1}^m \sum_{i=1}^n y_{i,s} / n_y \quad (3.20)$$

onde s , o número da seqüência; i , número de pontos seqüenciais; m , número de seqüências para o ponto y ; n , número de pontos em cada seqüência; $y_{i,s}$, valor de dados da seqüência s e ponto i ; n_y , número total de valores de dados em todas as seqüências; \bar{y} , média aritmética.

(2) *Erro padrão*

$$EP = \sqrt{\sum_{s=1}^m \sum_{j=1}^n y_{i,s}^2 / (n_y - 1) n_y} \quad (3.21)$$

3.10 Procedimento para o processamento dos dados experimentais

O fluxograma a seguir mostra detalhadamente as etapas seguidas desde a preparação dos constituintes químicos (soluções e trocador) até a avaliação dos parâmetros de interesse.

¹ Relação entre a molaridade M_i e molalidade m_i : $m_i = \frac{p_{sol}}{\rho_{sol}} M_i$; com p_{sol} peso de 1L de solução, em Kg.

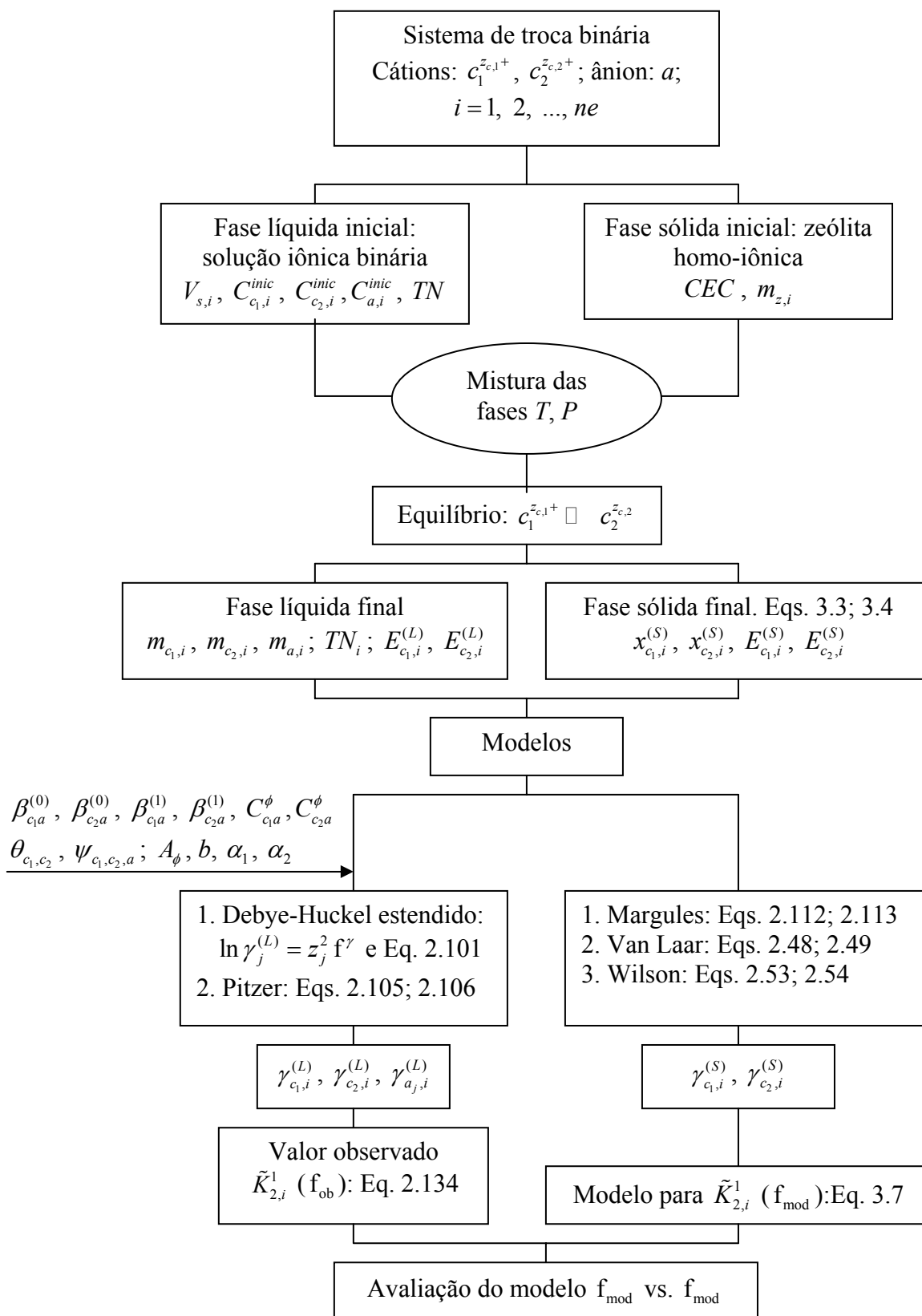


Diagrama 3.1. Obtenção, processamento e ajuste dos dados experimentais aos modelos para a fase sólida.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização físico-química do adsorvente

4.1.1 Análise química

As análises do mineral purificado de clinoptilolita e da sua forma sódica foram feitas sobre três réplicas de 100 mg, dissolvidas em 100 mL de uma matriz de ácido nítrico e posteriormente analisadas pelos metais mediante EAA.

Tabela 4.1. Resultados da análise química das amostras sólidas.

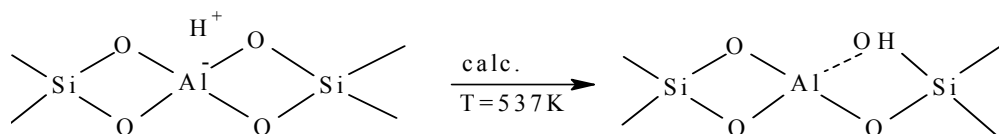
Componente	% Peso				
	NC	NaC	NaCTT	NaCC	NaC**
Na ₂ O	1,36±0,03	5,75±0,07	2,09±0,04	0,56±0,02	6,36±0,04
K ₂ O	1,32±0,02	0,75±0,02	0,56±0,01	0,11±0,02	0,66±0,05
MgO	0,51±0,03	0,17±0,02	0,12±0,01	0,08±0,01	0,16±0,03
CaO	3,94±0,17	0,84±0,02	0,37±0,02	0,47±0,02	0,02±0,01
TiO ₂	0,27±0,02	0,29±0,01	0,12±0,01	0,16±0,01	0,04±0,03
Fe ₂ O ₃	1,38±0,03	1,35±0,03	0,42±0,01	0,30±0,01	0,04±0,02
Al ₂ O ₃	11,27±0,09	11,23±0,17	6,93±0,04	5,74±0,08	11,28±0,09
SiO ₂	67,96±0,30	67,25±0,12	77,59±0,04	81,79±0,04	68,28±0,57
H ₂ O	12,00	12,38	11,80	10,80	-
Total*	88,00	87,62	88,20	89,20	87,20

*Total sobre a base do material seco; ***Na-clinoptilolita* [10]; *NC*, clinoptilolita natural; *NaC*, clinoptilolita sódica; *NaCTT*, forma sódica com tratamento térmico; *NaCC*, forma sódica calcinada. Os desvios padrões estão baseados na análise de uma seqüência de três amostras para cada tipo de amostra.

A partir dos resultados da análise química, apresentados na Tabela 4.1, observou-se um maior conteúdo de sódio nas amostras homo-iônicas deste metal, como é o caso das amostras *NaC*. Por outro lado, os conteúdos em K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} deste tipo de amostra podem ser devidos à existência de sítios de troca inacessíveis ao Na^+ .

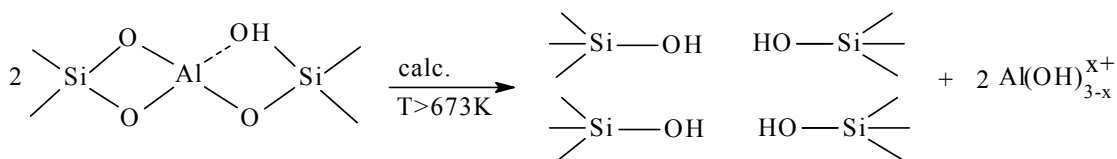
O mais baixo conteúdo de Al, Fe e Ti observado nas amostras *NaCTT* e *NaCC* pode ser consequência dos processos de tratamento químico e térmico, nos quais ocorreram processos de desaluminização (ou saída do alumínio em posição tetraédrica) da rede cristalina. Evidenciou-se que este processo foi acompanhado pela perda de metais trocáveis (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+}) no sólido. É destacável que o processo de dopagem com sódio não afetou o

conteúdo de alumínio nas amostras de *NaC* (Tabela 4.1). A menor quantidade de água nas amostras *NaCTT* e *NaCC* pode ser também consequência do menor conteúdo de metais trivalentes presente nestas amostras. A calcinação a temperaturas maiores que 537 K causa certa deformação na estrutura da *NH₄-clinoptilolita*, sendo que as mudanças nos parâmetros da cela unitária provocam uma tensão na rede cristalina destas amostras, possível consequência da mudança de coordenação do alumínio tetraédrico [84]. Nessa temperatura, as ligações entre os átomos de alumínio estruturais são fracas e, conseqüentemente, o Al abandona a rede cristalina da zeólita (Esquema A).



Esquema A

A tensão da rede cristalina desaparece em amostras calcinadas para temperaturas superiores a 673K, na qual ocorre também um processo de saída do alumínio da rede da zeólita. A saída do Al acontece paralelamente ao processo de perda de água segundo o Esquema B:



Esquema B

O alumínio tetraédrico deixa a rede da zeólita e ocupa os sítios catiônicos para compensar a carga negativa da rede originada por estes átomos, que permanecem na rede. Dependendo da temperatura de calcinação, as espécies catiônicas de alumínio podem apresentar diferentes formas. A temperaturas inferiores a 673K, são formados cátions hidróxido do tipo $[Al(OH)_{3-x}]^{x+}$ e, acima desta temperatura pode ocorrer a formação de conglomerados (ou “clusters”) de grande tamanho.

Os resultados das análises obtidas neste trabalho são comparáveis com os reportados por Pabalan [10] em amostras de clinoptilolita e *Na-clinoptilolita*, embora ambas amostras sejam procedentes de depósitos diferentes e não levam em conta as diferenças em relação aos procedimentos de purificação do mineral.

As fórmulas químicas calculadas para as amostras de clinoptilolita a partir dos resultados das análises químicas aparecem na Tabela 4.2. Estas fórmulas podem ser comparadas com a fórmula idealizada da *Na-clinoptilolita*, a qual é: $Na_6Al_6Si_{30}O_{72} \cdot 24H_2O$.

Tabela 4.2. Fórmulas químicas experimentais das amostras sólidas.

Amostra	Fórmula experimental
<i>NC</i>	$(Na_{1,153}K_{0,734})(Ca_{1,841}Mg_{0,330})(Al_{5,796}Fe_{0,454})(Si_{29,667}Ti_{0,088})O_{72} \cdot 17,5H_2O$
<i>NaC</i>	$(Na_{4,911}K_{0,421})(Ca_{0,395}Mg_{0,113})(Al_{5,829}Fe_{0,446})(Si_{29,613}Ti_{0,096})O_{72} \cdot 18,2H_2O$
<i>NaCTT</i>	$(Na_{1,708}K_{0,302})(Ca_{0,167}Mg_{0,072})(Al_{3,437}Fe_{0,133})(Si_{32,661}Ti_{0,039})O_{72} \cdot 16,6H_2O$
<i>NaCC</i>	$(Na_{0,447}K_{0,051})(Ca_{0,205}Mg_{0,048})(Al_{2,777}Fe_{0,094})(Si_{33,548}Ti_{0,048})O_{72} \cdot 14,8H_2O$

As capacidades de troca das amostras foram obtidas de diferentes formas a partir de: (1) análise elementar de Na^+ ; (2) [moles de $(Al^{3+} + Fe^{3+})$ menos os equivalentes de $(K^+ + Ca^{2+} + Mg^{2+})$ por grama de adsorvente], e (3) moles de $(Al^{3+} + Fe^{3+})$, como mostrado na Tabela 4.3. Os valores das capacidades de troca iônica para as amostras de *Nacclinoptilolita* (*NaC*) foram obtidos a partir das formas (1) e (2). Para o mineral purificado este cálculo foi feito a partir da forma indicada em (3) e através do conteúdo total em metais trocáveis. Observou-se que no caso das amostras tratadas termicamente, os valores das capacidades de troca correspondem ao baixo conteúdo de $(Al + Fe + Ti)$ ou a alta relação Si/Al e, conseqüentemente, menores quantidades de cátions trocáveis. Nestas amostras, o maior valor da capacidade de troca, calculado segundo o método (2), comparado ao valor obtido mediante o método (1), pode ser devido ao alumínio extra-rede possivelmente presente no material calcinado, formado através do mecanismo no Esquema B.

Tabela 4.3. Capacidade de troca iônica e relação molar Si/Al das amostras de clinoptilolita.

Amostra	CEC*	CEC**	Si/Al
<i>NC</i>	2,08	2,08	5,12
<i>NaC</i>	1,86	1,83	5,08
<i>NaCTT</i>	0,68	1,10	9,50
<i>NaCC</i>	0,18	0,94	12,08
<i>NaC*</i>	2,05*	2,04*	5,14

*Capacidade de troca ($\times 10^{-3}$ eq/g) a partir dos equivalentes totais de metais trocáveis.

Capacidade calculada a partir do conteúdo de metais que aportam sítios de troca: [moles $(Al + Fe)$ –equivalentes $(K + Mg + Ca)$] ou diferença entre os moles de sítios totais e inacessíveis, no mineral sódico. *Moles $(Al + Fe)$, no mineral purificado; *NaC [10].

4.1.2 Análise térmica

O conteúdo de água nas amostras sólidas foi determinado mediante análise térmica. Na Figura 4.1 aparecem as curvas TG, ATD e TGD de amostra de *Na-clinoptilolita* e do mineral após calcinação (*NaCC*).

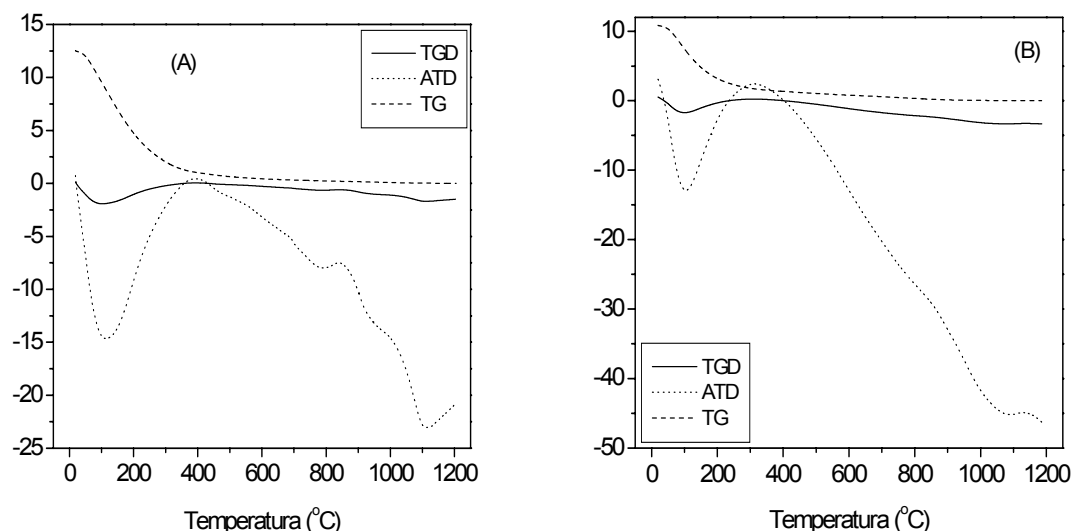


Figura 4.1. Análise térmica das amostras de (A): *NaC* e (B): *NaCC*. ATD/ATG: 10°C/min; N₂: 100 cm³/min; Padrão: AluminaGas1: Ar 100 cm³/min.

A curva TG (A e B) mostra uma perda de peso contínua durante o aquecimento até 800°C aproximadamente. Esta perda de peso foi devida principalmente à saída da água adsorvida e da água residente nos canais e cavidades da estrutura da zeólita [85]. Dividindo o processo de aquecimento em diferentes etapas temos: (1) no intervalo de temperaturas entre 25-100°C, a perda de peso devida à água adsorvida é de 3,02%; (2) no intervalo de temperaturas entre 100-200°C, a rápida perda de peso (4,57%), mostrada através da inclinação da curva TG, geralmente atribuída à perda da água debilmente ligada. Apesar de que a cela unitária calculada para a clinoptilolita possui 18 moléculas de água, a remoção desta molécula neste intervalo de temperaturas é de aproximadamente 6,7 H₂O por mol de amostra, obtido a partir da fórmula da *NaC* (Tabela 4.2). No intervalo de temperatura entre 200 e 300°C, há perda de peso de 2,69% do peso total da amostra, mostrado pela leve inclinação da curva TG. Neste intervalo de temperatura, há uma perda de água contínua, porém numa taxa menor, correspondente a quatro moléculas por mol de *NaC*. No intervalo entre 300-400°C, a taxa de perda de água corresponde a 1% do peso da amostra (~1,5 H₂O). Entre 400-500°C, a taxa de perda de água, menor que no intervalo anterior, corresponde a 0,38% do peso da amostra

($\sim 0,6 \text{ H}_2\text{O}$). Na etapa de aquecimento na faixa entre $500\text{-}700^\circ\text{C}$, a água ainda retida foi mais lentamente removida. A curva TG na Figura 4.1-B, confirma um menor conteúdo total de água na *NaCC* (10,8%) devido possivelmente ao menor conteúdo de alumínio nesta amostra, como constatado na Tabela 4.1. A curva ATD da amostra *NaC* da Figura 4.1-A revela um pico endotérmico em 113°C , também associado com perda de água nessa temperatura. Em aproximadamente 842°C , a amostra de *NaC* mostra um pico exotérmico possivelmente resultado da amorfização ou perda de cristalinidade da clinoptilolita, com posterior absorção de calor com mínimo ao redor de 780°C . A curva ATD da clinoptilolita calcinada (Figura 4.1-B) apresenta absorção contínua de calor para temperaturas maiores que 300°C . Isto confirma a existência de um material parcialmente amorfo e, conseqüentemente, menos refratário.

4.1.3 Análise por difração de raios X (DRX)

Os difratogramas (DRX) das amostras de *NaC* e *NaCC* são apresentados na Figura 4.2. Os picos característicos do padrão de raios X da clinoptilolita aparecem tabelados no Apêndice A. A partir dos difratogramas da Figura 4.2 observou-se uma diminuição das intensidades relativas dos picos nos ângulos $2\theta = 9,868$, de i. r.=100% para i. r. $\approx 68\%$, e em $2\theta = 22,339$, de i. r.=82,3% para i. r. $\approx 63\%$.

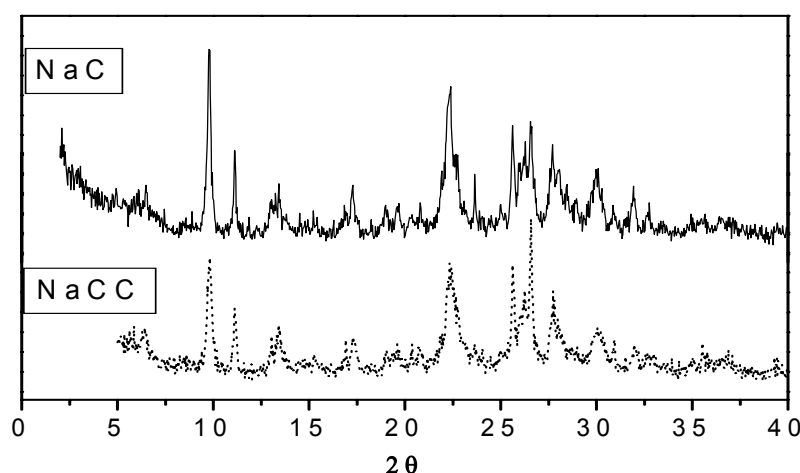


Figura 4.2. Difratogramas da *Na-clinoptilolita* (*NaC*) e a clinoptilolita calcinada (*NaCC*).

A diminuição da intensidade dos picos, manifestada pela amostra calcinada, pode ser devida à parcial destruição da estrutura da *NaC* durante o aquecimento até 700°C , posterior ao tratamento com ácidos e solução concentrada de NH_4Cl .

4.1.4 Espectrofotometria no infravermelho

Os canais da estrutura da clinoptilolita são conformados por conexões sucessivas entre anéis de oito e dez membros, constituídos por tetraedros $Al-O^-$ e $Si-O^-$. Estes anéis formam as chamadas unidades de construção secundárias (SBU), as quais são consideradas como os critérios fundamentais na classificação estrutural das zeólitas.

A utilidade do espectro infravermelho na obtenção de informações importantes relacionadas com a estrutura das zeólitas aparece numa variedade de trabalhos [86]. Contudo, a atribuição de bandas no espectro de minerais cristalinos se torna difícil, devido à complicada estrutura destes materiais e ao grande número de átomos que geralmente conformam suas celas unitárias. Mesmo assim, as representações simplificadas da maioria das zeólitas apresentam centros de vibrações característicos.

O espectro infravermelho da clinoptilolita apresenta quatro grupos de bandas [87], os quais podem ser numerados como segue: (1) bandas associadas com as vibrações internas dos tetraedros $Si-O-Si$ e $Si-O^- - Al$ ou com ligações $Al-O^-$ e $Si-O^-$ ou vibrações de estiramento assimétrico dos tetraedros (TO_4 ; $T=Si$ ou Al), no intervalo entre $1200-950\text{ cm}^{-1}$ e entre $500-420\text{ cm}^{-1}$. No primeiro intervalo aparece a banda de vibração mais forte, encontrada em todas as zeólitas e devida às vibrações internas dos tetraedros. Esta banda é atribuída ao modo de estiramento $T-O$. No segundo intervalo, aparece a segunda banda mais intensa, correspondente ao modo de flexão $T-O$; (2) bandas entre $1600-3700\text{ cm}^{-1}$ originadas pela presença da água na zeólita. Este intervalo possui três bandas típicas: (a) uma banda larga característica de ligação do hidrogênio com íons oxigênio ($O-H$) em torno de 3400 cm^{-1} ; (b) uma banda aguda típica de estiramento vibracional de $O-H$ isolado em 3619 cm^{-1} ; (c) uma banda de flexão do $O-H$ da água em 1640 cm^{-1} . (3) Bandas devidas às vibrações das pseudo-redes correspondentes às unidades estruturais secundárias (SBU) ou vibrações de flexão $T-O$ entre $800-500\text{ cm}^{-1}$. As vibrações de pseudo-redes são insensíveis à natureza química dos cátions localizados nos canais e à relação Si/Al . (4) Bandas associadas com vibrações da rede, as quais aparecem abaixo de 400 cm^{-1} .

A região do espectro infravermelho entre $1200-400\text{ cm}^{-1}$ tem sido usada como impressão digital para zeólitas e complementa o método de caracterização mediante difração de raios X. Os espectros no infravermelho mostrados na Figura 4.3 correspondem às amostras NC e NaC usadas neste estudo.

- A vibração de estiramento $T-O$ aparece no intervalo entre $1000-1025\text{ cm}^{-1}$. Esta banda é útil na estimação do conteúdo de alumínio na rede cristalina da zeólita. A posição exata desta banda é afetada pela relação Si/Al e desloca-se para números de onda menor com o incremento da quantidade de alumínio, em posição tetraédrica.
- A banda forte com centro na região entre $500-420\text{ cm}^{-1}$ (436 cm^{-1}) é atribuída ao modo de vibração $T-O$. Assim, a intensidade desta banda é independente do grau de cristalinidade da amostra (Figura 4.3-B).
- A banda larga em torno de 3600 cm^{-1} é atribuída à interação dos grupos hidroxila da água com os cátions. Outras bandas no intervalo entre $3600-1600\text{ cm}^{-1}$ são atribuídas às ligações dos átomos de hidrogênio das moléculas de água com os átomos de oxigênio superficiais ($\sim 3400\text{ cm}^{-1}$) e à vibração de flexão da molécula de água em 1637 cm^{-1} . A maior intensidade das bandas da amostra *NaCC* no intervalo entre $3400-3220\text{ cm}^{-1}$ com relação à amostra *NaC* (Figura 4.3-A) pode ser devida a uma maior quantidade de átomos de oxigênios superficiais presentes na amostra calcinada. Isto pode indicar uma maior população de grupos $-OH$ superficiais na *NaCC* como resultado da saída do alumínio, durante o tratamento químico e térmico desta amostra.
- Na região das vibrações de pseudo-rede, a posição da banda em 590 cm^{-1} indica a presença de “heulandita Tipo II”, considerando que a clinoptilolita apresenta esta banda em torno de 600 cm^{-1} [86].
- As bandas no intervalo entre $720-674\text{ cm}^{-1}$ (650 cm^{-1}) são sensíveis ao conteúdo de silício no material e, conseqüentemente, à relação Si/Al . Da Figura 4.3-B constatou-se uma maior intensidade desta banda no espectro da amostra *NaC*, possivelmente devida a uma maior relação Si/Al da amostra calcinada (Tabela 4.1).
- A relação entre as intensidades das bandas de pseudo-redes ($650-550\text{ cm}^{-1}$) com as bandas de flexão ($470-410\text{ cm}^{-1}$) de dois espectros individuais pode ser usada na determinação do grau de perda de cristalinidade em zeólitas [86].
- Interferências espectrais fortes nas proximidades das vibrações $-Si-O-Si-$, no intervalo entre $1300-700\text{ cm}^{-1}$, sendo que estes minerais são geralmente constituídos por diferentes tipos de silicatos.

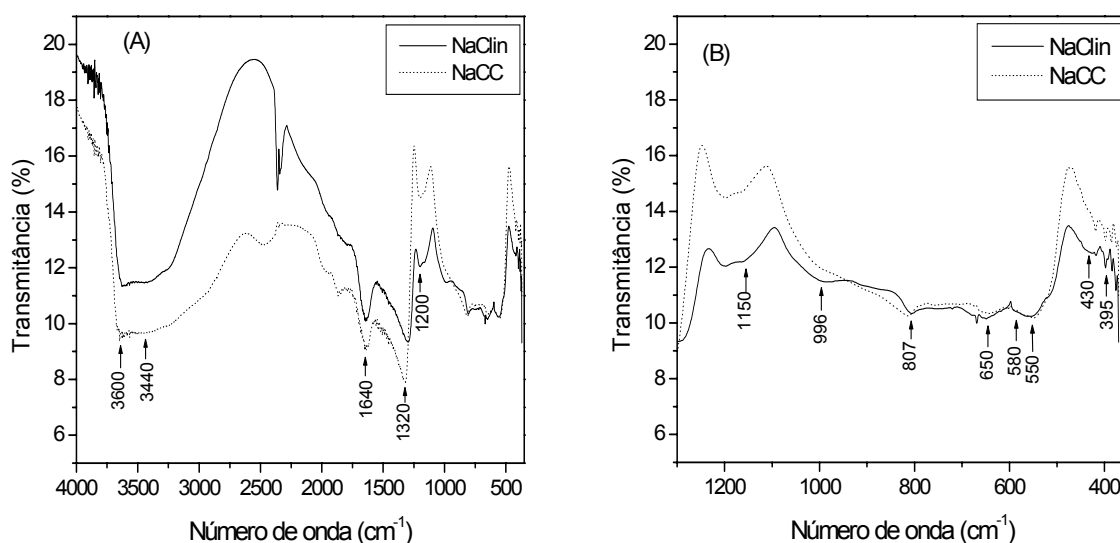


Figura 4.3. Espectros FTIR das amostras *Na-clinoptilolita* e *NaCC*.

4.2 Troca iônica binária

O Apêndice B (Tabelas B1-B12) mostra os dados de composição no equilíbrio para os sistemas de troca binária entre a clinoptilolita e as soluções aquosas dos cátions em estudo.

4.2.1 Isotermas: pontos experimentais e seletividade

As isotermas de troca dos sistemas binários estudados aparecem representadas nas figuras 4.4-4.9. Os pontos experimentais de equilíbrio são representados em termos das frações equivalentes de um dos íons na fase zeólita ($E_i \equiv E_i^{(S)}$) contra a fração equivalente destes na solução aquosa ($E_i \equiv E_i^{(L)}$). Nestes gráficos, os círculos em vermelho representam as composições do contra-íon ou íon entrante e as cruzes em azul, representam as quantidades do íon hóspede. Da forma em que aparecem representadas as isotermas, cada ponto (no equilíbrio) representa: (1) para o contra-íon (A^{z_A+} , Equação 2.115), a composição é lida diretamente do gráfico; a saber, o ponto $E_A^{(L)}, E_A^{(S)}$; (2) para o íon hóspede ou co-íon (B^{z_B+}), a composição de equilíbrio correspondente ao ponto $E_A^{(L)}, E_A^{(S)}$ é o intercepto da isoterma do cátion B^{z_B+} com a reta perpendicular ao eixo das abscissas, passando pelo ponto $E_A^{(L)}, E_A^{(S)}$. Assim, a composição para o cátion B^{z_B+} é $1 - E_A^{(L)}, E_B^{(S)}$.

Embora seja possível o cálculo das composições a partir da análise por um dos cátions numa fase, os pontos experimentais obtidos foram o resultado da análise da solução aquosa pelos diferentes cátions (Tabelas B-1 a B-12). As quantidades catiônicas na fase zeólita foram então obtidas a partir das composições medidas na fase aquosa. Cada ponto das isotermas foi o resultado do valor médio de três experimentos individuais, onde cada composição calculada representou o valor médio de três medidas na fase aquosa.

Na Figura 4.4 aparecem representadas as isotermas de troca iônica do sistema binário Cu^{2+}/Na^{+} -clinoptilolita. Os valores das frações equivalentes das espécies catiônicas em ambas as fases, $E_i^{(S)}$ e $E_i^{(L)}$, foram calculadas a partir das equações 3.3 e 3.4. Os pontos experimentais para ambos os cátions mostraram um comportamento de curva sigmóide (curva c na Figura 2.3). Isto indica uma seletividade reversa do trocador, como função da quantidade de Cu^{2+} na fase líquida, $E_{Cu}^{(L)}$, na temperatura e normalidade total do estudo. Como argumentado na *subseção 2.6.3*, a inflexão mostrada por este tipo de isoterma pode ser resultado da existência de dois ou mais tipos de sítios catiônicos na estrutura da zeólita. Os dados experimentais do cátion Cu^{2+} indicaram uma maior seletividade da zeólita por estes, quando sua concentração na solução aquosa foi $< 36\%$ (ou $E_{Cu}^{(L)} < 0,53$). Este resultado indica que na normalidade total de 0,005 eq/L, há maior adsorção do cátion de transição com relação ao sódio, neste primeiro intervalo de composições da solução aquosa. Apesar disso, para valores de composição na solução $E_{Cu}^{(L)} > 0,59$ ($X_{Cu}^{(L)} > 0,42$), observou-se a preferência da clinoptilolita pelos íons Na^{+} . O comportamento da zeólita nesta faixa de composições pode ser devida à ocupação pelos íons monovalentes de outros tipos de sítios de troca, presentes na clinoptilolita, não ocupados pelos íons Cu^{2+} .

Como discutido na *subseção 2.10.3*, os cátions monovalentes como o Na^{+} ocupam preferencialmente os sítios **C3** e **B4** e **II-1**. A reversão da seletividade da clinoptilolita no segundo intervalo de composições pode ser devida também ao maior valor (negativo) da energia de hidratação, $\Delta G_{s,Cu^{2+}}^0$, do cátion divalente (Tabela 2.5). Assim, a maior estabilização do Cu^{2+} na solução facilita a entrada do cátion Na^{+} na zeólita quando aumenta a concentração deste íon na solução aquosa.

El-Dien *et al.* [88] acreditam que geralmente a forma da isoterma está relacionada com as diferenças entre as energias associadas aos sítios de troca e as energias de hidratação dos cátions que ocupam estes sítios, as quais estão relacionadas com as diferenças entre os raios cristalográficos e a carga destas espécies. Na Tabela 2.5 aparecem as energias livres padrões

de hidratação para diferentes cátions. Estes dados permitem observar a dependência destas energias com a carga e o raio cristalográfico da espécie iônica. Por outro lado, para uma série de íons, aqueles com maiores energias (negativa) de hidratação associadas mostrarão maior estabilização na fase aquosa, através das interações do tipo van der Waals.

David *et al.* [89] consideraram a energia de hidratação como um produto de diferentes tipos de interações independentes. Estes autores propuseram uma equação geral levando em conta as interações íon-água, ao mesmo tempo em que são apenas consideradas as espécies iônicas puras. A equação proposta por estes autores para a energia de hidratação é uma função da carga do íon, seu número de coordenação e raio cristalográfico, além do raio da molécula de água e do número destas moléculas na segunda esfera de hidratação do íon. Por exemplo, a energia de hidratação do Na^+ calculada por estes autores foi de $-82,03 \text{ kcal/mol}$.

Marton [90] usa a teoria de Friedman na interpretação do comportamento das espécies iônicas no interior do adsorvente. Para isto, escreve a energia livre de Gibbs excesso para os cátions $A^{z_A^+}$ e $B^{z_B^+}$ através de uma equação do tipo Margules. Este autor estudou as variações dos parâmetros de interação com variáveis, tais como o tamanho do grupo funcional encarregado da troca iônica (em resinas), assim como o efeito sobre estes parâmetros do raio cristalográfico de alguns íons inorgânicos. Este aspecto será abordado posteriormente, porém, levando em conta a dependência dos parâmetros obtidos a partir dos modelos aplicados aos íons na fase sólida e das energias livres de Gibbs de reação, com variáveis como a relação entre os raios cristalográficos dos íons de troca e a relação entre as energias de hidratação destas espécies.

As isotermas de troca iônica do sistema $Zn^{2+} - Na^+$ são apresentadas na Figura 4.5. Em geral, a forma descrita pelos pontos experimentais do Zn^{2+} é similar à observada para os pontos do Cu^{2+} no sistema $Cu^{2+} - Na^+$. Este fato pode indicar um comportamento similar dos cátions de transição no interior da zeólita; isto justificado pela semelhança nas propriedades (carga e raio cristalográfico) destes cátions. De forma similar ao sistema $Cu^{2+} - Na^+$, a forma sigmóide descrita pelos pontos da isoterma correspondente ao sistema $Zn^{2+} - Na^+$ indica a presença de mais de dois grupos de sítios energeticamente diferentes, ocupados pelos cátions Zn^{2+} , na rede da clinoptilolita. Os pontos experimentais da isoterma do Zn^{2+} revelam que para composições da solução $E_{Zn}^{(L)} < 0,49$ ($X_{Zn}^{(L)} < 0,33$), existe preferência da clinoptilolita pelos cátions Zn^{2+} , sendo revertida esta preferência no sentido do aumento da quantidade do metal divalente na solução ou para valores de composição onde $E_{Zn}^{(L)} > 0,49$. Este resultado

pode ser observado graficamente através da forma côncava dos pontos experimentais do Zn^{2+} , neste segundo intervalo de composições. Até aqui, a clinoptilolita mostra preferência pelos íons Cu^{2+} em relação aos íons Zn^{2+} para baixas concentrações do metal divalente.

Barbosa e van Santen [91] estudaram a estabilidade dos cátions Zn^{2+} em chabacita, a qual contém anéis dos tipos 4MR, 6MR e 8MR, mediante a teoria funcional de densidade periódica (PDFPT). Estes autores usaram dois átomos de alumínio substituindo átomos de silício na mesma cela unitária da rede da zeólita e, como resultado, encontraram diferentes arranjos preferenciais dos cátions Zn^{2+} nos sítios de Brønsted. Assim, os sítios de Brønsted originais resultaram ser mais estáveis quando localizados no anel de menor tamanho (4MR). Os dois sítios de Brønsted gerados pelos átomos de alumínio resultaram ser mais estáveis num arranjo de acordo com a seqüência $O(H)-Al-O^- - Si - O(H)-Al$, localizados no mesmo anel, e não em anéis diferentes. Estes autores encontraram, por outro lado, que a estabilidade do cátion Zn^{2+} foi bastante influenciada pelas deformações da rede da zeólita. Outros dois fatores que contribuíram na estabilização deste cátion foram: a concentração de alumínio na vizinhança do sítio ocupado e a estabilidade relativa dos sítios de Brønsted originais; este último dependendo do tipo de anel ocupado pelos átomos de alumínio. Deste modo, o cátion Zn^{2+} foi mais estável nos anéis de maior número de membros, sendo o anel 8MR, com sítios de Brønsted originais menos estáveis, a configuração de menor energia para este cátion. Este resultado indica uma ocupação preferencial deste cátion numa zeólita, com mais de um tipo de sítio de troca, dependendo da sua estrutura e relação Si / Al e, conseqüentemente, da forma da sua isoterma.

A forma côncava da isoterma do Zn^{2+} no sistema $Zn^{2+} - Na^+$, no intervalo de composição $0,49 < E_{Zn}^{(L)} < 0,96$, indica a preferência da clinoptilolita pelos íons Na^+ com o aumento da quantidade do metal divalente na solução. Este resultado pode ser devido a, neste intervalo de composições, o cátion Na^+ ocupar sítios de troca de menor estabilidade para o Zn^{2+} ; por exemplo, sítios formando parte de configurações ou anéis com menor quantidade de membros e menor número de átomos de alumínio vizinhos. Assim, a menor população de alumínio (e densidade de carga) em torno do sítio de troca provoca a associação de um menor número de moléculas de água próximas a este e, conseqüentemente, menor estabilização dos íons com maior carga e energias de hidratação.

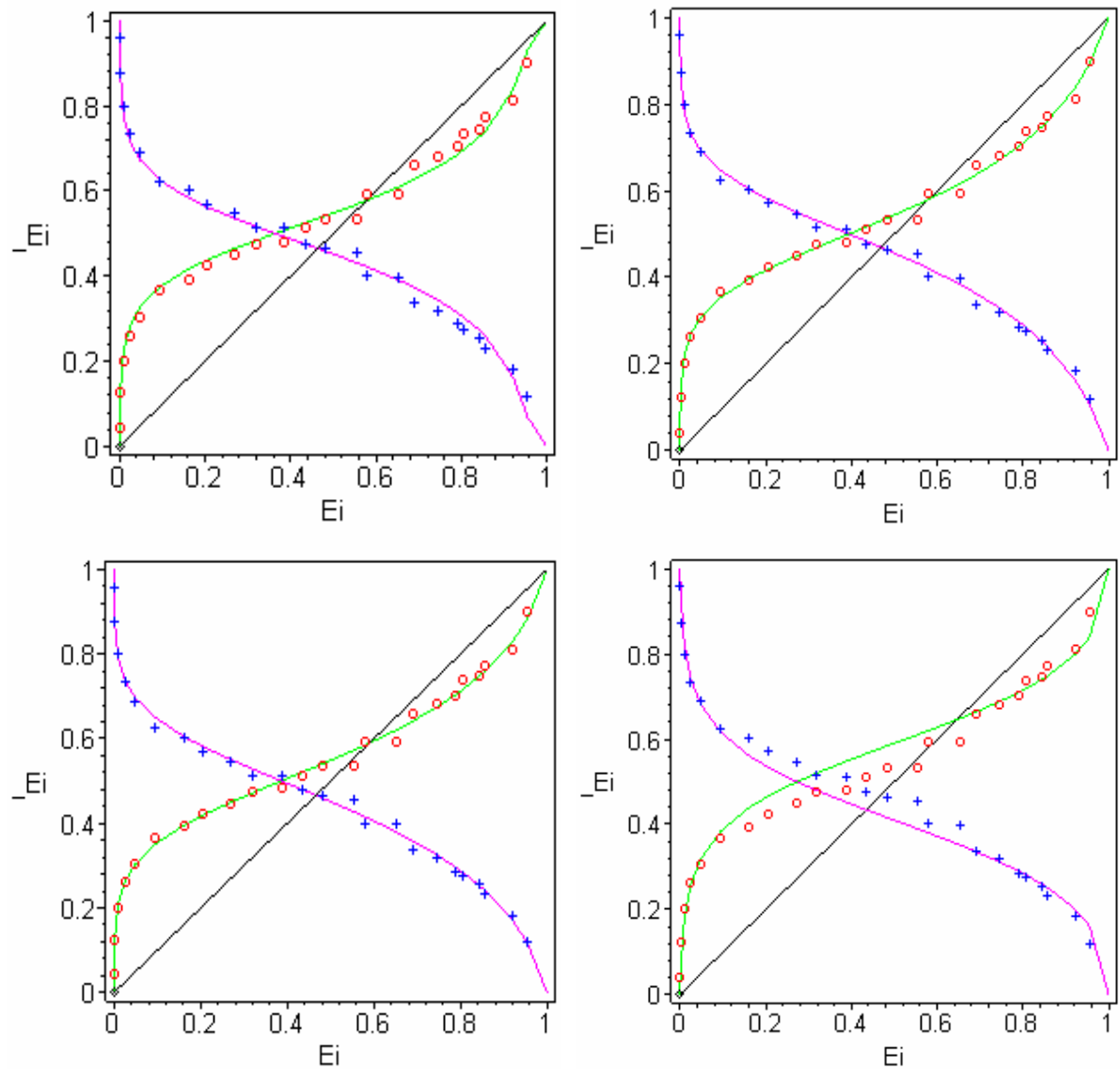


Figura 4.4. Isothermas para o sistema de troca iônica $Na^+ - Cu^{2+}$. Círculos (A^{z_A+}): $E_{Cu}^{(S)}$ vs. $E_{Cu}^{(L)}$; cruces (B^{z_B+}): $E_{Na}^{(S)}$ vs. $E_{Na}^{(L)}$. Superior esquerda (SE): Modelo de Margules (MM); superior direita (SD): Modelo de Van Laar (MVL); inferior esquerda (IE): Modelo de Wilson (MW); inferior direita (ID): Modelo de Porter (MP).

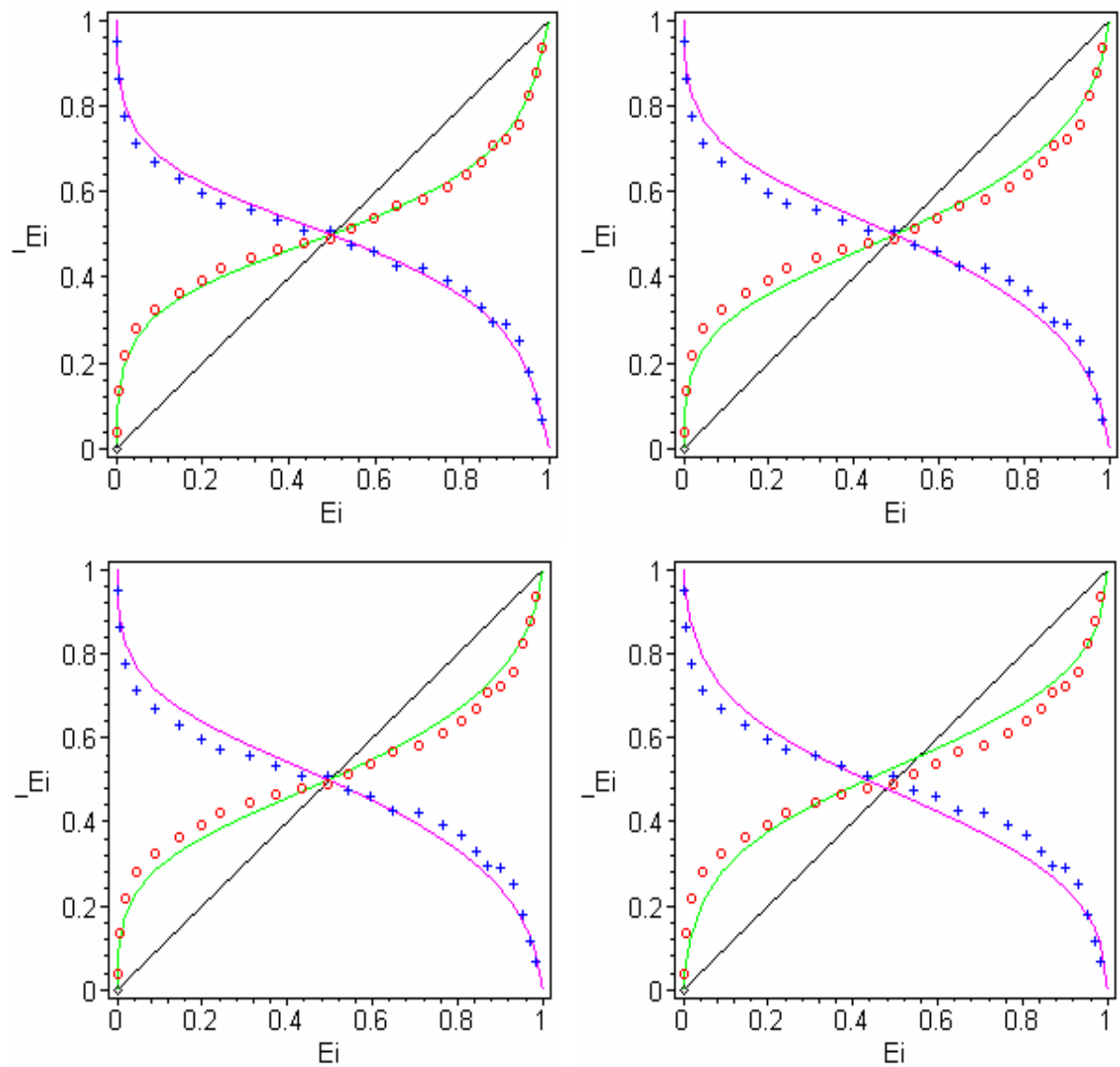


Figura 4.5. Isothermas para o sistema de troca iônica $Na^+ - Zn^{2+}$. Círculos: $E_{Zn}^{(S)}$ vs. $E_{Zn}^{(L)}$; cruzes: $E_{Na}^{(S)}$ vs. $E_{Na}^{(L)}$. (SE): MM; (SD): MVL; (IE): MW; (ID): MP.

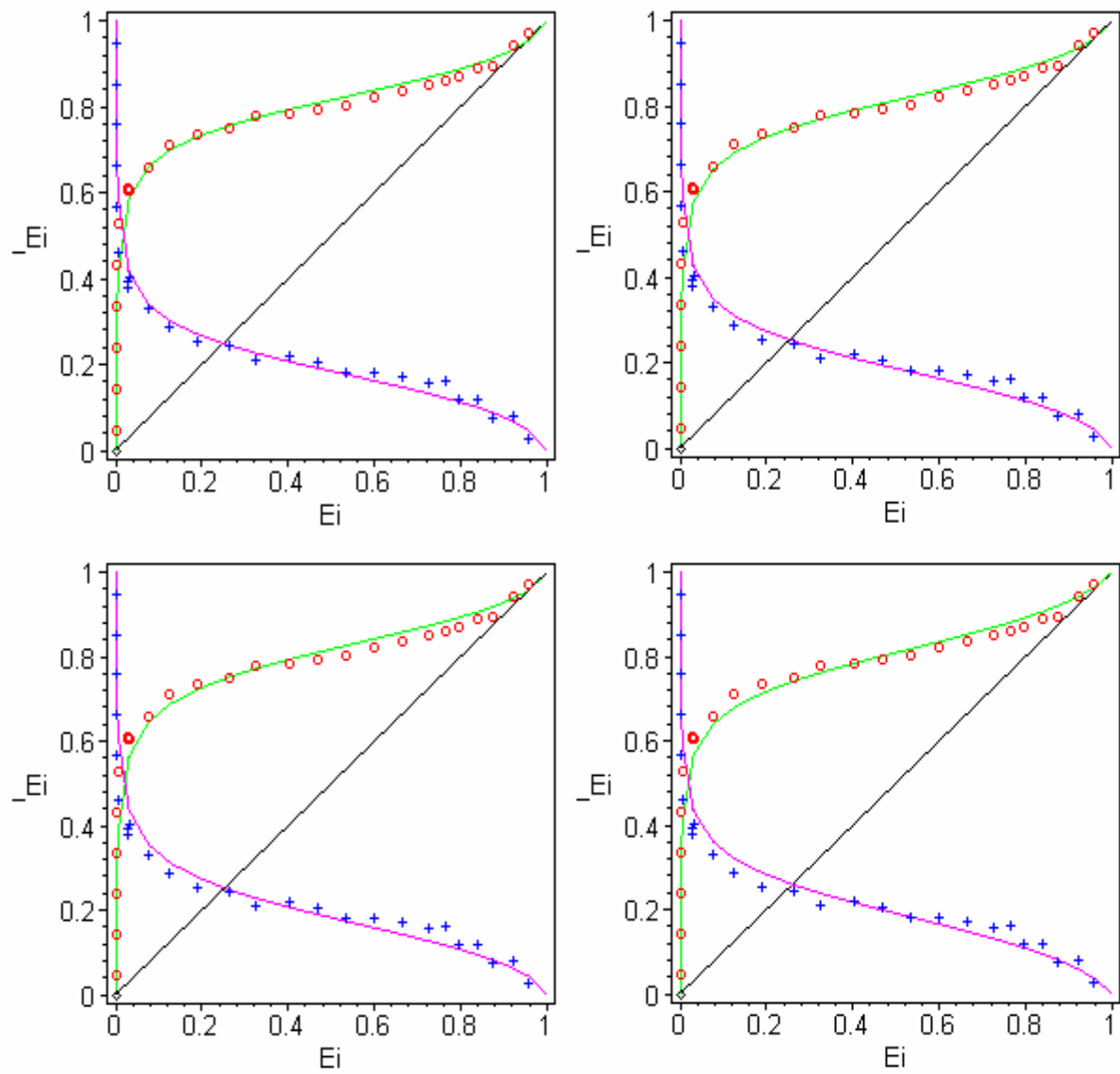


Figura 4.6. Isotermas para o sistema de troca iônica $Na^+ - Pb^{2+}$. Círculos: $E_{Pb}^{(S)}$ vs. $E_{Pb}^{(L)}$; cruzes: $E_{Na}^{(S)}$ vs. $E_{Na}^{(L)}$. (SE): MM; (SD): MVL; (IE): MW; (ID): MP.

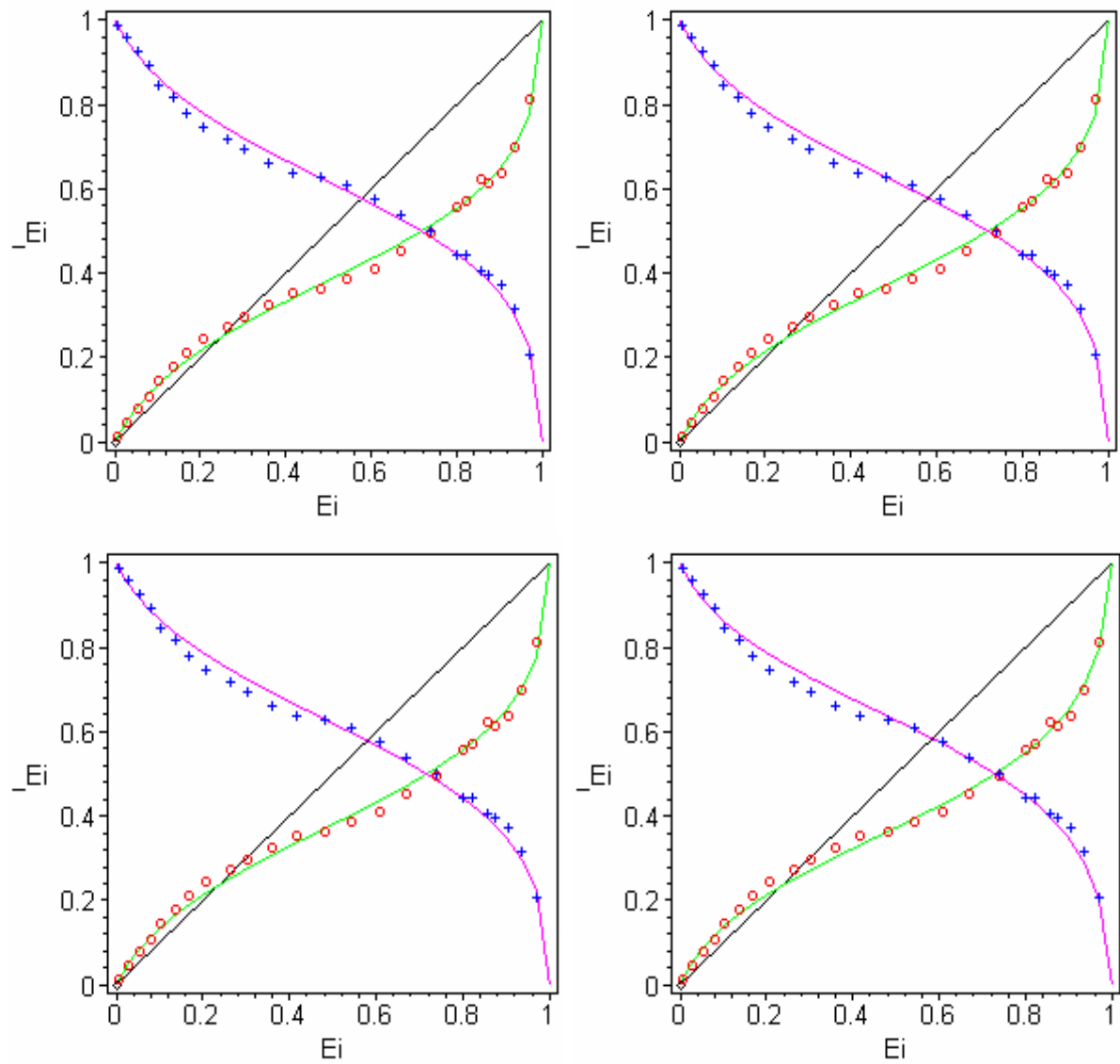


Figura 4.7. Isothermas para o sistema de troca iônica $Zn^{2+} - Cu^{2+}$. Círculos: $E_{Cu}^{(S)}$ vs. $E_{Cu}^{(L)}$; cruces: $E_{Zn}^{(S)}$ vs. $E_{Zn}^{(L)}$. (SE): MM; (SD): MVL; (IE): MW; (ID): MP.

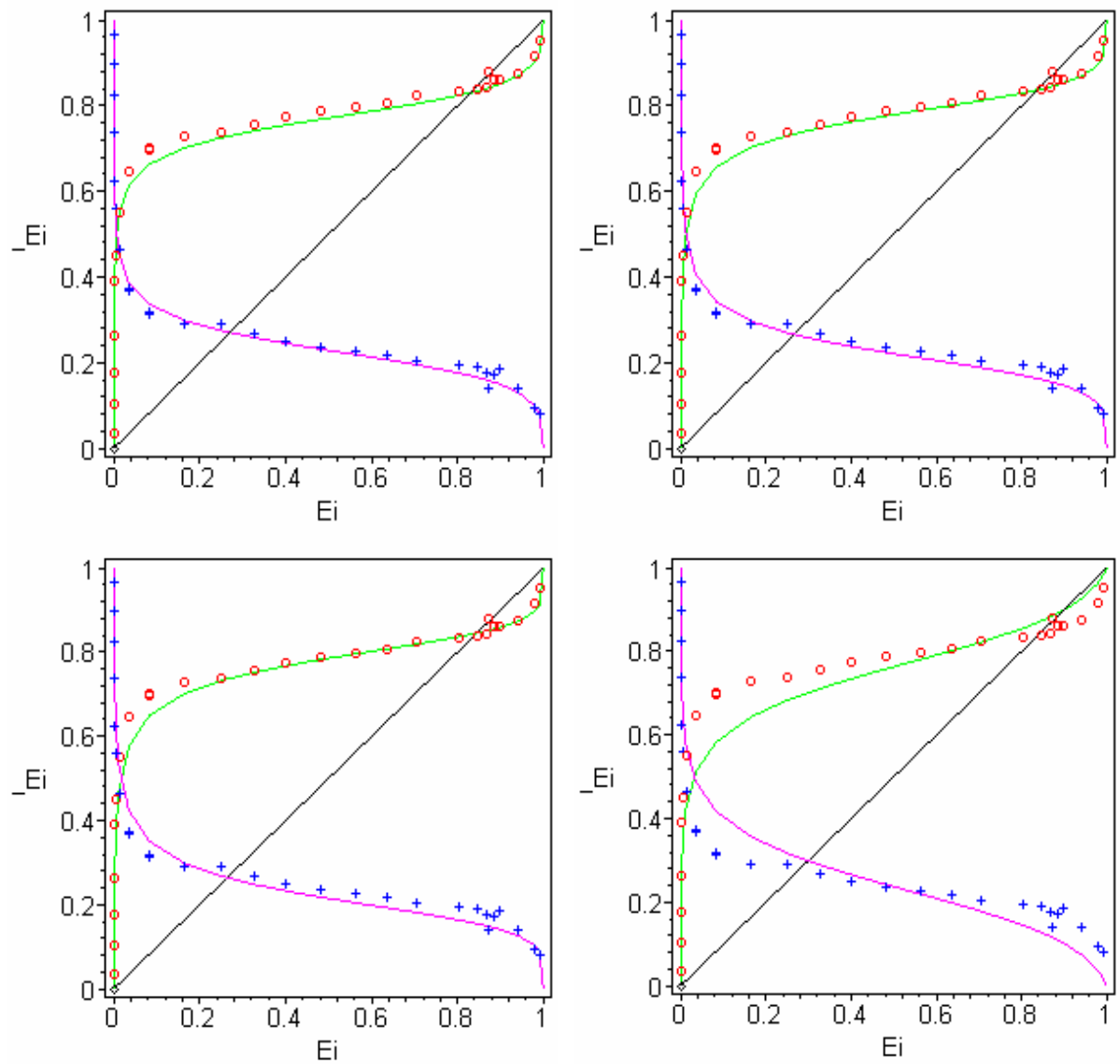


Figura 4.8. Isothermas de troca iônica para o sistema $Cu^{2+} - Pb^{2+}$. Círculos: $E_{Pb}^{(S)}$ vs. $E_{Pb}^{(L)}$; cruzes: $E_{Cu}^{(S)}$ vs. $E_{Cu}^{(L)}$. (SE): MM; (SD): MVL; (IE): MW; (ID): MP.

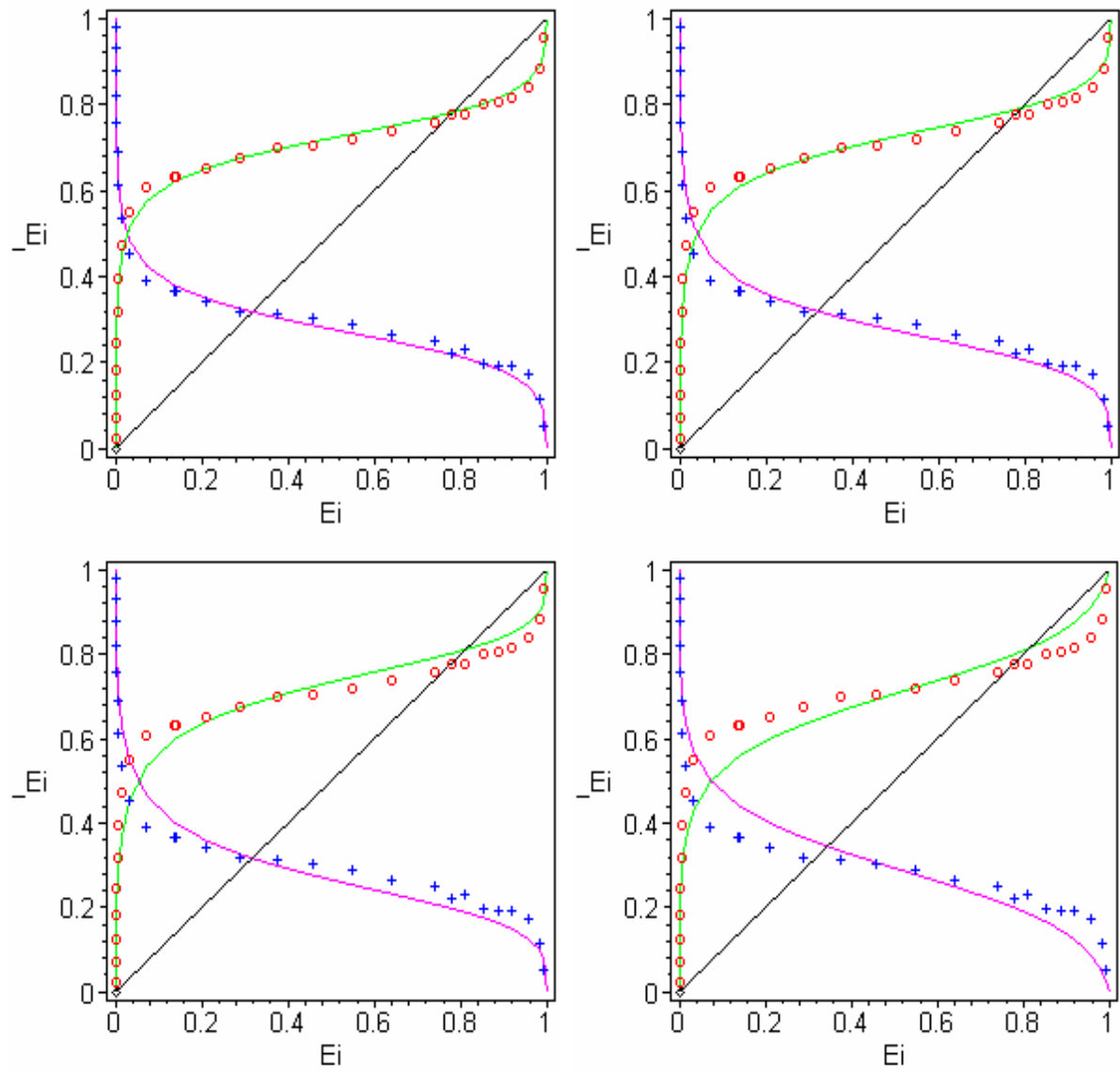


Figura 4.9. Isothermas para o sistema de troca iônica $Zn^{2+} - Pb^{2+}$. Círculos: $E_{Pb}^{(S)}$ vs. $E_{Pb}^{(L)}$; cruzes: $E_{Zn}^{(S)}$ vs. $E_{Zn}^{(L)}$. (SE): MM; (SD): MVL; (IE): MW; (ID): MP.

Yang e Armbruster [33], encontraram quatro posições catiônicas principais na estrutura *HEU*, as quais foram: **II-1**, **A2**, **C3** e **B4**. Na heulandita trocada com metais alcalinos, os tipos de sítios **II-1**, **C3** e **B4** foram encontrados ocupados para as formas *Na*- e *K*-heulandita e os quatro tipos de sítios catiônicos foram ocupados para as formas *Rb*- e *Cs*-heulandita. Assim sendo, os sítios **A2** são mais apropriados para cátions de maior tamanho. Estes autores encontraram, por outro lado, que a posição catiônica no anel *C* foi ideal para compensar a carga localizada nas paredes dos anéis. Conseqüentemente, **C3**, na heulandita trocada, possui sempre a maior população catiônica. Por outro lado, a população do sítio **II-1** foi de 13-26%. Em geral, estes sítios foram ocupados por cátions que apresentam uma fraca interação com a rede tetraédrica. Assim, os cátions Na^+ ocuparão os sítios **II-1**, **A2**, **C3** e **B4** e, da mesma forma, estes podem ser ocupados pelos íons Zn^{2+} . Apesar disso, a competição entre estes cátions pode estar centrada na ocupação dos sítios do tipo **II-1**, o qual pode oferecer maior estabilidade aos cátions monovalentes. Mesmo assim, a troca iônica pode ser vista como um processo onde fatores como as propriedades físico-químicas dos íons individuais, junto com as propriedades estruturais da zeólita (população de átomos de alumínio vizinhos ao sítio de troca, localização dos sítios quanto ao tipo de anel e a relação entre os tipos de grupos de sítios da estrutura) darão origem aos diferentes arranjos de composições catiônicas associadas à rede elétrica da zeólita, para cada composição da solução aquosa e temperatura. Os arranjos elétricos mais estáveis que resultarem da interação dos cátions com a rede da zeólita nos sítios de troca, numa composição dada da solução, são os causadores das distribuições relativas dos cátions entre as duas fases; estes são, de fato, os pontos das isotermas. No extremo da isoterma, onde $E_{Zn}^{(S)} \approx 1$, os íons Zn^{2+} da solução são “forçados” a entrar no interior da zeólita devido à alta concentração relativa destes na solução.

A relação entre as composições dos cátions na fase líquida e na fase adsorvente para o sistema de troca $Pb^{2+} - Na^+$ aparecem representadas na Figura 4.6. A forma de hipérbole retangular mostrada pela isoterma do Pb^{2+} confirma uma fenomenologia típica dos casos onde uma das fases mostra uma forte preferência por um cátion com relação ao outro. O fato de que a isoterma do Pb^{2+} é do tipo *b* (Figura 2.2), evidencia que este cátion ocupa uma grande parte dos tipos de sítios na rede aniônica da clinoptilolita. Além disso, este tipo de perfil indica que as interações entre o metal de transição e a maioria dos sítios da rede cristalina possuem energias de estabilização baixas e muito próximas. No referencial adotado neste trabalho ($E_i^{(S)}$ contra $E_i^{(L)}$), os pontos experimentais da isoterma do Pb^{2+} aparecem em

quase todo o intervalo de composições da solução, acima da diagonal ($E_i^{(S)} = E_i^{(L)}$), para $0 < E_{Pb}^{(L)} < 1$. Este resultado indica a preferência da clinoptilolita pelo cátion Pb^{2+} , com relação ao Na^+ , na normalidade total e temperatura do estudo.

Gunter *et al.* [26] encontraram, mediante análise por micro-sonda, uma amostra de Pb^{2+} -heulandita completamente trocada ($Pb_{4,4}Al_{8,9}Si_{27,1}O_{72} \cdot 6,4H_2O$), além de que a distribuição deste cátion, na estrutura HEU, coincide com a simetria descentrada (*Cm*). Assim, só uma posição M2 (Pb2) ocorre no canal **B**, como mostra a Figura 2.4c. Outros cátions Pb^{2+} foram encontrados no canal **A** em M1, M1', M3 e M3', próximos ao centro do canal (Pb4 e Pb5). No caso da Na^+ -heulandita completamente trocada ($Na_{8,8}Al_{8,9}Si_{27,1}O_{72} \cdot 19,4H_2O$), os cátions Na^+ foram associados com as posições catiônicas M1 (Na1), M2 (Na2) e M3 (Na3) (Figura 2.4b). O sítio Na2 foi encontrado 80% ocupado e os sítios com relação simétrica M2 e M2' foram ocupados de maneira simultânea. O Na2 é coordenado por 2O10 e O1 da rede e cinco moléculas de H_2O do canal. O deslocamento do Na2 no sentido da parede do canal pode permitir a completa ocupação do canal **B** pelo Na^+ .

A considerável preferência da clinoptilolita pelos cátions Pb^{2+} pode ser interpretada a partir da baixa energia de hidratação deste cátion (associada ao seu grande raio cristalográfico ($r_{M^{2+}}$)), em relação com o resto dos metais de transição divalentes estudados. Assim, apesar da sua maior carga, este cátion ocupa todos os tipos de sítios da estrutura HEU.

Na Figura 4.7 aparecem os pontos experimentais das isotermas de troca para o sistema $Cu^{2+} - Zn^{2+}$ -clinoptilolita. Os pontos (em vermelho) que representam as frações equivalentes do Cu^{2+} , revelam um comportamento típico de seletividade reversível, porém em menor grau que as mostradas pelos sistemas $Cu^{2+} - Na^+$ - e $Zn^{2+} - Na^+$ -clinoptilolita. Nesta figura, os pontos experimentais do cátion Cu^{2+} dão mostra de uma leve preferência da clinoptilolita por este cátion para valores de composições da solução no intervalo $0 < E_{Cu}^{(L)} < 0,30$. Para composições da solução nas quais $E_{Cu}^{(L)} > 0,30$, a zeólita foi mais seletiva aos cátions Zn^{2+} . Esta maior preferência da zeólita pelo Cu^{2+} para baixas concentrações pode ser devida a sua alta interação com a rede da zeólita e a sua maior energia de hidratação, o qual provoca uma maior população relativa destes cátions em sítios com maior densidade de carga e moléculas de água associadas.

As formas descritas pelas isotermas da Figura 4.7 evidencia uma diferença muito pequena na preferência relativa da clinoptilolita pelos íons Zn^{2+} , com relação aos contra-íons

Cu^{2+} para $E_{Cu}^{(L)} > 0,30$. Este comportamento pode ser resultado da competição destes cátions pela ocupação de sítios energeticamente semelhantes nos cristais da clinoptilolita; sendo isto produto da proximidade entre os raios cristalográficos e as energias de hidratação destes cátions. Contudo, a pequena diferença entre as seletividades relativas (em todo o intervalo de composição) da zeólita favorece aos íons Zn^{2+} . Neste caso, a diferença entre as energias de hidratação pode explicar o melhor acomodação relativo dos íons Zn^{2+} , em sítios do tipo **II-1** no canal *A*, os quais oferecerão menor estabilidade para os cátions Cu^{2+} .

Langella *et al.* [92] encontraram semelhante seletividade da clinoptilolita pelos íons Zn^{2+} e Cu^{2+} . Chmielewska [93] reportou a clinoptilolita como um trocador não seletivo por estes cátions. No entanto, a seletividade pode ser influenciada pela composição catiônica hospede do mineral usado como adsorvente, como encontrado por Capelletti *et al.* [94].

As figuras 4.8 e 4.9 representam, respectivamente, os pontos experimentais das isotermas correspondentes aos sistemas $Pb^{2+} - Cu^{2+}$ - e $Pb^{2+} - Zn^{2+}$ -clinoptilolita. Os pontos experimentais para o Pb^{2+} , correspondentes ao sistema $Pb^{2+} - Cu^{2+}$, descreveram uma hipérbole retangular acima da diagonal no intervalo de composições da solução $0 < E_{pb}^{(L)} < 0,84$. Este resultado mostra a maior preferência da clinoptilolita pelos cátions Pb^{2+} . Os pontos das isotermas do sistema $Pb^{2+} - Zn^{2+}$ mostraram comportamento similar ao sistema $Pb^{2+} - Cu^{2+}$. Mesmo assim, quando o Zn^{2+} é um dos cátions participantes da troca, a clinoptilolita mostra preferência pelos íons Pb^{2+} , num intervalo mais estreito de composições; isto é, para frações do Pb^{2+} na solução tais que $0 < E_{pb}^{(L)} < 0,75$. Este resultado confirma a preferência da zeólita pelos cátions Zn^{2+} , com relação aos Cu^{2+} , de forma independente, na presença dos íons Pb^{2+} . Isto denota que os cátions divalentes de maior raio competem, em maior extensão, pela ocupação de sítios energeticamente semelhantes.

O intervalo de preferência da clinoptilolita pelos cátions Pb^{2+} no sistema $Pb^{2+} - Na^+$, resultou ser $0 < E_{pb}^{(L)} < 0,89$. Esta observação pode ser causada pela semelhante estabilização dos cátions Pb^{2+} e Na^+ , nos diferentes tipos de sítios da zeólita, diferente do que foi observado em relação aos sistemas $Pb^{2+} - Cu^{2+}$ e $Pb^{2+} - Zn^{2+}$.

De forma geral, os pontos das isotermas das figuras 4.4 a 4.9 mostram, no extremo da isoterma de alta concentração do contra-íon, que: (1) o cátion Cu^{2+} substitui mais facilmente o cátion Na^+ do que o cátion Zn^{2+} ; (2) o cátion Pb^{2+} substitui mais facilmente o cátion Na^+ do que o Cu^{2+} e o Zn^{2+} ; (3) o cátion Pb^{2+} substitui mais facilmente o Zn^{2+} do que o Cu^{2+} .

Isto indica que o cátion Cu^{2+} pode oferecer maior estabilização à rede da zeólita do que o resto dos cátions em sítios de alta população catiônica (ou centros de alta energia de interação, como os do tipo **C3**), embora a população deste cátion nos demais sítios, mais apropriados para cátions grandes e de baixa energia de hidratação, seja muito menor. Por outro lado, os cátions Pb^{2+} e Na^+ , de baixa interação com a rede, são mais prováveis de serem encontrados ocupando todos os tipos de sítios da rede cristalina da clinoptilolita.

4.2.2 Modelos: parâmetros binários e seletividade

As figuras 4.4-4.9 representam os traços das isotermas para os diferentes sistemas de troca, obtidos através do uso dos modelos de Margules (MM), Van Laar (MVL), de Wilson (MW) e de Porter (MP), representados mediante curvas contínuas nos gráficos das isotermas.

Por simples inspeção, os dados obtidos para os sistemas que contêm o Na^+ conseguem se ajustar adequadamente aos três modelos. Não obstante, quando a clinoptilolita mostra grande preferência por um dos cátions, num intervalo de composições, e esta preferência é invertida num outro intervalo, a curva (modelo) se afasta dos pontos experimentais nas partes desta, com forte mudança de inclinação. Este resultado foi observado para os sistemas $Pb^{2+} - Cu^{2+}$ e $Pb^{2+} - Zn^{2+}$, quando os dados das isotermas são representados pelos modelos de Wilson e de Porter. Em geral, o modelo de Margules mostrou ser o mais adequado para todos os sistemas estudados na análise visual das curvas e os pontos experimentais, excetuando o caso do modelo de Wilson e Van Laar, aplicados ao sistema $Cu^{2+} - Na^+$.

A seletividade da clinoptilolita pelos cátions em solução foi analisada quantitativamente através dos resultados que aparecem listados na tabela 4.4. Nesta apresentam-se os valores dos parâmetros de ajuste dos dados experimentais aos diferentes modelos aplicados ($P2 \equiv A_{12}, A'_{12}, G_{12}$ e $P3 \equiv A_{21}, A'_{21}, G_{21}$), da constante de equilíbrio K , calculada através do parâmetro $P1$ ($= \ln K$) e da energia livre de Gibbs padrão de reação (ΔG^0). Para cada sistema o cátion “1” é o íon hóspede e o cátion “2”, o contra-íon ou íon “entrante”. Dos valores numéricos obtidos para o parâmetro $P1$ para os diferentes pares de troca, observou-se uma coincidência satisfatória entre estes valores, apesar das diferenças estruturais entre os modelos aplicados. Este resultado demonstra a consistência dos modelos utilizados.

Tabela 4.4. Parâmetros calculados para sistemas binários através dos modelos. Constante de equilíbrio (K); energia livre de Gibbs de reação (ΔG^0); TN : 0,005 eq/L; T : 303 K. Modelos: M, Margules; VL, Van Laar; W, Wilson.

Sistema 1 □ 2	Adsorvente (homoiônico)	Modelo	Parâmetros binários			K	ΔG^0 (J/mol)
			$P1$	$P2$	$P3$		
$2Na^+ \square Cu^{2+}$	<i>Na-clinoptilolita</i>	M	-2,0853	-0,5545	-4,7006	0,124	5170
		VL	-2,1384	-1,9214	-6,1939	0,117	5301
		W	-2,1622	7,5676	1,1288	0,115	5360
$2Na^+ \square Zn^{2+}$	<i>Na-clinoptilolita</i>	M	-2,6603	-1,4921	-4,2959	0,070	6595
		VL	-2,7095	-2,2968	-4,3794	0,067	6717
		W	-2,7129	5,0773	1,8210	0,066	6725
$2Na^+ \square Pb^{2+}$	<i>Na-clinoptilolita</i>	M	-0,6100	-3,0376	-1,8981	0,543	1512
		VL	-0,5836	-2,8893	-2,2070	0,558	1447
		W	-0,6223	2,0676	3,2875	0,537	1543
$Zn^{2+} \square Cu^{2+}$	<i>Zn-clinoptilolita</i>	M	-0,5446	-2,3911	-1,7781	0,580	1350
		VL	-0,5411	-2,3860	-1,8193	0,582	1341
		W	-0,5609	1,6865	3,3178	0,571	1391
$Cu^{2+} \square Pb^{2+}$	<i>Cu-clinoptilolita</i>	M	1,7178	-7,6791	-1,1179	5,57	-4228
		VL	1,6047	-9,8763	-2,9775	4,98	-3978
		W	1,4772	1,5572	15,3784	4,38	-3662
$Zn^{2+} \square Pb^{2+}$	<i>Zn-clinoptilolita</i>	M	1,2032	-6,7434	-1,9352	3,33	-2983
		VL	1,1724	-7,1891	-3,0917	3,23	-2906
		W	1,1099	2,1456	8,8159	3,03	-2751

A tabela 4.5 apresenta os valores dos parâmetros de ajuste calculados a partir dos modelos de Margules e Van Laar usando a equação de Chien-Null (Equação 2.57). A partir destes resultados observou-se que para o modelo de Margules $A_{21} = (D_{21}^2 + D_{12}^2) / 2D_{21}$ e $A_{12} = (D_{12}^2 + D_{21}^2) / 2D_{12}$. A relação entre estes parâmetros, no caso do modelo de Van Laar: $A'_{21} = D_{21}$ e $A'_{12} = D_{12}$, sendo justamente esta a relação entre os parâmetros ($P2$ e $P3$) obtidos

mediantes estes dois modelos, a partir da comparação destes valores nas tabelas 4.4 e 4.5. A tabela 4.6 mostra uma comparação entre os parâmetros estimados a partir dos modelos de Margules e Van Laar usando os dados analíticos tomados do trabalho reportado por Pabalan [10] para os sistemas Na^+ / K^+ e Na^+ / Ca^{2+} usando clinoptilolita como adsorvente e os valores destes parâmetros calculados por este autor, mediante o modelo de Margules.

Tabela 4.5. Parâmetros dos sistemas binários calculados mediante os modelos de Margules e Van Laar a partir da equação de Chien-Null nas condições experimentais da Tabela 4.4.

Sistema (1 □ 2)	Adsorvente (homoiónico)	Modelo	Parâmetros		
			$P1$	$P2 = D_{12}$	$P3 = D_{21}$
$2Na^+ \square Cu^{2+}$	Na-clinoptilolita	M	-2,0853	-1,0938	-0,1290
		VL	-2,1384	-1,9214	-6,1939
$2Na^+ \square Zn^{2+}$	Na-clinoptilolita	M	-2,6603	-2,6629	-0,9249
		VL	-2,7095	-2,2968	-4,3794
$2Na^+ \square Pb^{2+}$	Na-clinoptilolita	M	-0,6100	-1,7061	-2,7302
		VL	-0,5836	-2,8893	-2,2069
$Zn^{2+} \square Cu^{2+}$	Zn-clinoptilolita	M	-0,5446	-1,7028	-2,2899
		VL	-0,5411	-2,3860	-1,8193
$Cu^{2+} \square Pb^{2+}$	Cu-clinoptilolita	M	1,7178	-0,3187	-2,1894
		VL	1,6047	-9,8763	-2,9775
$Zn^{2+} \square Pb^{2+}$	Zn-clinoptilolita	M	1,2032	-1,0262	-3,5759
		VL	1,1724	-7,1892	-3,0917

Tabela 4.6. Comparação dos parâmetros usando dados experimentais da literatura.

$Na^+ \square K^+$	Na-clinoptilolita	M [^]	3,22	-1,4116	-0,9889	25,03	-7980
		M [*]	3,17	-1,4602	-0,9364	23,69	-7846
		VL [♦]	3,17	-1,5046	-0,9807	23,65	-7842
$2Na^+ \square Ca^{2+}$	Na-clinoptilolita	M [^]	-1,65	-1,2246	-2,6729	0,19	4090
		M [*]	-0,77	-0,8846	-2,1857	0,46	1912
		VL [♦]	-0,80	-1,2742	-2,3408	0,45	1981

[^]Resultados obtidos por Pabalan [10]. Dados de sistema 0,5 N e 298 K. Modelo de Margules.

^{*}Resultados obtidos neste trabalho, usando os dados de Pabalan [10] e modelo de Margules.

[♦]Resultados obtidos neste trabalho, usando os dados de Pabalan [10] e modelo de Van Laar.

Os parâmetros $P2$ são constantes e dependem, para cada par binário, da estrutura do modelo aplicado. No modelo de Margules, A_{12} e A_{21} estão relacionados com os coeficientes de atividade binários, γ_i^∞ do componente i na mistura sólida.

Elprince *et al.* [62] expressaram os coeficientes de atividade binários dos íons a diluição infinita através de uma equação do tipo Margules. A partir das equações 2.38 e 2.39, os coeficientes de atividade dos cátions a diluição infinita podem ser calculados através dos parâmetros, sendo $A_{21} = \ln \gamma_2^\infty$ e $A_{12} = \ln \gamma_1^\infty$. Estes valores correspondem às interseções das curvas de $\gamma_i^{(S)}$ contra $x_i^{(S)}$.

Na tabela 4.7 apresentam-se os valores calculados para os coeficientes de atividade dos íons a diluição infinita na fase zeólita segundo o modelo de Margules (equações 2.112 e 2.113) e o modelo de Van Laar (equações 2.48 e 2.49).

Tabela 4.7. Relação entre os parâmetros obtidos pelos modelos de Margules e Van Laar.

Sistema 1 □ 2	A_{12}	A_{21}	A'_{12}	A'_{21}	$R = \frac{A_{12}}{A_{21}}$	$R' = \frac{A'_{12}}{A'_{21}}$	R / R'
$Na^+ - Cu^{2+}$	-0,5545	-4,7006	-1,9214	-6,1939	0,1180	0,3102	0,3803
$Na^+ - Zn^{2+}$	-1,4921	-4,2959	-2,2968	-4,3794	0,3473	0,5245	0,6623
$Na^+ - Pb^{2+}$	-3,0376	-1,8981	-2,8893	-2,2070	1,6003	1,3092	1,2224
$Zn^{2+} - Cu^{2+}$	-2,3911	-1,7781	-2,3860	-1,8193	1,3448	1,3115	1,0254
$Cu^{2+} - Pb^{2+}$	-7,6791	-1,1179	-9,8763	-2,9775	6,8692	3,3170	2,0709
$Zn^{2+} - Pb^{2+}$	-6,7434	-1,9352	-7,1891	-3,0917	3,4846	2,3253	1,4986

Uma forma útil de comparação dos modelos de Margules e Van Laar entre sim é através do valor da relação entre os parâmetros encontrados para cada sistema, usando estes dois modelos. A partir destes valores, listados na tabela 4.7 (e valores de R / R'), estes modelos ajustam de forma similar os dados dos sistemas $Zn^{2+} - Cu^{2+}$ e $Na^+ - Pb^{2+}$, sendo mais divergentes na medida do aumento da diferença de seletividades da zeólita pelos cátions de troca, como é o caso dos sistemas $Na^+ - Cu^{2+}$ e $Cu^{2+} - Pb^{2+}$.

Os valores do coeficiente de atividade binário do cátion i quando sua fração molar se aproxima a zero numa mistura binária dos cátions i e j , γ_{ij}^∞ (na convenção fração molar, sendo $\gamma_{ij}^\infty \equiv \exp(A_{ij})$; $i \neq j$; idem para A'_{ij}), teoricamente iguais a zero, são apresentados na tabela 4.8. A partir destes valores pode-se observar que o modelo de Margules é menos adequado para os casos de sistemas onde a zeólita manifesta forte preferência por um dos cátions de troca, seja este o co-íon (“1”) ou o contra-íon (“2”), como são os casos dos sistemas

$Na^+ - Cu^{2+}$ e $Cu^{2+} - Pb^{2+}$; isto refletido no valor de γ_{ij}^∞ quando i ou j , mais preferido pela zeólita se encontra infinitamente diluído na presença do cátion menos preferido por esta fase, como são os casos de $\gamma_{Na,Cu}^\infty$ e $\gamma_{Pb,Cu}^\infty$. Estes desvios foram observados em menor extensão para o caso do modelo de Van Laar, sendo este modelo mais apropriado que o modelo de Margules nos casos de grande diferença de seletividade do trocador pelos cátions envolvidos na reação de troca. Contudo, a alteração dos valores dos coeficientes de atividade $\gamma_{Na,Cu}^\infty$ e $\gamma_{Pb,Cu}^\infty$ reflete uma falha fenomenológica destes modelos, mas, por outro lado, demonstra a dificuldade da existência de cátions Na^+ ou Pb^{2+} numa solução sólida infinitamente diluída, ambos de forma independente, na presença de íons Cu^{2+} . Esta observação pode justificar a presença de sítios na estrutura da clinoptilolita não ocupados pelos cátions Cu^{2+} .

Tabela 4.8. Coeficientes de atividade dos cátions a diluição infinita.

Sistema 1 □ 2	Margules		Van Laar	
	γ_{12}^∞	γ_{21}^∞	γ_{12}^∞	γ_{21}^∞
$Na^+ - Cu^{2+}$	0,5744	0,0091	0,1464	0,0020
$Na^+ - Zn^{2+}$	0,2249	0,0136	0,1006	0,0125
$Na^+ - Pb^{2+}$	0,0479	0,1499	0,0556	0,1100
$Zn^{2+} - Cu^{2+}$	0,0915	0,1690	0,0920	0,1621
$Cu^{2+} - Pb^{2+}$	0,0005	0,3270	0,0001	0,0509
$Zn^{2+} - Pb^{2+}$	0,0012	0,1444	0,0008	0,0454

Os valores encontrados para os parâmetros mediante a aplicação da equação de Wilson aos dados dos diferentes sistemas binários foram sempre positivos (Tabela 4.4). Os parâmetros deste modelo foram interpretados por Fletcher *et al.* [68] como diferenças entre energias de interação de pares de íons iguais e distintos. Assim, para o par 1-2 temos:

$$G_{12} = (v_2 / v_1) \exp[-(\lambda_{12} - \lambda_{11}) / RT], \quad (4.1)$$

onde v_1 e v_2 são os volumes molares dos componentes “1” e “2” puros e $\lambda_{12} - \lambda_{11}$ é a diferença entre as energias de interação de pares de íons diferentes e iguais no interior da zeólita. Estas diferenças de energias foram calculadas para os sistemas de troca binária estudados e seus valores aparecem na tabela 4.9. Daqui encontrou-se maior estabilização da rede da clinoptilolita com a formação do par $Pb-Pb$ ($\lambda_{21} - \lambda_{22}$) a partir do par $Cu-Pb$, onde o

cátion Cu^{2+} foi o íon hóspede. Por outro lado, a menor estabilização da rede da clinoptilolita observou-se no caso do sistema $Na^+ - Pb^{2+}$ quando o processo envolve a formação do par $Na-Na$ ($\lambda_{12} - \lambda_{11}$) a partir do par $Na-Pb$. Esta diferença entre energias de interação é muito menor que a encontrada para a diferença $\lambda_{21} - \lambda_{22}$, entre os pares $Pb-Na$ e $Pb-Pb$, o qual pode ser resultado de uma grande estabilização da rede, quando formado o par $Pb-Pb$. De forma geral, a diferença entre as energias $\lambda_{21} - \lambda_{22}$ para o sistema $M^{z_M+} - Pb^{2+}$ foi tanto maior quanto menor foi a preferência da clinoptilolita pelo cátion M^{z_M+} .

Tabela 4.9. Diferença entre energias de interação de pares de cátions.

Sistema (1 □ 2)	$\lambda_{12} - \lambda_{11}$ [J/mol]	$\lambda_{21} - \lambda_{22}$ [J/mol]
$Na^+ \square Cu^{2+}$	-7847	-8169
$Na^+ \square Zn^{2+}$	-6235	-8874
$Na^+ \square Pb^{2+}$	-2285	-14336
$Zn^{2+} \square Cu^{2+}$	-11664	-13200
$Zn^{2+} \square Pb^{2+}$	-9918	-19139
$Cu^{2+} \square Pb^{2+}$	-9604	-21141

4.2.3 Constante de equilíbrio e energia livre de Gibbs padrão de reação

A série de seletividade da clinoptilolita pelos cátions aquosos na normalidade e temperatura deste estudo pode ser deduzida a partir dos valores calculados das constantes de equilíbrio, K e das energias livres de Gibbs padrão de reação, ΔG^0 , apresentadas na tabela 4.4. Geralmente, estas séries são representadas mediante uma seqüência dos símbolos das espécies iônicas separados pelos sinais $>$, $<$, \approx , etc.

A partir dos valores K e ΔG^0 calculados, encontrou-se uma maior seletividade relativa da clinoptilolita pelo cátion Pb^{2+} quando os materiais de partida foram as formas homo-iônicas $Cu^{2+} - e Zn^{2+} - clinoptilolita$. A análise destes valores para os sistemas $Na^+ - Cu^{2+}$ e $Na^+ - Zn^{2+}$, a partir da $Na^+ - clinoptilolita$, resultou na preferência da zeólita pelos cátions Na^+ . Com estes resultados verifica-se mais uma vez que a $Na^+ - clinoptilolita$ mostra maior seletividade pelos cátions Na^+ e Pb^{2+} nas condições deste estudo. Por outra parte, ainda quando a isoterma descrita pelo sistema $Pb^{2+} - Na^+ - clinoptilolita$ ($TN = 0,005$ eq/L) evidencia uma grande seletividade da zeólita pelo cátion de transição, o valor de K encontrado para este sistema indica uma maior seletividade pelos cátions Na^+ . Este resultado

pode ser devido ao valor calculado de K representar o valor da constante de equilíbrio de reação, a qual só depende da temperatura.

O sinal do valor de ΔG^0 indica o sentido no qual a reação de troca é um processo espontâneo. Assim, se no sentido direto ($1 \rightarrow 2$, por exemplo) este valor é negativo, o processo é energeticamente favorecido no sentido direto. Deste modo, os valores de ΔG^0 encontrados para cada sistema binário indicam uma seqüência de seletividade da clinoptilolita seguindo a série: $Na^+ > Pb^{2+} \square Cu^{2+} > Zn^{2+}$.

Retomando o caráter energético da seletividade do adsorvente pelos cátions aquosos e a dependência desta com as propriedades intrínsecas dos íons e, conseqüentemente, com a energia de hidratação destas espécies (a 298 K, por exemplo), relacionam-se a seguir os parâmetros e grandezas calculadas (Tabela 4. 4) com estas variáveis. A Figura 4.10 mostra as variações de K e ΔG^0 com a razão entre as energias de hidratação (A) e a razão entre os raios cristalográficos (B) dos íons da troca. No gráfico (A) observou-se que o sistema de troca com valor mais elevado da relação entre as energias de hidratação dos cátions mostrou também um maior valor de K , sendo M_1 = íon hóspede e M_2 = contra-íon. Constatou-se, por outro lado, que o sistema $Zn^{2+} - Cu^{2+}$, cujos cátions possuem a menor diferença as energias de hidratação, mostrou também um valor quase nulo da constante de equilíbrio. Embora não observado para o sistema $Na^+ - Pb^{2+}$, o valor de K próximo a zero encontrado para este sistema explica que a similar seletividade da clinoptilolita por ambos os cátions não é apenas uma conseqüência da relação entre as energias de hidratação dos cátions. Apesar do maior valor da sua carga, o grande raio iônico do cátion Pb^{2+} favorece neste uma baixa energia de hidratação, ao mesmo tempo que permite uma alta polarizabilidade dos seus elétrons mais externos. A alta polarizabilidade do cátion Pb^{2+} , conseqüência do seu grande rio iônico, faz com que a seletividade da clinoptilolita por este cátion, à normalidade total de 0,005 eq/L, seja maior que a mostrada por um íon monovalente com baixa energia de hidratação, como é caso do Na^+ . Este resultado pode ser explicado através do encontrado por Gunter *et al.* [26] com relação à ocupação dos sítios de troca da estrutura HEU (Figura 2.4). Estes autores encontraram que os sítios do tipo II-1, de baixa energia de interação, foram totalmente ocupados pelos cátions Pb^{2+} , não sendo desta maneira, no caso dos cátions Na^+ , como mostram as figuras 2.4b e 2.4c.

A Figura 4.10 (B) prova que a energia livre de Gibbs padrão de reação para cada sistema binário possui uma dependência linear com a relação entre os raios cristalográficos dos

cátions. Para os pares de troca estudados, esta dependência resultou ser: $\Delta G^0 = -11,06 + 12,81(r_{M_1}/r_{M_2})$; $r = 0,96$. De forma similar, a medida que diminui o valor da relação entre o raio do cátion hóspede (r_{M_1}) e do contra-íon (r_{M_2}), a energia livre de reação torna-se mais negativa.

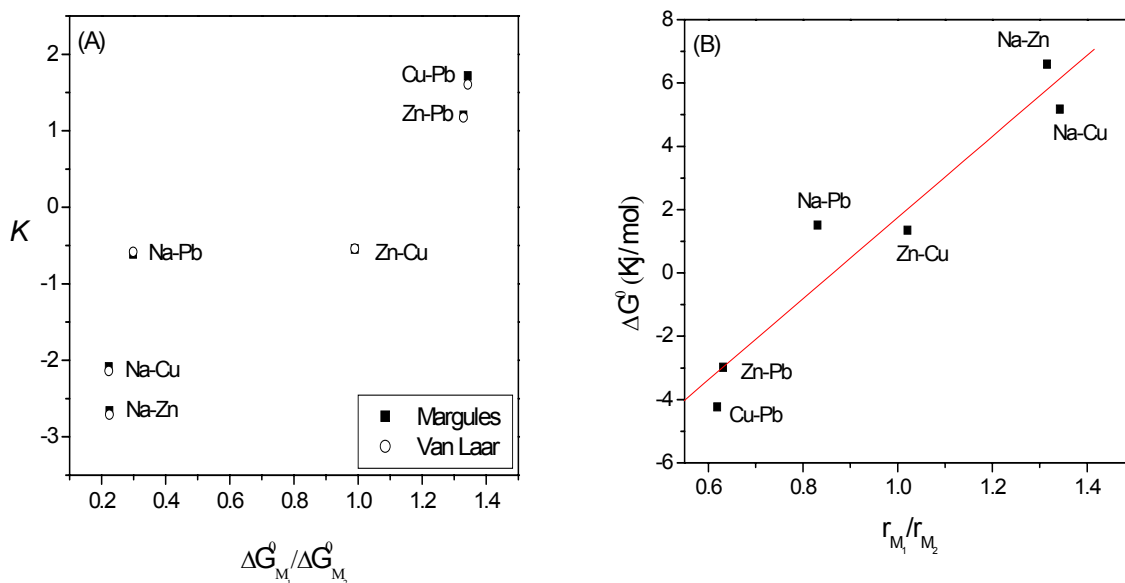


Figura 4.10. Constante de equilíbrio K e energia livre padrão de reação ΔG^0 como funções da relação entre as energias de hidratação (A) e os raios cristalográficos dos cátions (B).

Wang e Xu [31], relacionaram o coeficiente de partição do cátion entre uma fase eletrolítica e outra adsorvente com três fatores. Estes foram: (1) a energia livre de Gibbs padrão de reação, $\Delta G_{n,M^{z+}}^0$, e a energia livre de Gibbs de formação $\Delta G_{f,M^{z+}}^0$ do cátion M^{z+} . As diferenças entre estas energias caracterizam a afinidade da ligação entre um cátion substituinte e um sítio numa estrutura cristalina dada. (2) o efeito do raio do cátion sobre o coeficiente de partição (K_d) e (3) a diferença entre os potenciais químicos do contra-íon e o íon hóspede na solução aquosa, num estado padrão. Estes autores encontraram que a contribuição do segundo fator do modelo para um sistema de troca pode atingir o valor de 34 kcal/mol, para cátions divalentes em calcita.

Na literatura aparecem reportadas as séries de seletividade, constantes de equilíbrio e energias livres de Gibbs padrões para reações de troca entre cátions de transição, alcalinos e alcalinos terrosos. Estes valores têm sido estimados a partir de diferentes modelos, sobre diversos materiais adsorventes. O estudo do sistema $Na^+ - Ag^+$ por Barrer e Falconer [95]

abriu o caminho para o uso de adsorventes na recuperação de prata, a partir de descartes da indústria fotográfica. Neste caso, a constante de equilíbrio encontrada foi 11,4 usando *chabacita* (CHA) como adsorvente a 25°C. A série de seletividade reportada para alguns cátions, mostrada pela *chabacita*, foi: $K^+ > Ag^+ > NH_4^+ > Pb^{2+} > Na^+ > Ca^{2+} > Li^+$ [96] e $K^+ > NH_4^+ > Ag^+ \geq Pb^{2+} > Na^+ > Ca^{2+} > Li^+$ [97].

As zeólitas naturais são com frequência muito seletivas pelos íons Pb^{2+} [98, 99]. Os valores da K para o sistema $Na^+ - Pb^{2+}$ são elevados principalmente para mordenita (MOR), phillipsita (PHI) e clinoptilolita. A troca $2Na^+ \rightleftharpoons Pb^{2+}$ com ferrierita (FER) foi irreversível [98]. Outros resultados foram as isotermas de troca iônica correspondentes ao sistema $Cu^{2+} - Na^+ - CHA$ [4] e $Cu^{2+} - Na^+ - CLINO$ [100], e a troca $Zn^{2+} - Na^+ - CLINO$ [101].

Langella *et al.* [92], encontraram que para os sistemas de troca $Na^+ - Cu^{2+}$ e $Na^+ - Zn^{2+}$, os valores calculados para as constantes de equilíbrio, K , foram 0,11 e 0,10, respectivamente, similares aos valores encontrados neste trabalho.

Na literatura aparece uma grande quantidade de resultados acerca da seletividade relativa de adsorventes cristalinos (ou não) por cátions em solução aquosa, a diferentes temperaturas e normalidades totais da solução externa. Não obstante, são poucos os trabalhos onde aparecem explicitados os dados experimentais que geram estes resultados. Da comparação dos valores dos parâmetros de ajuste listados na tabela 4.6 observou-se que os valores de K reportados [10] e encontrados neste trabalho para o sistema $K^+ - Na^+ - clinoptilolita$ são semelhantes e guardam alguma diferença no caso do sistema $Ca^{2+} - Na^+ - clinoptilolita$. A diferença entre os valores de K neste último pode ser devida à eliminação de pontos experimentais, possivelmente tidos em conta por este autor.

4.2.4 As funções γ e g^E / RT

As variações dos coeficientes de atividade $\gamma_i^{(S)}$ e das energias livres de Gibbs excesso de mistura g^E / RT , com a composição na zeólita, obtidas mediante os diferentes modelos, aparecem representadas nas figuras 4.11-4.16. Estas figuras mostram também uma comparação gráfica entre os valores dos coeficientes de seletividade corrigidos, calculados a partir dos dados experimentais ($f_{obs} = \ln \tilde{K}$; Equação 2.134) e seus valores preditos pelos modelos ($f_{mod} = \ln \tilde{K}$; Equação 2.135), o quais serão discutidos posteriormente.

Um aspecto de destaque observado no comportamento dos gráficos $\gamma_i^{(S)}$ contra $x_i^{(S)}$ foi a simetria (ou assimetria) mostrada pela função γ , para cada sistema de troca. No caso do sistema $Na^+ - Cu^{2+}$ (Figura 4.11), estas funções, obtidas mediante os três modelos, mostraram assimetria com respeito ao centro de composições na zeólita. A assimetria destas funções é uma consequência direta da diferença entre os valores dos parâmetros de interação calculados a partir dos modelos. Por outro lado, o afastamento do intercepto entre as funções γ para ambos os cátions com relação ao centro de composições decresce no sentido: $Cu^{2+} - Pb^{2+} \approx Zn^{2+} - Pb^{2+} > Na^+ - Cu^{2+} > Na^+ - Zn^{2+} > Na^+ - Pb^{2+} > Zn^{2+} - Cu^{2+}$. Esta série pode ser confirmada a partir da diferença entre os valores dos parâmetros calculados mediante cada modelo (Tabela 4.4). No caso do sistema $Na^+ - Cu^{2+}$ (Figura 4.11), estas funções obtidas mediante os três modelos mostraram assimetria com respeito ao centro de composições na zeólita. Por outro lado, o afastamento da interseção entre as funções γ para ambos os cátions, com relação ao centro de composições, decresce no sentido: $Cu^{2+} - Pb^{2+} \approx Zn^{2+} - Pb^{2+} > Na^+ - Cu^{2+} > Na^+ - Zn^{2+} > Na^+ - Pb^{2+} > Zn^{2+} - Cu^{2+}$. Esta série pode ser confirmada a partir da diferença entre os valores dos parâmetros calculados, mediante cada modelo (Tabela 4.4). Além disso, as diferenças entre os parâmetros mostraram que a assimetria da função γ pode ser positiva ou negativa, em dependência do sinal desta diferença. Assim, γ se desloca a esquerda ou a direita com respeito ao centro de composições (Figuras 4.11-4.16). Os casos com mais marcada assimetria foram os sistemas $Cu^{2+} - Pb^{2+}$ (-) e $Na^+ - Cu^{2+}$ (+), adotando uma convenção arbitrária. O sinal que representa o sentido da assimetria dependerá de qual a forma homo-iônica da zeólita e da seletividade relativa da clinoptilolita pelos cátions. Quando o sinal da diferença $A_{12} - A_{21}$ foi negativa (à direita do centro de composições), significou que a fase sólida possui maior afinidade pelo contra-íon (ou íon “2”) e vice-versa. A partir disto, observou-se também que o sistema com menor assimetria na função γ foi o $Zn^{2+} - Cu^{2+}$, o qual indica que a clinoptilolita, nas condições deste estudo, mostrou seletividade semelhante por ambos os cátions, ao longo do intervalo de composições da fase zeólita.

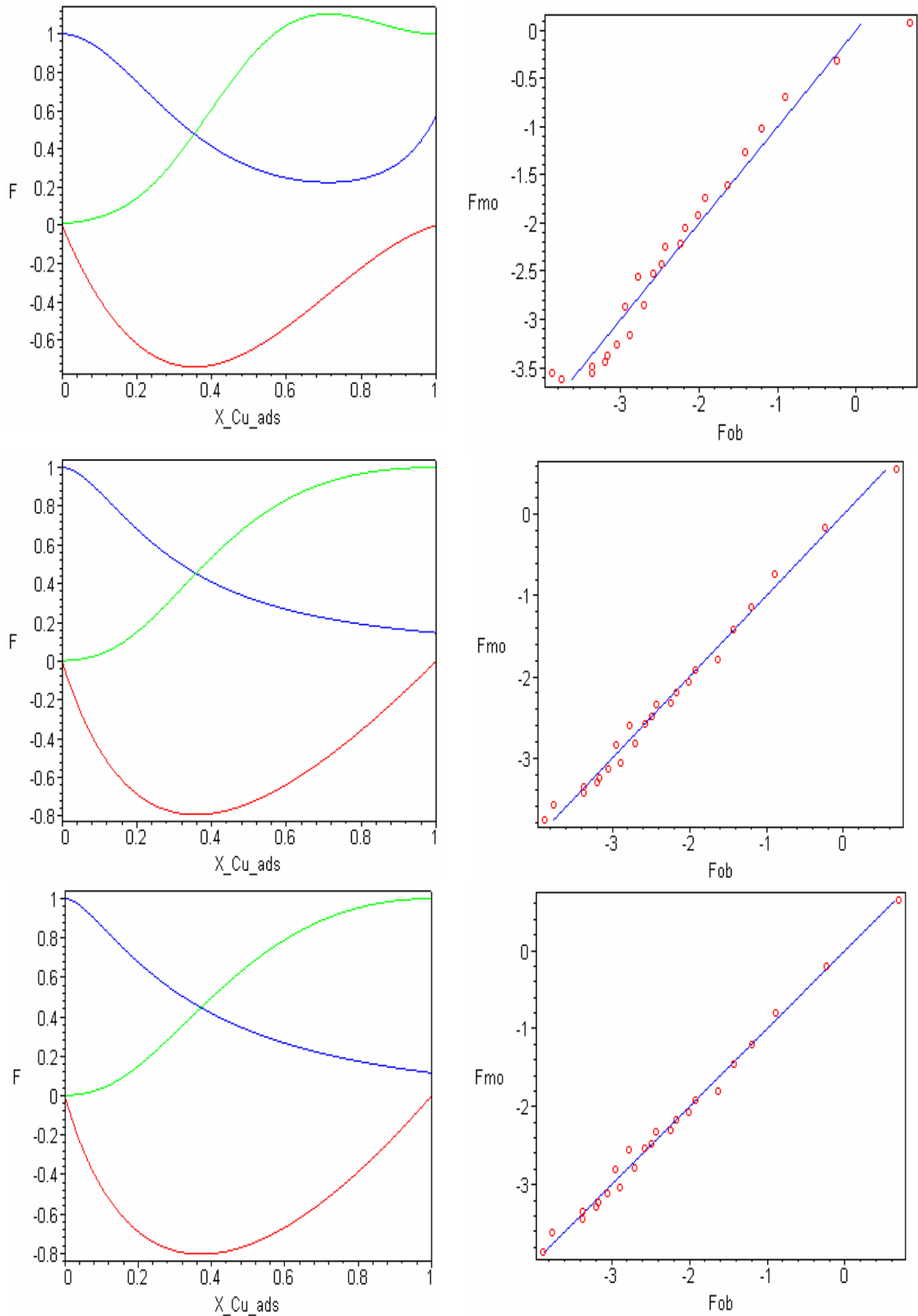


Figura 4.11. Sistema $Na^+ - Cu^{2+}$. Modelos (esquerda): MM (superior), MVL (centro), MW (inferior). F (g^E / RT , vermelho; $\gamma_{Cu}^{(S)}$, verde, $\gamma_{Na}^{(S)}$, azul). Direita: f_{Mod} vs. f_{obs} .

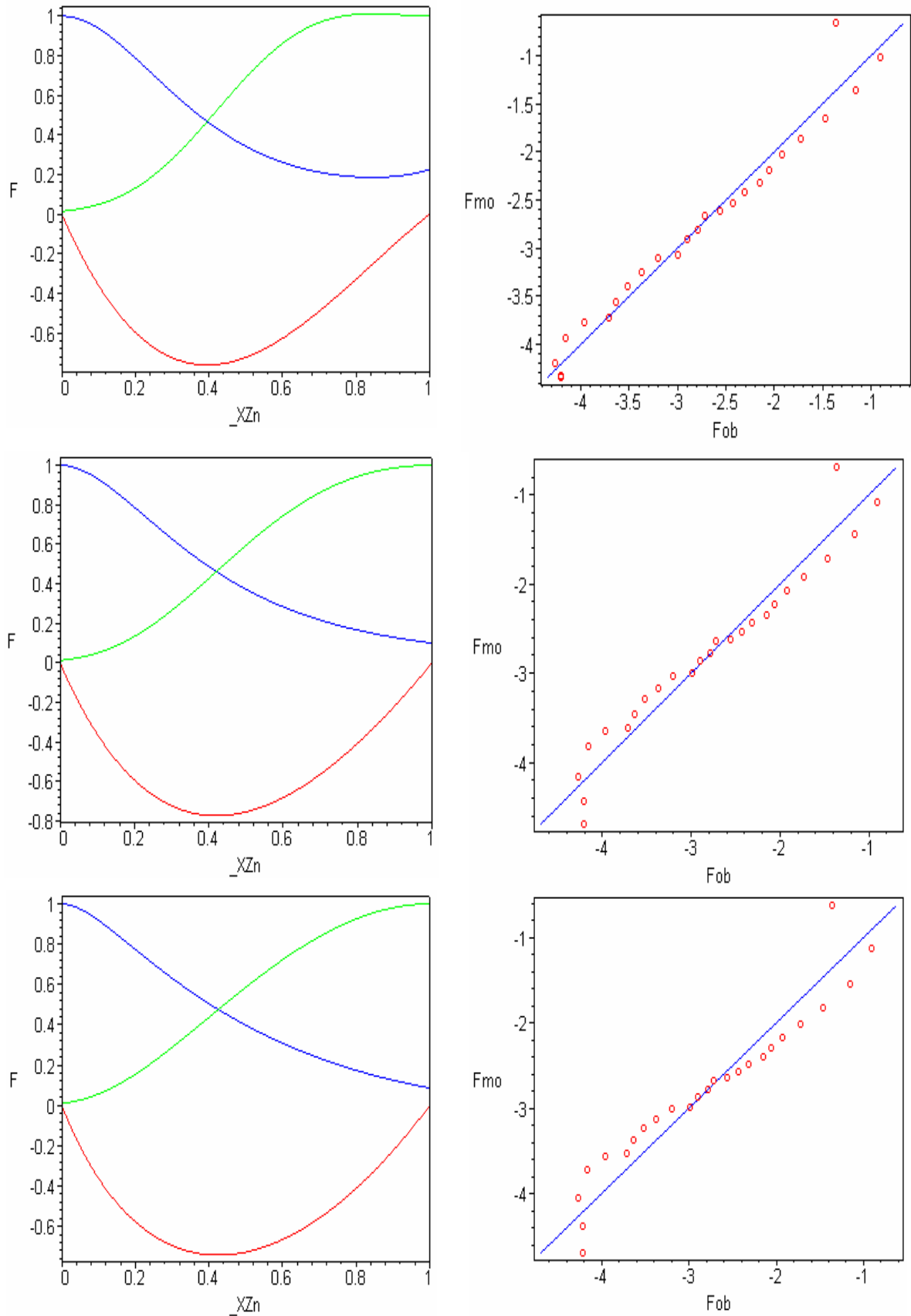


Figura 4.12. Sistema $Na^+ - Zn^{2+}$. Modelos (esquerda): MM (superior), MVL (centro), MW (inferior). F (g^E / RT , vermelho; $\gamma_{Zn}^{(S)}$, verde, $\gamma_{Na}^{(S)}$, azul). Direita: f_{Mod} vs. f_{obs} .

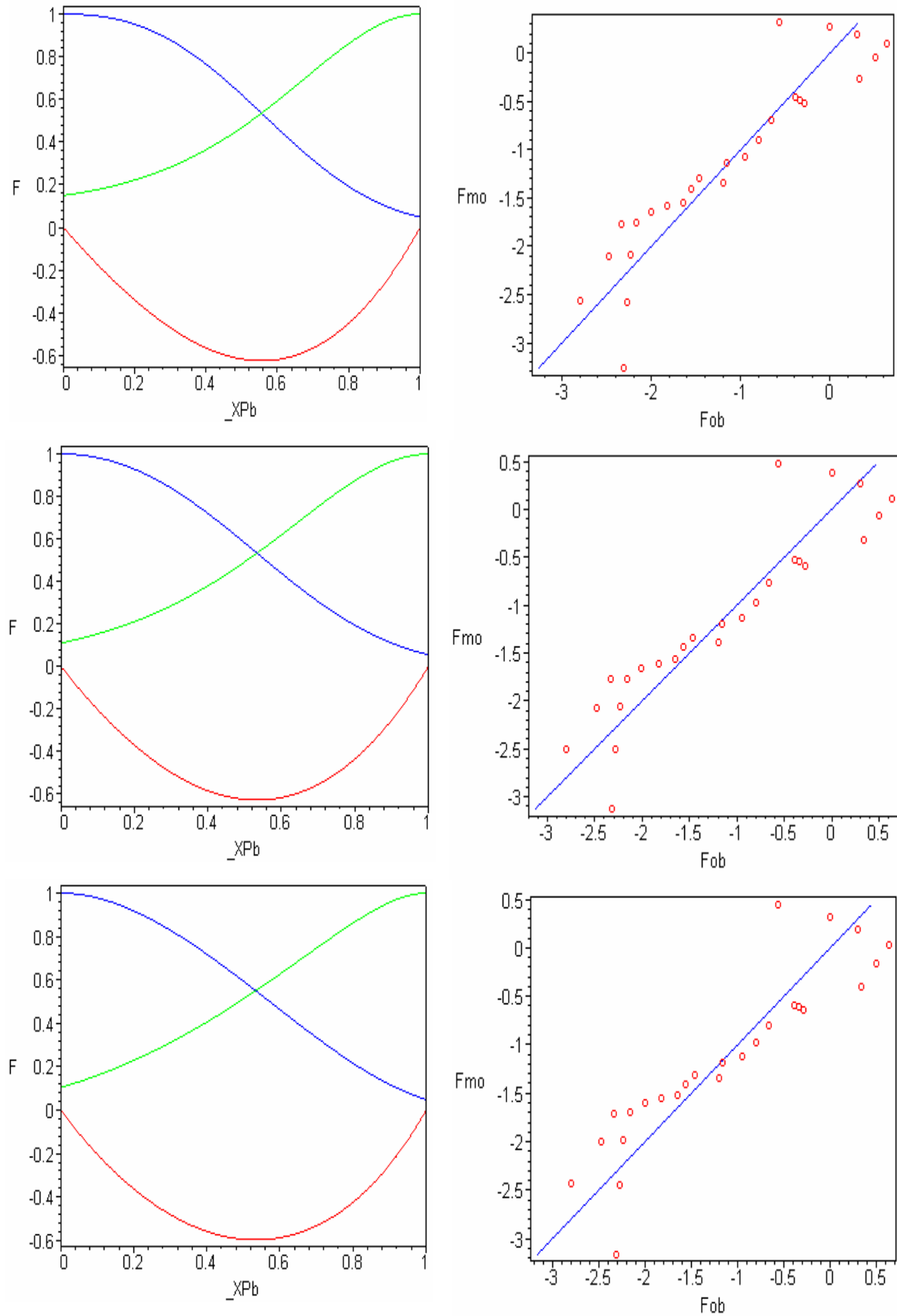


Figura 4.13. Sistema $Na^+ - Pb^{2+}$. Modelos (esquerda): MM (superior), MVL (centro), MW (inferior). F (g^E/RT , vermelho; $\gamma_{Pb}^{(S)}$, verde, $\gamma_{Na}^{(S)}$, azul). Direita: f_{Mod} vs. f_{obs} .

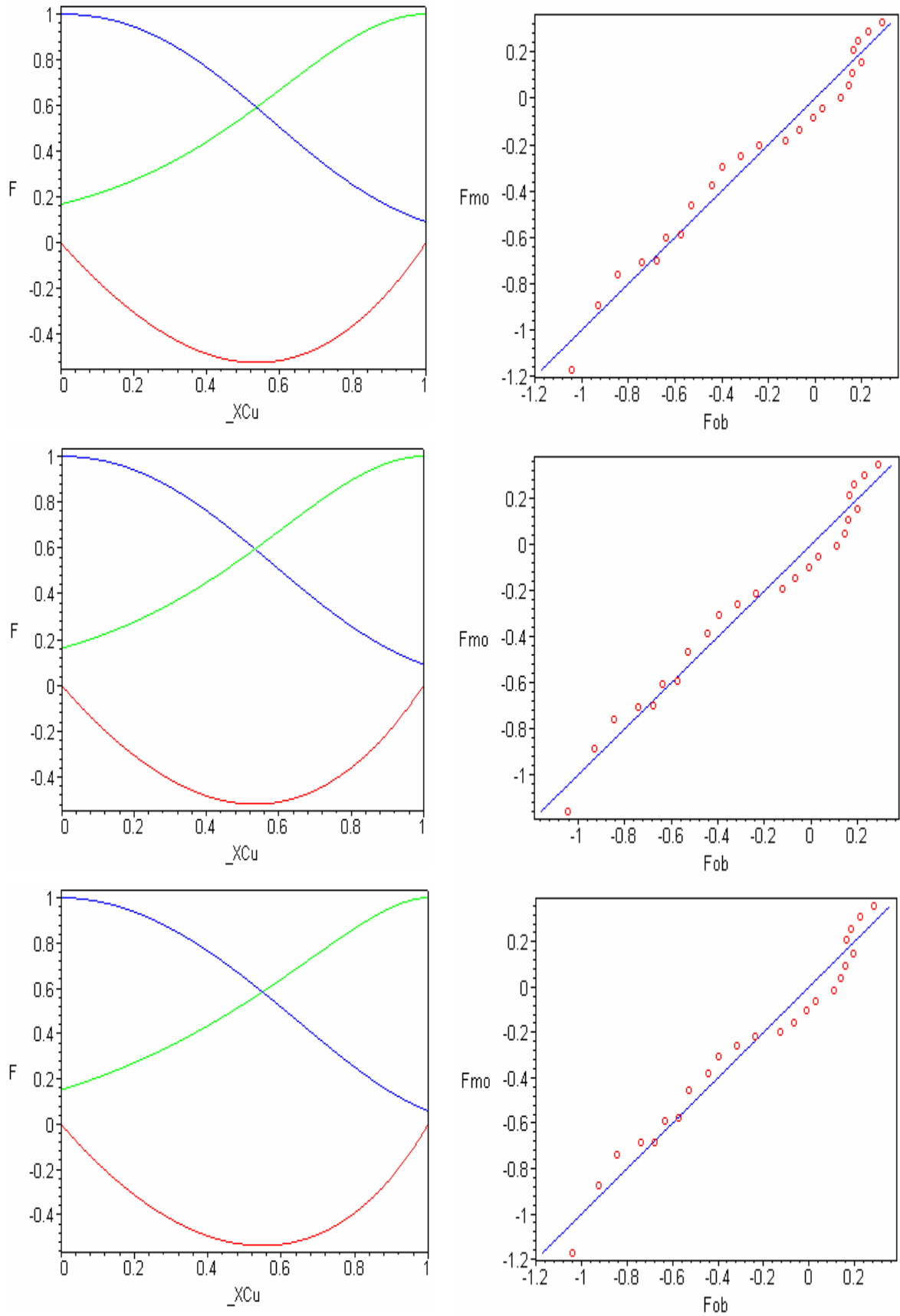


Figura 4.14. Sistema $Zn^{2+} - Cu^{2+}$. Modelos (esquerda): MM (superior), MVL (centro), MW (inferior). F (g^E / RT , vermelho; $\gamma_{Cu}^{(S)}$, verde, $\gamma_{Zn}^{(S)}$, azul). Direita: f_{Mod} vs. f_{obs} .

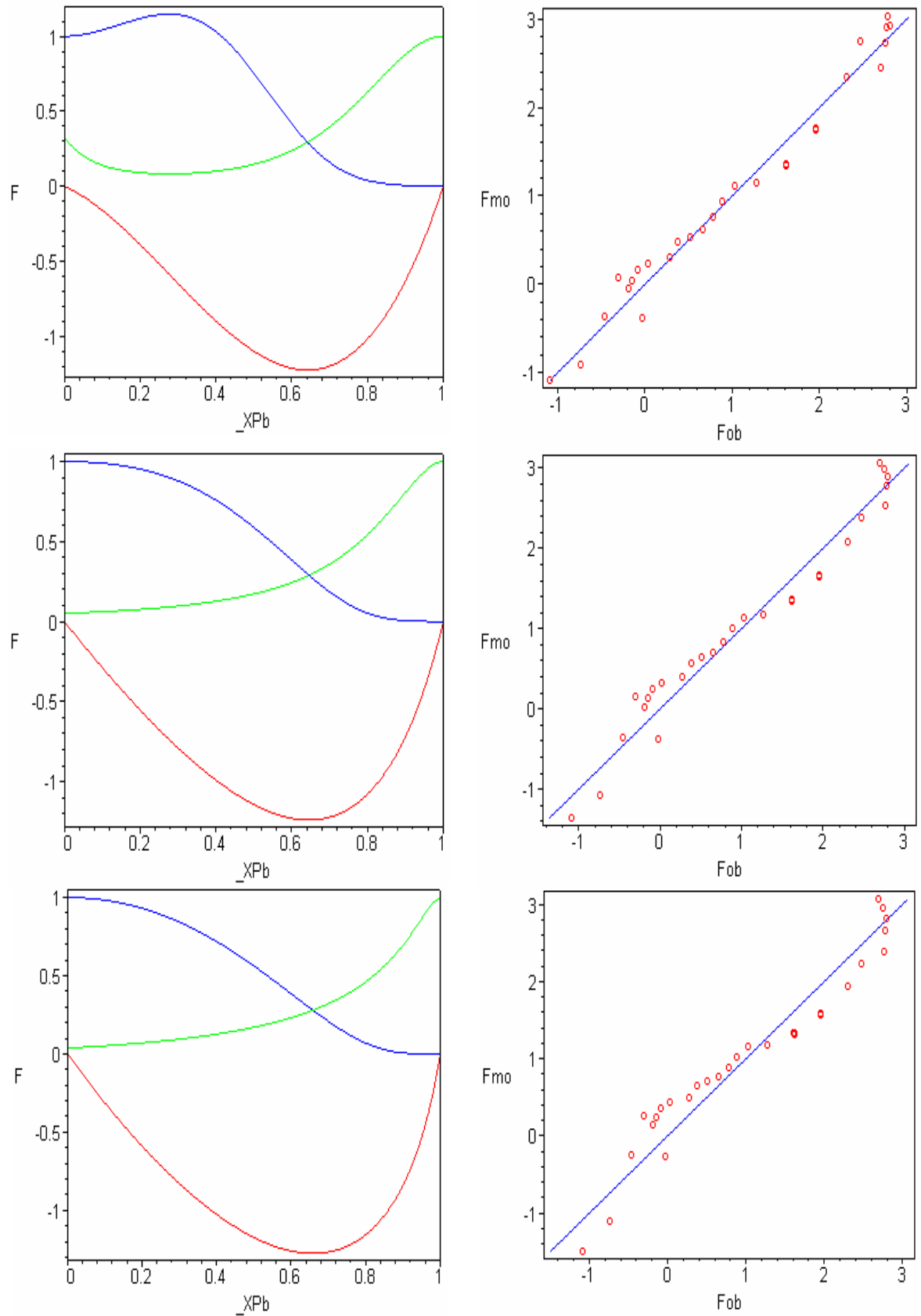


Figura 4.15. Sistema $Cu^{2+} - Pb^{2+}$. Modelos (esquerda): MM (superior), MVL (centro), MW (inferior). F (g^E / RT , vermelho; $\gamma_{Pb}^{(S)}$, verde, $\gamma_{Cu}^{(S)}$, azul). Direita: f_{Mod} vs. f_{obs} .

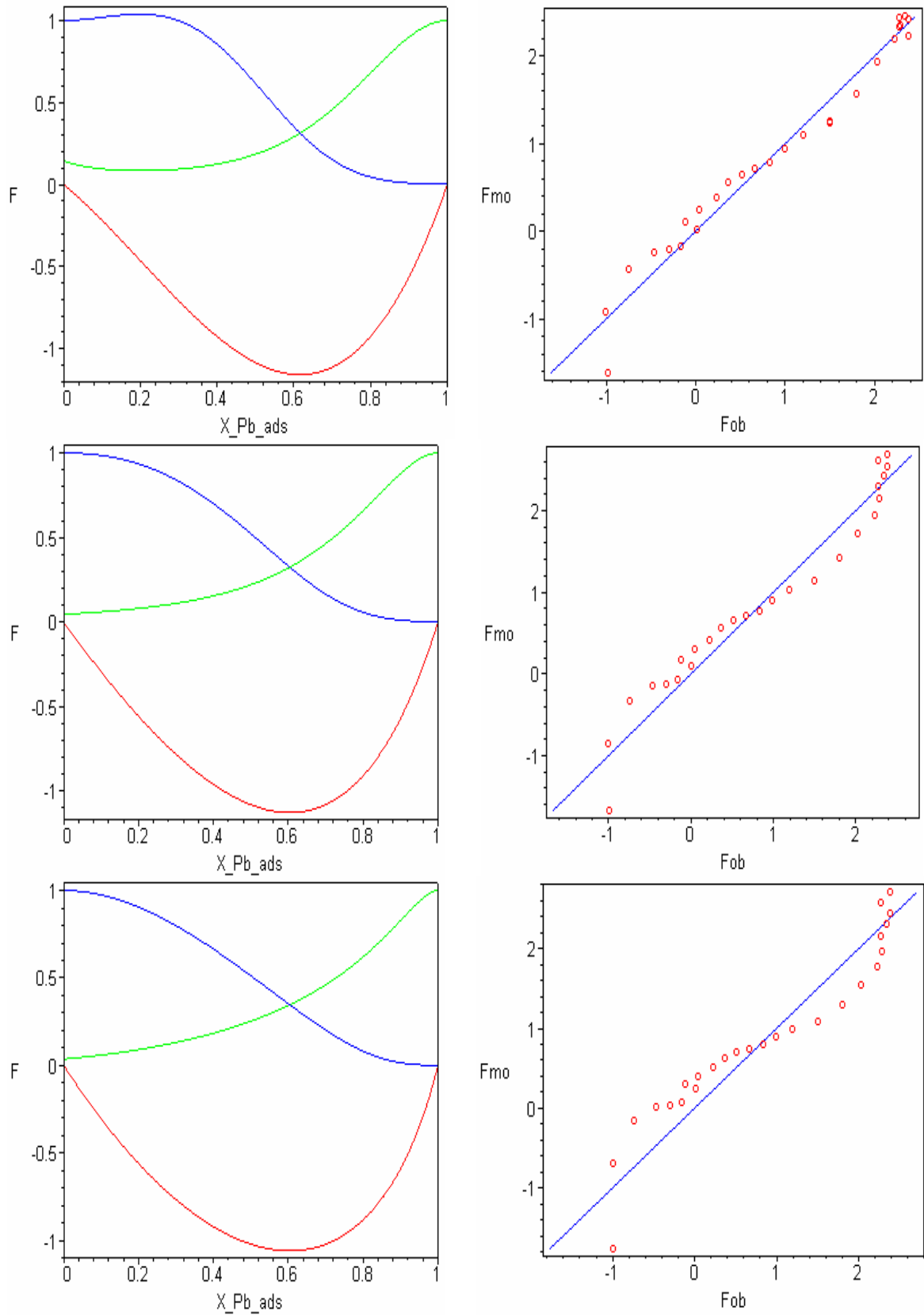


Figura 4.16. Sistema $Zn^{2+} - Pb^{2+}$. Modelos (esquerda): MM (superior), MVL (centro), MW (inferior). F (g^E / RT , vermelho; $\gamma_{Pb}^{(S)}$, verde, $\gamma_{Zn}^{(S)}$, azul). Direita: f_{Mod} vs. f_{obs} .

Os gráficos das variações da energias livre de excesso de mistura, g^E/RT , com a composição do contra-íon na fase zeólita, para cada sistema, calculadas a partir dos diferentes modelos, são mostradas (figuras 4.11 a 4.16) e refletem, em geral, a assimetria observada para as funções γ . Assim sendo, observou-se uma coincidência entre o mínimo da função g^E/RT e a interseção das funções γ para ambos os cátions. O valor da composição na fase sólida ($x_1^{(S)}, x_2^{(S)}$) que minimiza a função g^E/RT , corresponde ao valor de composição mais estável para a mistura sólida em questão. O fato de que esta função possui valores negativos em todo o intervalo de composições, para todos os sistemas estudados, indica que a formação da mistura sólida binária é um processo energeticamente favorecido, na concentração total da solução e temperatura dos experimentos. Observou-se, por outro lado, que nos sistema onde g^E/RT mostrou maior assimetria, o valor do mínimo desta função foi também mais negativo. Este resultado é uma consequência direta da grande diferença entre as seletividades da zeólita pelos cátions aquosos, sendo isto refletido numa deformação da função g^E/RT , devida à estabilização da mistura sólida, para valores de composição extremos.

As diferenças entre as seletividades de um adsorvente, por um cátion com relação ao outro, pode ser avaliada a partir do mínimo da função g^E/RT . Um valor mais negativo do mínimo desta função, para um sistema dado, indica uma maior diferença entre as seletividades da zeólita pelos cátions da solução aquosa. Assim, a maior diferença entre as seletividades da clinoptilolita ocorreu para o sistema $Cu^{2+} - Pb^{2+}$ (Figura 4.15), seguido pela seqüência $Zn^{2+} - Pb^{2+} > Na^+ - Cu^{2+} \approx Na^+ - Zn^{2+} > Na^+ - Pb^{2+} > Zn^{2+} - Cu^{2+}$. Desta forma, levando em conta a convenção adotada acima, a análise da função g^E/RT pode ser feita da forma seguinte: o adsorvente mostra maior seletividade pelo contra-íon quando a assimetria (no caso) da curva g^E/RT é negativa (-), ou curva deslocada à direita do centro de composições. Pabalan [10], no seu estudo da seletividade da clinoptilolita por Na^+ , K^+ e Ca^{2+} aquosos, mostrou graficamente a dependência da função g^E/RT para os sistemas $Na^+ - K^+$ e $Na^+ - Ca^{2+}$ (Na^+ : cátion hóspede). Estas funções manifestaram deslocamentos em sentidos opostos, em relação ao centro de composições. Através da análise de simetria das funções g^E/RT , não discutidas por este autor, chegou-se à mesma conclusão que mediante a comparação dos valores das constantes de equilíbrio de cada sistema binário a saber, a seqüência de seletividade: $K^+ > Na^+ \square Ca^{2+}$.

4.2.5 Avaliação dos modelos: f_{mod} vs. f_{obs}

A comparação dos valores dos coeficientes de seletividade corrigidos, \tilde{K} , com os valores destas funções, estimados a partir dos modelos (Equação 2.135), constitui um sólido critério de avaliação do ajuste do modelo aos dados experimentais. Os gráficos comparativos das funções modelo, f_{mod} , e o valor experimental desta função, f_{obs} , aparecem representados nas figuras 4.11-4.16. Estes gráficos mostraram que, em geral, os três modelos aplicados representam de forma bastante adequada o valor de \tilde{K} experimental dos diferentes sistemas binários, excetuando o caso do sistema $Na^+ - Pb^{2+}$. O resultado obtido para o sistema $Na^+ - Pb^{2+}$ pode ser consequência da combinação de um mínimo de dois fatores: 1) a forte seletividade da clinoptilolita pelos íons Pb^{2+} nos extremos da isoterma; 2) a diferença entre os valores das cargas dos íons envolvidos, o qual faz mais sensível o cálculo de \tilde{K} , devido às potências sobre $x_{Na}^{(S)}$ e M_{Na} . Quando as cargas dos cátions foram iguais, o modelo de Margules representou mais adequadamente o valor experimental. Por outra parte e, de forma geral, as funções f_{mod} calculadas através do modelo de Van Laar reproduziram mais apropriadamente os pontos experimentais (f_{obs}) do que a equação de Wilson. Na análise destes gráficos deve ser lembrado que a comparação dos valores do $\ln \tilde{K}$ constitui um teste de reprodutibilidade mais sensível que a comparação direta das composições medidas e previstas; isto devido às potências em $E_i^{(S)}$ (ou $x_i^{(S)}$) e m_i (ou M_i).

4.2.6 Comparação com o modelo dielétrico

A energia total (interna) de um sistema de troca binária foi estudada por Barrer e Falconer [95], através da teoria dielétrica. Estes autores propuseram esta reação como a troca de íons entre dois meios dielétricos, por outro lado, inertes. No seu trabalho, estes autores consideraram:

1. A energia de uma esfera de carga Z_e e raio r , num meio de constante dielétrica ε , é dada por: $U = (Ze)^2 / 2r\varepsilon$.

2. Se as constantes dielétricas são ϵ_s e ϵ_c para a fase aquosa e para o meio zeolítico, respectivamente, então para a reação: $A_{(L)}^+ + B_{(S)}^+ \rightleftharpoons A_{(S)}^+ + B_{(L)}^+$, temos que:

$$\Delta U = U_{A_{(S)}^+} + U_{B_{(L)}^+} - U_{A_{(L)}^+} - U_{B_{(S)}^+} .$$

Quando ϵ_L e ϵ_S são muito próximas, ΔU se aproxima a zero. Alguns valores de ΔU para $\epsilon_L \approx 80$ e $\epsilon_S \approx 20$ aparecem tabelados no trabalho anteriormente referido. Estes autores encontraram que: 1) ΔU possui valores muito pequenos, nos casos de troca entre cátions monovalentes, conforme o observado experimentalmente; 2) valores muito grandes de ΔU podem ser resultantes da escolha de $\epsilon_{(L)}$ e $\epsilon_{(S)}$ para trocas uni-divalentes; 3) quando o íon de menor raio de um par monovalente passa da solução ao cristal, $\Delta U > 0$ e, quando um íon monovalente substitui outro divalente no cristal, $\Delta U < 0$, para íons com raios cristalográficos semelhantes.

A Tabela 4.10 mostra os valores de ΔU para os sistemas binários deste estudo calculados a partir da teoria dielétrica e das constantes usadas por Barrer e Falconer [95]. Os valores obtidos para ΔU concordam com o encontrado por estes autores. Mais uma vez, a maior estabilização da rede da zeólita foi observada quando o contra-íon da reação foi o cátion Pb^{2+} , sendo o Cu^{2+} a espécie hóspede, e $\epsilon_{(S)} = 20$. Por outro lado, e de acordo com os resultados obtidos na Tabela 4.4, o processo mais energeticamente desfavorecido resultou ser a troca dos íons Cu^{2+} pelos íons Na^+ , a partir da forma sódica da zeólita.

Tabela 4.10. Energias de troca calculadas mediante o modelo dielétrico.

Cátion	$(Ze)^2 / 2r\epsilon$	$(Ze)^2 / 2r\epsilon$	Troca (coíon \rightleftharpoons contraíon)	ΔU (kcal / g - íon)
	($\epsilon = 80$)	($\epsilon = 20$)		
Na^+	2,75	11,01	$Na^+ \rightleftharpoons Cu^{2+}$	35,33
Pb^{2+}	7,92	31,70	$Na^+ \rightleftharpoons Zn^{2+}$	29,55
Cu^{2+}	14,53	58,11	$Na^+ \rightleftharpoons Pb^{2+}$	15,51
Zn^{2+}	12,60	50,41	$Zn^{2+} \rightleftharpoons Cu^{2+}$	5,78
			$Cu^{2+} \rightleftharpoons Pb^{2+}$	-19,81
			$Zn^{2+} \rightleftharpoons Pb^{2+}$	-14,03

4.3 Reversibilidade e incertezas experimentais

A reversibilidade do sistema de troca $Na^+ - Cu^{2+}$ foi confirmada e representada na Figura 4.17-A. Os pontos experimentais da reação inversa, correspondentes aos extremos da isoterma, não foram representados devido ao crescente valor da incerteza na medida da massa de zeólita quando $E_{Cu}^{(S)} \rightarrow 1$ (Tabela B-14), o qual eleva o valor da incerteza estimada para as composições, $\Delta E_{Cu}^{(S)}$, por exemplo.

As incertezas no cálculo do $\ln \tilde{K}$ ($\Delta \ln \tilde{K}$) no sistema $Na^+ - Cu^{2+}$, calculadas a partir das equações 3.17-3.19, aparecem representadas sobre os pontos experimentais na Figura 4.17 (B). Da mesma forma que para a isoterma, as incertezas nos valores do $\ln \tilde{K}$ aumentam quando $x_{Cu}^{(S)} \rightarrow 1$, devido principalmente ao grande valor do termo $(\Delta m_z / m_z)^2$ nesse extremo de composição (equações 3.17 e 3.18; Tabela B-8).

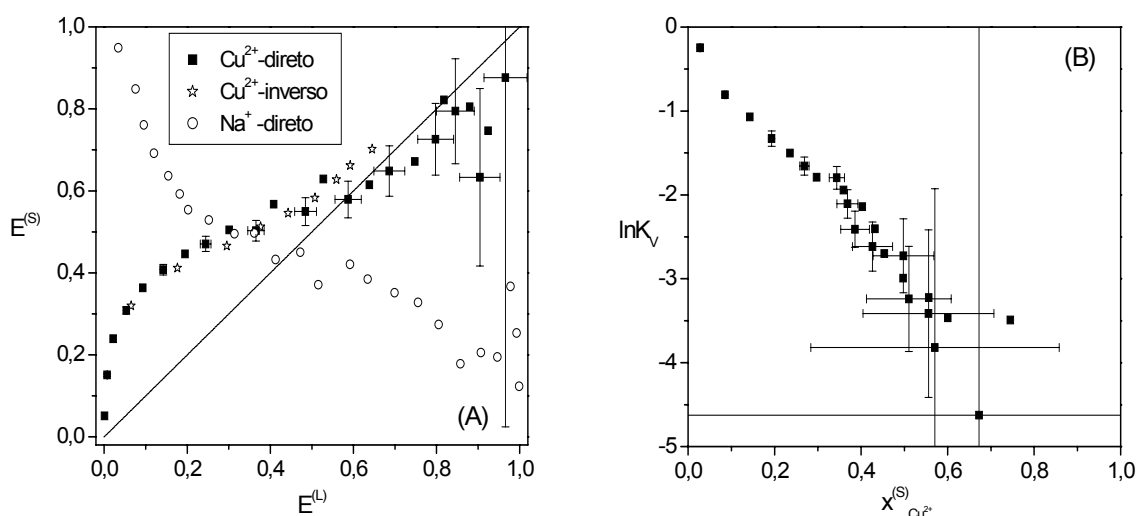


Figura 4.17. Sistema $Na^+ - Cu^{2+}$. (A): isotermas direta (quadrados vazios e pretos) e inversa (estrelas). (B): $\ln \tilde{K}$ contra $x_{Cu}^{(S)}$. Incertezas.

4.4 Sistemas ternários

4.4.1 Pontos experimentais: seletividade

As isotermas de troca iônica, correspondentes aos sistemas ternários estudados aparecem representadas nas figuras 4.18-4.20. Os dados experimentais correspondentes a estes sistemas aparecem listados nas tabelas B-11-20, no Apêndice B. Os pontos experimentais ou frações equivalentes dos três íons, nas duas fases, foram representados num único diagrama de coordenadas triangulares.

Até o momento, não foi encontrada uma forma realmente adequada de representação da isoterma de troca iônica com três íons. A dificuldade na representação gráfica deste tipo de sistemas surge do fato de que cada ponto experimental só representa composição numa fase. Assim sendo, a tarefa neste sentido é visualizar a conexão ou correspondência entre os pontos de equilíbrio (ou composições) nas duas fases, mediante dois diagramas triangulares independentes, por exemplo. Barri e Rees [70], usando um único diagrama, conectaram os pontos experimentais equivalentes, através de números ou segmentos. Na representação usada neste trabalho, este último aspecto não será considerado devido ao grande número de pontos num intervalo pequeno de composições. Apesar disso, alguns pontos experimentais equivalentes foram relacionados através de segmentos ou marcados com números.

Para facilitar a leitura das composições na representação ternária, foi situado um ponto arbitrário (“?”) no gráfico da Figura 4.18-A, de composição: $x = 0,25$; $y = 0,50$; $z = 0,25$.

O gráfico da Figura 4.18-A mostra os pontos experimentais do sistema $Pb-Cu-Na$, construídos a partir de soluções onde as soluções iniciais foram feitas de forma que $0 < x_{Pb}^{(L)} < 0,97$. A partir das composições para ambas fases no equilíbrio, observou-se uma grande retenção do Pb^{2+} , para valores de $E_{Cu}^{(S)}$ e $E_{Na}^{(S)}$ pequenos. A partir do valor de composição $E_{Pb}^{(L)} = 0,008$; $E_{Cu}^{(L)} = 0,284$; $E_{Na}^{(L)} = 0,708$, equivalente ao ponto $E_{Pb}^{(S)} = 0,425$; $E_{Cu}^{(S)} = 0,008$; $E_{Na}^{(L)} = 0,564$ (ponto “1”), a quantidade de Cu^{2+} na zeólita aumenta no sentido da diminuição do conteúdo de Pb^{2+} na solução. Para valores de $E_{Pb}^{(L)} < 0,008$, o sistema passa de pseudobinário $Na^+ - Pb^{2+}$, a pseudobinário $Na^+ - Cu^{2+}$ (ponto “2”). Por outro lado, constatou-se o decréscimo da quantidade de Pb^{2+} na zeólita, com o aumento da fração de íons Na^+ na solução.

A Figura 4.18-B representa a distribuição dos pontos experimentais para ambas as fases no sistema $Pb-Cu-Na$, a partir de soluções iniciais de composições tais que $0 < x_{Cu}^{(L)} < 0,97$. Aqui, os pontos (1) e (2) representam os extremos de composições equivalentes na solução e na zeólita. Destes experimentos observou-se que, no equilíbrio, praticamente todo o Pb^{2+} da solução inicial passou para a zeólita, a partir das quantidades praticamente nulas deste cátion na solução, em todo o intervalo de composições desta fase.

O experimento (3) para o sistema $Pb-Cu-Na$, construído a partir de composições iniciais da solução tais que $0,73 < x_{Na}^{(L)} < 1$, aparece representado pelo gráfico da Figura 4.18-C. Neste experimento, as frações molares iniciais de Pb^{2+} e Cu^{2+} foram iguais em todo o intervalo de composições do experimento. Mais uma vez, os pontos experimentais de equilíbrio mostraram a passagem quantitativa do cátion Pb^{2+} da solução para a fase zeólita, visto que $E_{Pb}^{(S)} \approx 0$, em todo o intervalo de composições da solução. Além disso, o conteúdo de Pb^{2+} na zeólita aumenta quando a fração de Na^+ na solução aquosa diminui. Por outro lado, o aumento da fração de Cu^{2+} , na solução externa, não resulta num aumento significativo do conteúdo deste cátion na fase zeólita (ponto “1”; $E_{Cu}^{(L)} < 0,27$, $E_{Cu}^{(S)} < 0,17$). O anterior, junto com o fato da diminuição de $E_{Pb}^{(S)}$ para valores crescentes de $E_{Na}^{(L)}$, confirmam a preferência da clinoptilolita pelos cátions Pb^{2+} e Na^+ com relação ao Cu^{2+} .

Os gráficos da Figura 4.19 correspondem aos experimentos do sistema de troca $Pb-Zn-Na$. A Figura 4.19-A apresenta os pontos de equilíbrio obtidos a partir de soluções iniciais, onde $0 < x_{Pb}^{(L)} < 0,96$, planejado de forma semelhante ao sistema $Pb-Cu-Na$. A distribuição destes pontos mostrou que os cátions Zn^{2+} são adsorvidos pela fase zeólita ($E_{Zn}^{(S)} > 0$), para $E_{Pb}^{(S)} < 0,81$ e $E_{Na}^{(S)} > 0,19$, equivalentes às composições na solução $E_{Pb}^{(L)} = 0,15$; $E_{Zn}^{(L)} = 0,17$; $E_{Na}^{(L)} = 0,68$ (ponto “1”). No caso do $Pb-Cu-Na$, a adsorção do Cu^{2+} aconteceu para valores de composição na zeólita para $E_{Pb}^{(S)} < 0,42$ e $E_{Na}^{(S)} > 0,57$, pontos em equilíbrio com uma solução de composição $E_{Pb}^{(L)} \approx 0$; $E_{Cu}^{(L)} = 0,27$; $E_{Na}^{(L)} = 0,71$.

O fato da entrada do Zn^{2+} na zeólita ($E_{Zn}^{(S)} > 0$), a partir de um valor de $E_{Pb}^{(L)}$ maior indica que o cátion Zn^{2+} substitui em maior extensão o Pb^{2+} da zeólita, que o Cu^{2+} , ao mesmo tempo que este último substitui preferentemente o Na^+ em posições de troca na

zeólita. A comparação dos resultados apresentados nas figuras 4.18-A e 4.19-A evidenciou o melhor acomodo do cátion Zn^{2+} na estrutura da zeólita do que o Cu^{2+} .

O gráfico da Figura 4.19 (B) apresenta os pontos experimentais de equilíbrio para o sistema $Pb-Zn-Na$, construídos partindo de misturas nas quais $0 < x_{Zn}^{(L)} < 0,95$. Neste experimento, a entrada do cátion Pb^{2+} na zeólita ($E_{Pb}^{(S)} > 0$) ocorreu para valores de $E_{Zn}^{(S)} < 0,60$ e $E_{Na}^{(S)} > 0,41$, correspondentes a composições da solução para $E_{Zn}^{(L)} < 0,80$ e $E_{Na}^{(L)} > 0,21$. A adsorção do cátion Pb^{2+} na zeólita, num experimento idêntico para o sistema $Pb-Cu-Na$ (Figura 4.18-B), observou-se para valores de $E_{Cu}^{(L)} \approx 1$. Através da comparação dos diagramas das figuras 4.18-B e 4.19-B, comprovou-se a menor seletividade relativa da clinoptilolita pelos cátions Pb^{2+} na presença do Zn^{2+} , do que frente ao Cu^{2+} aquosos.

O diagrama da Figura 4.19-C mostra os pontos de equilíbrio para o sistema $Pb-Zn-Na$, a partir de composições da solução entre $0,76 < X_{Na^+} < 1$ e quantidades iguais nos cátions Zn^{2+} e Pb^{2+} . Nestes experimentos, o adsorvente manifestou preferência pelos cátions Pb^{2+} aquosos, com relação aos Na^+ e Zn^{2+} ; isto, visto quantitativamente através do valor extremo de composição indicado no diagrama: $E_{Pb}^{(S)} = 0,44$; $E_{Zn}^{(S)} = 0,15$; $E_{Na}^{(S)} = 0,41$.

As figuras 4.20-A e 4.20-B representam os pontos experimentais do sistema $Zn-Cu-Na$. O diagrama (A) representa os dados deste sistema, construído a partir de soluções iniciais onde $0 < x_{Zn}^{(L)} < 0,97$. Um primeiro aspecto nesta representação é que, embora a quantidade inicial do cátion Zn^{2+} cubra quase todo o intervalo de composições da solução, as frações equivalentes deste íon na zeólita estão no intervalo $0,02 < E_{Zn}^{(S)} < 0,72$, correspondente a uma quantidade máxima de 56% do cátion na fase zeólita. Quando o cátion Pb^{2+} substituiu o Zn^{2+} neste sistema, a quantidade máxima adsorvida pela zeólita foi de ~98% (Figura 4.18-A). Por outro lado, a entrada dos íons Cu^{2+} na clinoptilolita foi consequência da diminuição do conteúdo inicial de Zn^{2+} na solução. Mediante a comparação dos diagramas das figuras 4.18-A e 4.20-A, constatou-se também uma maior seletividade da clinoptilolita pelos íons Cu^{2+} na presença do Zn^{2+} , do que frente ao Pb^{2+} .

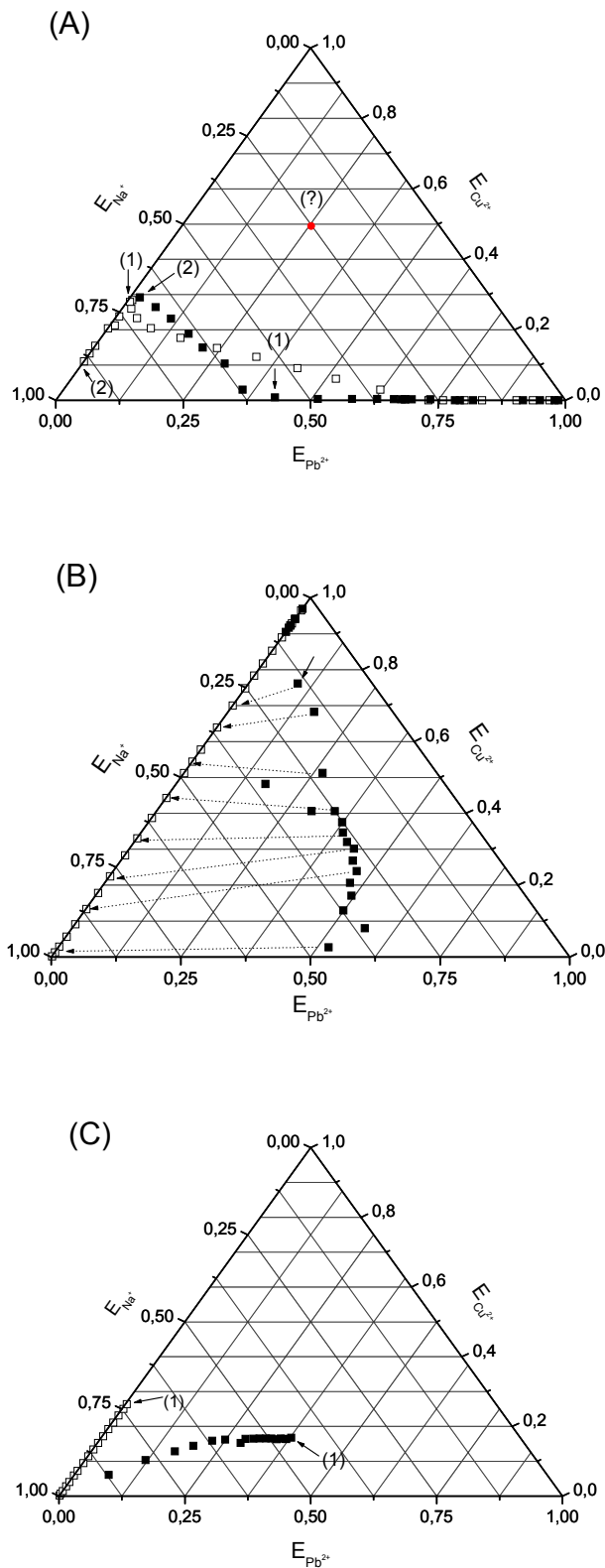


Figura 4.18. Diagramas da troca iônica ternária $Pb^{2+} - Cu^{2+} - Na^{+}$. (A): experimento (1), $0 < x_{Pb}^{(L)} \leq 0,97$; (B): experimento (2): $0 \leq x_{Cu}^{(L)} \leq 0,97$; (C): experimento (3): $0,73 \leq x_{Na}^{(L)} \leq 1$. Pontos quadrados vazios: solução aquosa; quadrados em preto: fase zeólita.

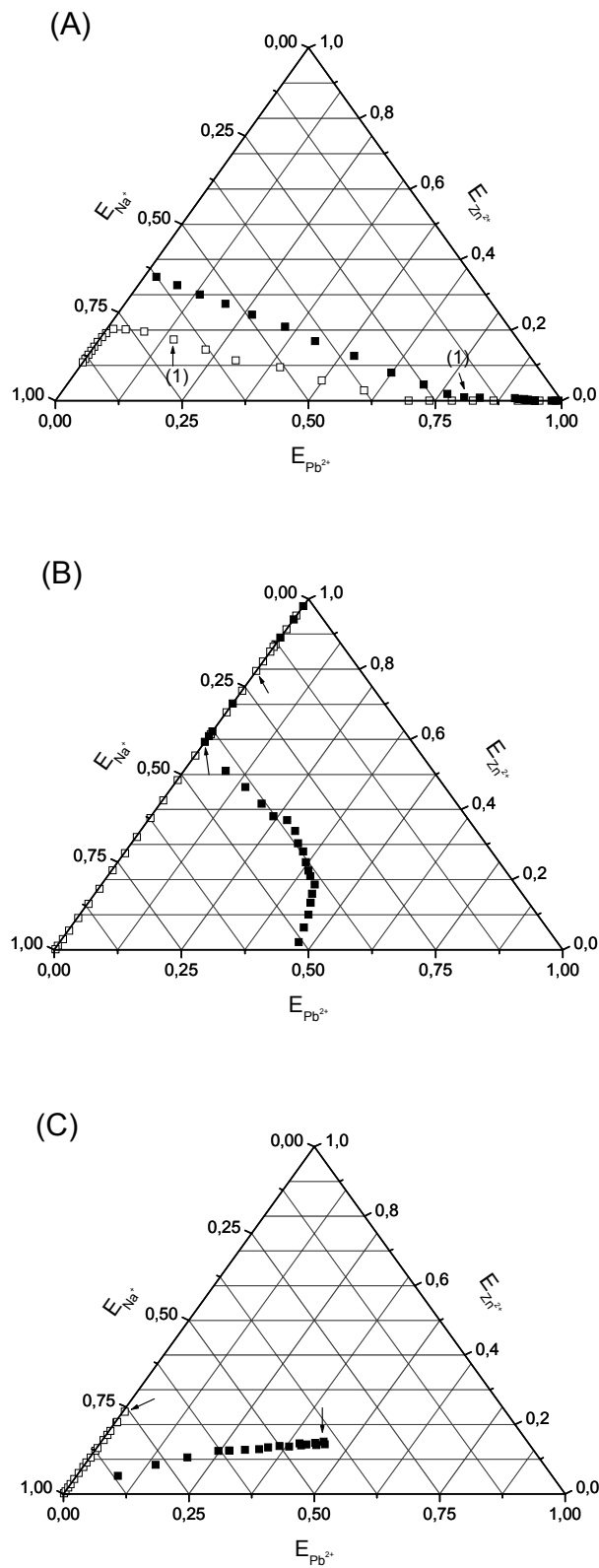


Figura 4.19. Diagramas da troca iônica ternária $Pb^{2+} - Zn^{2+} - Na^{+}$. (A): experimento (1), $0 \leq x_{Pb}^{(L)} \leq 0,96$; (B): experimento (2): $0 \leq x_{Zn}^{(L)} \leq 0,95$; (C): experimento (3): $0,76 \leq x_{Na}^{(L)} \leq 1$.

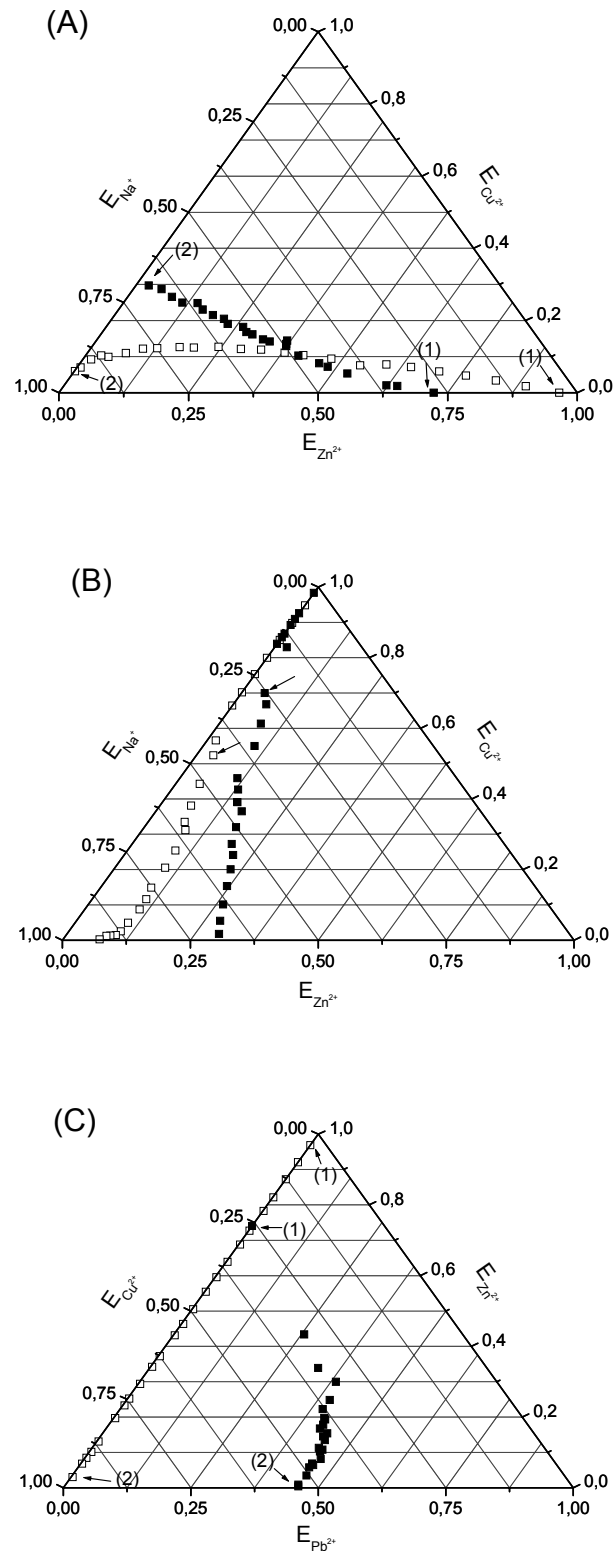


Figura 4.20. Diagramas dos sistemas de troca iônica ternária $Zn^{2+} - Cu^{2+} - Na^+$. (A): experimento (1), $0 \leq x_{Zn}^{(L)} \leq 0,97$; (B): experimento (2): $0 < x_{Cu}^{(L)} \leq 0,95$; (C): sistema $Pb - Zn - Cu$: $0,03 < x_{Zn}^{(L)} \leq 0,97$.

O experimento construído de forma que $0 < x_{Cu}^{(L)} < 0,95$, da Figura 4.20-B, mostrou que a entrada do cátion Zn^{2+} na zeólita foi essencialmente devida à diminuição das quantidades iniciais de Cu^{2+} na solução. Mesmo assim, esta entrada viu-se limitada pelo aumento das quantidades de Na^+ nesta fase.

Comparando os diagramas das figuras 4.20-B e 4.18-B, encontrou-se que, neste último, a entrada do cátion Pb^{2+} na clinoptilolita (máximo $\approx 35\%$), frente ao aumento das quantidades de Na^+ na solução, aconteceu em maior proporção que a adsorção do Zn^{2+} (máximo $\approx 18\%$). Além disso, da comparação dos diagramas das figuras 4.18-B e 4.19-B, visualizou-se uma preferência da clinoptilolita pelos cátions Zn^{2+} , que pelos Cu^{2+} , individualmente, na presença de Pb^{2+} e Na^+ . Esta observação foi quantificada através da adsorção do Pb^{2+} na zeólita para $E_{Cu}^{(S)} < 0,76$ (Figura 4.18-B), enquanto na presença do Zn^{2+} , o Pb^{2+} é adsorvido para $E_{Zn}^{(S)} < 0,59$.

A Figura 4.20-C mostra o diagrama ternário dos pontos experimentais para o sistema $Pb-Zn-Cu$, preparado a partir de soluções iniciais com $0,03 < x_{Zn}^{(L)} < 0,97$, misturadas com amostras de *Cu-clinoptilolita* (Tabela B-20). A composição do ponto “2” na zeólita $E_{Pb}^{(S)} = 0,46$; $E_{Zn}^{(S)} \approx 0,01$; $E_{Cu}^{(S)} = 0,53$ evidenciou um ingresso quantitativo do Pb^{2+} na zeólita, enquanto os cátions Cu^{2+} preferiram a solução aquosa. Neste experimento, a composição de equilíbrio da solução aquosa $E_{Pb}^{(L)} = 0,004$; $E_{Zn}^{(L)} = 0,030$; $E_{Cu}^{(L)} = 0,966$, corrobora a quase completa retenção dos íons Pb^{2+} pela zeólita, apesar do aumento das quantidades de Cu^{2+} na solução externa.

4.4.2 Modelos para sistemas multicomponentes

A aplicação de modelos empíricos aos dados ternários não teve sucesso. As possíveis falhas das expansões de Margules (Equação 2.34) e Van Laar (Equação 2.44) são: (1) estas expressões não incluem termos de interação multicomponente e (2) o número de parâmetros de interação binária, para um sistema de mais de dois componentes ($N > 2$), excede o número de quatro. Para um sistema ternário, este número é seis segundo: $N(N-1)\pi/2$, sendo π o número de parâmetros por par binário.

A aplicação do procedimento reportado por Elprince *et al.* [62], usando os parâmetros dos binários constituintes, resultou de pouca utilidade na interpretação fenomenológica dos

parâmetros ternários encontrados. Embora o modelo tenha-se ajustado aos dados de forma aparentemente correta, uma “boa correlação”, cujos parâmetros careçam de significado na interpretação da não idealidade nesta fase e, conseqüentemente, de γ_i^∞ nas convenções para $\ln \gamma_i$ e x_i , resulta de pouca ajuda.

A alternativa do uso de um modelo baseado numa expressão do tipo Equação 2.62, aos dados ternários, requer uma forma funcional para $C(x)$, a qual contem os parâmetros ternários. A aplicação deste tipo de expressão aos dados ternários também não foi útil.

Fletcher *et al.* [68] adotaram a transformação dos coeficientes de seletividade experimentais usando polinômios para correlacionar dados ternários. Neste procedimento, os coeficientes de distribuição, funções das frações equivalentes dos íons, foram obtidos mediante o melhor ajuste destes coeficientes, a polinômios nas frações equivalentes, em uma das fases. Aqui, além dos dados ternários, estes autores usaram os dados das três isothermas binárias, para definir os coeficientes de seletividade ternários nos extremos do diagrama triangular.

Na troca ternária, o “melhor ajuste” encontra o problema que, nestes sistemas, se faz necessário ajustar polinômios a superfícies que descrevam a dependência de funções específicas com as composições. Uma grande limitação deste procedimento consiste na grande dependência de K e ΔG^0 com as ordens do polinômio. Assim, este método precisa de um critério adicional, baseado na escolha do polinômio mais adequado [68]. No Apêndice C, foi discutido este método usando os dados experimentais deste trabalho.

Além de outras propriedades, as zeólitas geralmente possuem grupos de sítios cristalográficos diferentes ao longo da rede do trocador. Geralmente, cada grupo de sítios é ocupado parcialmente pelos íons de troca, e tanto a extensão da ocupação bem como as composições dentro destes grupos são funções da composição total no trocador. Por conseguinte, os coeficientes de atividade dos íons dentro de um sólido heterogêneo multicomponente não podem ser somente preditos a partir dos dados dos pares binários constituintes [68]. Assim, estas duas propriedades mudarão com a incorporação de outras espécies iônicas, dentro da matriz adsorvente.

Os resultados obtidos neste estudo são incentivadores, apesar de não considerar, na formulação da não idealidade de um trocador sólido, as propriedades inatas dos íons (densidade de carga, polarizabilidade e raio iônico), junto com a densidade de carga da rede do trocador e a relação dos sítios catiônicos cristalográficos, com a carga da rede dentro de cada conjunto de sítios. O modelo da ordem-desordem, desenvolvido por Barrer e Falconer

[95], considera aspectos como a densidade de carga da rede na avaliação da não idealidade dos íons na fase sólida. Este complexo modelo pode ser útil pelo menos para sistemas de dois componentes, mas não foi encontrada aplicação desta formulação mesmo para os sistemas de troca iônica mais simples.

A formulação desenvolvida por Melis *et al.* [71] leva em conta a heterogeneidade energética do trocador sólido (HMAM). Este modelo pode ser útil para a engenharia devido à relativa simplicidade da sua formulação para sistemas de troca multicomponente. Mesmo assim, os modelos que consideram a heterogeneidade energética de grupos de sítios diferentes dentro do trocador (HAM, HMAM, IMAM [71]), desconsideram a não idealidade das fases. Assim sendo, este tipo de formulação, puramente correlativa, não constitui uma via para a interpretação fenomenológica do estado dos íons em cada fase e, portanto, não explicam fisicamente a seletividade destas.

Os modelos de Elprince e Babcock [61] e de Elprince [62] funcionaram adequadamente para argilas, ainda quando as trocas envolveram íons com cargas maiores que um. A falha da sua aplicação em zeólitas pode ser atribuída às diferenças entre as propriedades de uma zeólita típica, comparadas com as da argila. A causa mais provável é a maior heterogeneidade energética dos sítios na zeólita. Isto pode também acontecer em resinas e argilas, por exemplo, e tem sido discutido, por outros autores [60, 62], para explicar os desvios destes materiais do comportamento ideal.

No Capítulo 2 foram citadas algumas formulações clássicas que abordam o problema multicomponente. Contudo, sua solução continua sendo tema de atualidade.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

A aplicação de modelos termodinâmicos empíricos, a sistemas de troca binários, forneceu uma base para a compreensão quantitativa das interações entre os cátions de uma *solução eletrolítica*, com um adsorvente cristalino do tipo *zeólita*: a clinoptilolita. Os resultados deste estudo mostram que os modelos empíricos para o sólido, acoplados ao modelo de interação iônica de Pitzer, podem explicar de forma satisfatória a fenomenologia do comportamento dos cátions de troca nas duas fases. Por outra parte, a metodologia aqui apresentada pode servir de base para o estudo de sistemas de troca binária, a diferentes temperaturas e normalidade total da solução.

A aplicação de modelos empíricos aos dados ternários não foi bem sucedida devido ao grande número de parâmetros que envolvem estas formulações, aplicadas a sistemas com mais de dois componentes, além da complexidade inerente à interpretação de parâmetros de interação ternários reais.

Vários trabalhos reportaram as zeólitas (incluindo a clinoptilolita) como constituídas por grupos de sítios cristalográficos energeticamente diferenciados [68]. Devido a geralmente cada grupo de sítios estar parcialmente ocupado pelos íons de troca e esta ocupação ser uma função da composição total do trocador, os coeficientes de atividade, obtidos para sistemas multicomponentes, não podem ser preditos somente a partir dos dados dos sistemas binários constituintes.

Uma vez que a população e a composição de cada grupo de sítios sofrem fortes mudanças com a introdução de outros íons no interior do trocador, os coeficientes de atividade binários dos experimentos independentes, os quais são funções destas duas variáveis, não refletirão a fenomenologia do comportamento destes num trocador multicomponente. Na prática, os “parâmetros ternários” estimados mediante a aplicação de estruturas multicomponentes empíricas, resultaram em quantidades de pouca utilidade na interpretação da *não idealidade* dos íons, num trocador sólido com mais de dois tipos de espécies iônicas.

Um resumo dos resultados obtidos neste estudo pode ser feito seguindo a estrutura:

1. Isotermas binárias. Classificação e seletividade.
2. Modelos: (a) interpretação dos parâmetros de interação binária e seletividade; (b) constante de equilíbrio e energia livre de Gibbs padrão de reação; (c) coeficientes de atividade e energias livres excesso de mistura; (d) avaliação dos modelos mediante comparação com os resultados observados; (e) incertezas na medida das composições e coeficientes de seletividade binários; (f) reversibilidade.
3. Sistemas ternários. Modelos testados, pontos experimentais e seletividade.

Aspecto 1:

- Isotermas de troca iônica para o sistema $Cu^{2+} - Na^+ - clinoptilolita$ do tipo sigmóide, indicando seletividade reversível do trocador ($E_{Cu}^{(S)}$ contra $E_{Cu}^{(L)}$). Significa: (a) existência de dois ou mais tipos de sítios catiônicos, energeticamente diferentes, ocupados pelo Cu^{2+} na estrutura da clinoptilolita; (b) o Na^+ pode ocupar outros tipos de sítios da clinoptilolita não, ocupados pelos íons Cu^{2+} . Seletividade: $Na^+ > Cu^{2+}$.
- Isotermas de troca iônica para o sistema $Zn^{2+} - Na^+ - clinoptilolita$, similares às observadas para o sistema $Cu^{2+} - Na^+$. Forma sigmóide descrita pelos pontos da isoterma indica a presença de mais de dois grupos de sítios energeticamente diferenciados, ocupados pelos cátions Zn^{2+} na rede da clinoptilolita. Seletividade: $Na^+ > Zn^{2+}$.
- Isotermas de troca iônica do sistema $Pb^{2+} - Na^+ - clinoptilolita$ com formas de hipérbole retangular (pontos $E_{Pb}^{(S)}, E_{Pb}^{(L)}$ acima da diagonal), confirmando a fenomenologia típica de preferência maior do trocador por um dos íons em quase todo o intervalo de composições da solução; no caso, o Pb^{2+} . Seletividade (à TN e T do estudo): $Pb^{2+} > Na^+$.
- Isotermas de troca iônica para o sistema $Cu^{2+} - Zn^{2+} - clinoptilolita$: tipo sigmóide. Comportamento típico de seletividade reversível, porém em mais baixo grau que as mostradas pelos sistemas $Cu^{2+} - Na^+$ e $Zn^{2+} - Na^+$. Seletividade: $Zn^{2+} > Cu^{2+}$.

- Isotermas do sistema de troca $Pb^{2+} - Cu^{2+} - clinoptilolita$, em forma de hipérbole retangular acima da diagonal para $E_{Pb}^{(S)}$ contra $E_{Pb}^{(L)}$, indicando maior preferência da clinoptilolita pelos íons Pb^{2+} . Seletividade: $Pb^{2+} \square Cu^{2+}$.
- Isotermas do sistema de troca $Pb^{2+} - Zn^{2+} - clinoptilolita$, em forma de hipérbole retangular acima da diagonal. Seletividade: $Pb^{2+} \square Zn^{2+}$.
- No extremo da isoterma de alta concentração do contra-íon: (1) o cátion Cu^{2+} substitui mais facilmente o cátion Na^+ , do que o cátion Zn^{2+} ao Na^+ ; (2) o cátion Pb^{2+} substitui mais facilmente ao cátion Na^+ , do que ao Cu^{2+} ; (3) o cátion Pb^{2+} substitui mais facilmente ao Zn^{2+} , do que ao Cu^{2+} . Indica que: (1) o cátion Cu^{2+} pode oferecer maior estabilização à rede da zeólita do que o resto dos cátions em sítios de alta energia de interação, embora a população deste cátion nos demais sítios seja muito menor; (2) os cátions Pb^{2+} e Na^+ , de baixa interação com a rede, são mais prováveis de serem encontrados ocupando todos os tipos de sítios da rede da clinoptilolita (HEU).

Aspecto 2:

- Os três modelos usados (MM, MVL, MW) ajustam adequadamente os dados das isotermas, para os sistemas binários contendo o Na^+ como um dos cátions de troca. O Modelo de Wilson se afasta dos pontos experimentais quando a clinoptilolita mostra maior preferência por um dos cátions, em dois intervalos diferentes de composições (sistemas $Pb^{2+} - Cu^{2+}$ e $Pb^{2+} - Zn^{2+}$).
- Em geral, o modelo de Margules (três sufixos) foi o mais adequado para todos os sistemas na comparação visual entre as curvas e os pontos experimentais, exceto para modelo de Wilson aplicado ao sistema $Cu^{2+} - Na^+$.
- Os valores dos $\ln K$ (parâmetros $P1$), estimados mediante a aplicação dos diferentes modelos a um único sistema, apresentaram-se muito próximos.
- Os valores de γ_2^∞ (contra-íon) calculados a partir dos parâmetros estimados através do modelo de Margules, aos diferentes sistemas de troca, coincidem com as interseções dos gráficos de $\gamma_2^{(S)}$ contra $x_2^{(S)}$.
- Dos parâmetros do modelo de Wilson: a diferença entre as energias de interação entre pares de íons e a rede do trocador ($\lambda_{21} - \lambda_{22}$; “2”, contra-íon),

para qualquer sistema $M^{z_{M^+}} - Pb^{2+}$, foi maior, quanto menor a preferência da clinoptilolita pelo íon $M^{z_{M^+}}$.

- Dos valores das constantes de equilíbrio das reações de troca, K , e das energias livres de Gibbs padrão, ΔG^0 , obtidas mediante os diferentes modelos, a seletividade da *Na-clinoptilolita* pelos cátions seguiu a seqüência: $Na^+ > Pb^{2+} \square Cu^{2+} > Zn^{2+}$.
- Sendo $\Delta G_{M_1}^0$ e $\Delta G_{M_2}^0$ as energias de hidratação dos cátions M_1 (hóspede) e M_2 (contra-íon), $K > 1$ quando $\Delta G_{M_1}^0 / \Delta G_{M_2}^0 > 1$.
- Sendo r_{M_1} e r_{M_2} os raios cristalográficos dos cátions M_1 e M_2 , $\Delta G^0 < 0$ quando $r_{M_1} / r_{M_2} < 1$, exceto para o sistema $Na^+ - Pb^{2+}$.
- A assimetria da função $\gamma^{(S)}$, com relação ao centro de composições, foi conseqüência direta da diferença entre os valores dos parâmetros de interação calculados mediante a aplicação dos modelos. Esta assimetria segue a seqüência: $Cu - Pb > Zn - Pb > Na - Cu \approx Na - Zn > Na - Pb > Zn - Cu$.
- Das funções g^E / RT , a seletividade clinoptilolita pelos cátions diminuiu na seqüência: $Cu - Pb > Zn - Pb > Na - Cu \approx Na - Zn > Na - Pb > Zn - Cu$.
- Da forma das funções g^E / RT , a clinoptilolita mostrou-se mais seletiva ao contra-íon, quando a assimetria desta função foi negativa (-), ou curva deslocada para a direita do centro de composições do gráfico, e vice-versa.
- Os gráficos comparativos das funções f_{mod} e f_{obs} mostraram que os três modelos representam adequadamente os valores experimentais de \tilde{K} , obtidos para os diferentes sistemas binários, excetuando-se o caso do sistema $Na^+ - Pb^{2+}$.
- Quando as cargas dos cátions são iguais, o modelo de Margules representa mais adequadamente os dados experimentais. Em geral, as funções f_{mod} , calculadas através do modelo de Van Laar, reproduziram mais apropriadamente os valores observados, f_{obs} , que as calculadas mediante o modelo de Wilson, excetuando-se o sistema $Na^+ - Cu^{2+}$.
- Da teoria dielétrica, as energias de reação, ΔU , indicaram uma maior estabilização da rede da zeólita quando o cátion Pb^{2+} substitui o Cu^{2+} na rede

da clinoptilolita. Dos sistemas estudados, o processo de troca mais energeticamente desfavorecido foi quando o contra-íon Cu^{2+} substituiu o Na^+ dos sítios de troca na clinoptilolita.

- Foi confirmada a reversibilidade do sistema de troca $Na^+ - Cu^{2+}$. Os pontos experimentais da reação inversa, para os extremos da isoterma, não foram representados devido ao crescente valor da incerteza na medida da massa de zeólita, no extremo da isoterma quando $E_{Cu}^{(S)} \rightarrow 1$ e da medida da concentração de Cu^{2+} na solução no extremo quando $E_{Cu}^{(S)} \rightarrow 0$.
- As incertezas nos valores experimentais do $\ln \tilde{K}$ aumentaram quando $x_{Cu}^{(S)} \rightarrow 1$, devido ao grande valor do termo $(\Delta m_z / m_z)^2$ nesse extremo de composições.

Aspecto 3:

- Os parâmetros de interação, obtidos mediante a aplicação da equação de Wilson aos dados binários, não foram úteis na avaliação dos coeficientes de atividade dos íons numa mistura sólida ternária. A causa deste resultado pode ser a grande heterogeneidade energética dos sítios de troca da zeólita.
- A predição dos coeficientes de atividade ternários a partir do modelo da solução sub-regular [62] ou equação de Margules multicomponente expressado em termos de parâmetros binários “fixados” não resultou em parâmetros “ternários” de utilidade fenomenológica.
- Os diagramas de composições, obtidos para o sistema $Pb - Cu - Na$, confirmam maior seletividade da clinoptilolita pelos cátions Pb^{2+} e Na^+ .
- A clinoptilolita mostrou-se menos seletiva ao Pb^{2+} na presença do Zn^{2+} , que quando o primeiro foi misturado com o Cu^{2+} , ambos na presença do Na^+ .
- A quantidade máxima de Zn^{2+} na zeólita, observada para o sistema $Zn - Cu - Na$, foi de \square 56% da capacidade total de troca, e a quantidade máxima de Pb^{2+} no sistema $Pb - Cu - Na$ foi \sim 98% desta.
- No sistema $Pb - Zn - Cu$, o Pb^{2+} foi retirado quase quantitativamente da solução, enquanto o Cu^{2+} foi preferido por esta fase.
- Série de seletividade da clinoptilolita: $Pb^{2+} > Na^+ \square Zn^{2+} > Cu^{2+}$.

Em geral: (1) íons Pb^{2+} e Na^+ mostram isotermas quase retangulares. São íons de baixa energia de interação com a rede e competem pela ocupação dos mesmos tipos de sítios. (2) íons Cu^{2+} e Zn^{2+} , de alta energia de interação com a rede, mostram isotermas do tipo sigmóide quando formam pares de troca com o Pb^{2+} e o Na^+ , o que indica que os primeiros não reagem em outros tipos de sítios, possivelmente de baixa energia de interação, ocupados pelos íons Pb^{2+} e Na^+ . A maior seletividade da clinoptilolita por íons de pequeno raio e maior carga para baixas concentrações destes na solução pode ser devida a dois fatores principais: (1) a presença na rede da zeólita de sítios de alta energia de interação com a rede; (2) a menor população destes sítios em comparação com aqueles de mais baixa interação (ou densidade de carga associada). Um terceiro fator, consequência dos dois anteriores pode ser a baixa estabilização que proporcionam à rede a ocupação por estes cátions de sítios de baixa interação, e a conseguinte “impossibilidade” de estes competirem com cátions de menor carga e maior raio cristalográfico, nestes tipos de sítios.

Recomendam-se, como continuação deste trabalho (troca iônica com zeólitas), as considerações: (1) existência de distintos tipos de sítios (intimamente ligados nas sub-redes da estrutura da zeólita) e a fração de carga, neutralizada por todos os íons em cada grupo de sítios, comentada na obra de Fletcher *et al.* [68]; (2) o uso da mecânica estatística para relacionar os coeficientes de atividade fenomenológicos (binários), considerando a densidade de carga da rede, consistindo o trocador, num conjunto de grupos de sítios cristalográficos diferentes (trocador heterogêneo) [78].

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. MUMPTON, F. A. Natural Zeolites: A new industrial mineral commodity. *Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Use*, Pergamon Press, p. 3-27, 1978.
2. PANSINI, M. Natural zeólitas as cation exchangers for environmental protection. *Miner. Deposita*, v. 31, p. 563-575, 1996.
3. COLELLA, C. Ion exchange equilibria in zeolite minerals. *Ibid.*, v. 31, p. 554-562, 1996.
4. BARRER, R. M.; SAMMON, D. C. Exchange equilibria in crystals of chabazite. *J. Chem. Soc.*, p. 2838-2849, 1995.
5. SOLDATOV, V. S. Applications of basic concepts of chemical thermodynamics to ion exchange equilibria. *Reactive and Functional Polymers*, Elsevier Sci. Ltd., v. 27, p. 95-106, 1995.
6. BARRER, R. M.; KLINOWSKI, J. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* v. 1, n. 70, p. 2080-2091, 1974.
7. BARRER, R. M.; WALKER, A. J. *Trans. Faraday Soc.*, v. 60, p. 171-184, 1964.
8. FLETCHER, P.; TOWNSEND, R. P. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, v. II, n. 77, p. 2077-2089, 1981.
9. TOWNSEND, R. P.; FLETCHER, P.; LOIZIDOU, M. *Int. Zeolite Conf.*, 6th, 1984, Butterworths, UK, p. 110-121, 1984.
10. PABALAN, R. T. Thermodynamics of ion exchange between clinoptilolita and aqueous solutions of Na^+/K^+ and $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Elsevier Sc. Ltd., v. 58, n. 21, p. 4573-4590, 1994.
11. LLENADO, R. A. *Int. Zeolite Conf.*, 6th, 1984, Butterworths, UK, p. 940-956, 1984.
12. SHERMAN, J. D. *Zeolites: Science and Technology*, Martinus Nijhoff, 1984, p. 583-623.
13. SEMMENS, M. J. *Int. Zeolites Conf.*, 5th, 1980, Hyden, London, p. 795-804, 1980.
14. MIMURA, H.; KANNO, T. Thermal transformations of Na, Cs and Sr forms of zeolites. *Processing of Reactive Waste solutions with zeolites (I)*, Sci. Rep., Ritu, A., Sendai, Japan, v. 29, n. 1, 1980.
15. MURPHY, C. B.; HRYCYC, O.; GLEASON, W. T. *Natural Zeolites, Occurrence, Properties, Use*, p. 471-478, 1978.
16. BARBIER, F.; DUC, G.; PITIT-RAMEL, M. Adsorption of lead and cadmium ions from aqueous solutions to the montmorillonite/water interface. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Elsevier Sc. Ltd, v. 166, p. 153-159, 2000.
17. BIŠKUP, B.; SUBOTIC, B. Removal of heavy metals ions from solution by means of zeolites. I. Thermodynamics of the exchange processes between Cd^{2+} ions from solution and sodium ions from zeolite A. *Separation Sci. and Technol*, v. 33 n. 4 p. 449-466, 1998.
18. PYWELL, D. *Wastes Management*, C93/85, v. 15, 1985.
19. POON, C. P. C. *Cadmium in the environment*, H. Mislin e O. Ravera, eds., 1986.
20. BARRER, R. M. *Zeolites and clay minerals as sorbents and molecular sieves*, Academic Press. London, 1978, p. 228.
21. BOKSTEIN, B. S.; BOKSTEIN, S. Z.; ZHUJOVITSKII, A. A. Termodinamika i kinetika difuzii v tviordix telax. 7. *Metalurgija*. Moscu, 1974.
22. LEE, L. K.; YUCEL, H.; RUTHVEN, D. M. *A. C. S. Symp. Ser.*, v. 40, p. 417, 1977.

23. DUBININ, M. M. *A. C. S. Symp. Ser.*, v.40, p. 1, 1977.
24. EBERLY, P. E. Zeolite Chemistry and Catalysis. *Am. Chem. Soc. Washington Ed.* Rabo J. A. A. C. S. Monograph, v. 171, p. 392, 1976.
25. Database of Zeolite Structures. <<http://www.iza-structure.org/databases/>>, Acesso em: 12 de maio de 2004.
26. GUNTER, M. E.; AMBRUSTER, T.; KHOLER, T.; KNOWLES, C. R. Crystal structure and optical properties of Na- and Pb-exchanged heulandite-group zeolites. *Am. Min.*, v. 79, p. 675-682, 1994.
27. BARRER, R. M. *Zeolite Science and technology*. NATO-ASI. Martinus-Nithoff, 1984, p. 268.
28. ZHAO, D.; SZOSTAK, R.; KEVAN, L. Role of alkali-metal cations and seeds in the synthesis of silica-rich heulandite-type zeolites. *J. Mater. Chem.*, v. 8, n.1, p. 233-239, 1998.
29. BARRER, R. M.; PAPADOPOULUS, R.; REES, L. V. C. *Inorg. Nuc. Chem.*, v. 29, p. 2047, 1967.
30. BARRER, R. M.; FENDER, B. E. F. *J. Phys. Chem. Solids*, v. m21, p. 1-12, 1961.
31. WANG, Y.; XU, H. Predictions of the trace metal partitioning between minerals and aqueous solutions: A linear free energy correlation approach. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 65, n. 10, p. 1529-1543, 2001.
32. PABALAN, R.T.; BERTETTI, F.P. Experimental and modeling study of ion exchange between aqueous solutions and the zeolite mineral clinoptilolite. *J. Sol. Chem.*, v. 28, n. 4, p.337-393, 1987.
33. YANG, P.; ARMBRUSTER, T. Na, K, Rb and Cs exchange in heulandite single crystals: X-ray structure refinements at 100 K. *J. Solid State Chem.*, v. 123, p. 140-149, 1996.
34. PETROV, O. E.; FILIZOVA, L. D.; KIROV, G. N. *C. R. Acad. Bulgare Sci.*, v. 44, p. 77, 1991.
35. SMYTH, R. J.; SPAID, A. T.; BISH, D. L. *Am. Mineral.*, v. 75, p. 522, 1990.
36. ABBOTT, M. M.; PRAUSNITZ, J. M. *Handbook of Separation Process Technology*, R. W. Rousseau, ed.: John Wiley, New York, 1987, p. 29.
37. ABBOTT, M. M.; VAN NESS, H. C. *AIChE J.*, v 21, p. 62, 1975.
38. WILSON, G. M. Vapor-Liquid Equilibrium. XI. A New Expression for the Excess Free Energy of Mixing, *J. Am. Chem. Soc.*, v. 86, p. 127-130, 1964.
39. CHIEN, H. H. Y.; NULL, H. R. *AIChE J.*, v. 18, p. 1177, 1992.
40. DEBYE, P.; HÜCKEL, E. Zur theorie der electrolyte I. *Phys. Z.*, v. 24, p. 185, 1923.
41. *Models for thermodynamic and phase equilibria calculations* [ed] Stanley I. Sandler. Marcel Dekker, Inc, 1994.
42. HELGESON, H. C.; KIRKHAM, D. H. *Am. J. Sci.*, v. 276, p. 97, 1976.
43. HELGESON, H. C.; KIRKHAM, D. H.; FLOWERS, G.C. *Am. J. Sci.*, v. 281, p. 1249, 1981.
44. CHEN, C.; BRITT, H. I.; BOSTON, J. F.; EVANS, L. B. *AIChE J.*, v. 28, n. 4, p. 252, 1982.
45. MEISSNER, H. P., *AIChE Symp. Ser. 173*, v. 74, p 124, 1978.
46. ZEMAITIS, J. F. Jr.; CLARK, D. M.; RAFAL, M.; SCRIVNER, N. C. Handbook of Aqueous Electrolyte Thermodynamics. *Am. Inst. Chem. Eng.*, New York, p. 582, 1986.
47. GRONWALL, T. H.; LaMer, V. K.; SANDVED, K. *Phys. Z.* v. 29, p. 358, 1928.
48. LaMer, V. K.; GRONWALL, T. H.; GREIFF, L. J. *J. Phys. Chem.* v. 35, p. 2245, 1931.

49. BRØNSTED, J. *J. Am. Chem. Soc.* v. 44, p. 893, 1922.
50. GUGGENHEIM, E. A. The specific thermodynamic properties of aqueous solutions of strong electrolytes, *Phylos. Mag.*, v. 19, p. 588, 1935.
51. FRIEDMAN, H. L., *Ionic Solution Theory*, Wiley-Interscience, New York, 1962.
52. PITZER, K. S. *Activity Coefficients In Electrolyte Solutions*. 2nd Edition, 1991, Chapter 3.
53. PITZER, K. S., Thermodynamics of electrolytes. I. Theoretical basis and general equations, *J. Phys. Chem.* v. 77, p. 268, 1973.
54. BRINBLECOMBE, P.; CLEGG, S. L., The solubility and behavior of acid gases in the marine aerosol. *J. Atmos. Chem.*, v. 7, p. 1, 1988.
55. PITZER, K. S.; MAYORGA, G., Thermodynamics of electrolytes. III. Activity and osmotic coefficients for 2-2 electrolytes. *J. Solution Chem.* v. 3, p. 539, 1974.
56. BARRER, R. M.; KLINOWSKI, J. Theory of isomorphous replacement in aluminosilicates. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. Ser.*, v. A285, n.1329, p. 637-680, 1977.
57. SMITH, P. R.; WOODBURN, T. E. Prediction of multicomponent ion exchange equilibria for the ternary system SO_4^{2-} - NO_3^- - Cl^- from data of binary systems. *A.I.Ch.E. Jour.*, v. 24, p. 577-587, 1978.
58. PETRUS, R.; WARCHOŁ, J. Ion exchange equilibria between clinoptilolite and aqueous solutions of $\text{Na}^+/\text{Cu}^{2+}$, $\text{Na}^+/\text{Cd}^{2+}$ and $\text{Na}^+/\text{Pb}^{2+}$. *Mic. Mes. Mat.* v. 61, 137-146, 2003.
59. FLETCHER, P; TOWNSEND, R. P. *J. Chromatogr.*, v. 201, p. 93-105, 1980.
60. SOLDATOV, V. S.; BYCHKOVA, V. A. *Sep. Sci. Technol.*, v. 15, p. 89-110, 1980.
61. ELPRINCE, A. M.; BABCOCK, K. L. *Soil. Sci.*, v. 120, p. 332-338, 1975.
62. ELPRINCE, A. M.; VANSELOW, A. P.; SPOSITO, G. *J. Soil Sci. Soc. Am.*, v. 44, p. 964-969, 1980.
63. HARDY, H.K. *Acta Metall.*, v. 1, p. 202-208, 1953.
64. CHU, S.Y.; SPOSITO, G. *J. Soil Sci. Soc. Am.*, v. 45, p. 1084-1089, 1981.
65. VANSELOW, A. P. *Soil Sci.* v. 33, 95-113, 1932.
66. GAINES, G. L.; THOMAS, H. C. Adsorption studies on clay minerals. ii. A formulation of the thermodynamics of exchange adsorption. *J. Chem. Phys.*, v. 21, p. 714-718, 1953.
67. GAPON, Y. N. *J. Gen. Chem., URSS.* v. 3, p. 144-160, 1933.
68. FLETCHER, P.; FRANKLIN, K.; TOWNSEND, R. Thermodynamics of binary and ternary ion exchange in zeolites: the exchange of sodium, ammonium and potassium ions in mordenite. *Phil. Trans. R. Soc. Lond.*, v. A312, p. 141-178, 1984.
69. TAO, Z.; GENGLIANG, Y. Binary, ternary and multicomponent ion-exchange equilibria. *Reactive and Func. Polymers*, v. 27, p. 117-120, 1995.
70. BARRI, S. A. I.; REES, L. V. C. *J. Chromatogr.* v. 201, p. 21-34, 1980.
71. MELIS, S.; CAO, G.; MORBIDELLI, M. A new model for the simulation of the ion-exchange equilibria. *In. Eng. Chem. Res.*, v. 34, p. 3916-3924, 1995.
72. BARRER, R. M., MEIER, W. M. Exchange equilibria in a synthetic crystalline exchanger. *Trans. Faraday Soc.*, v. 55, p. 130-141, 1959.
73. GUBULIN, J. C. Alguns aspectos da adsorção multicomponente. *Palestra apresentada no IV Encontro Brasileiro de Adsorção* - Rio de Janeiro, RJ, 2002.
74. SHALLCROSS, D. C.; HERRMANN, C. C.; MCCOY, B. J. An improved model for the prediction of multicomponent ion exchange equilibria. *Chem. Eng. Sci.*, v. 43, p. 279-288, 1988.

75. TSCHERNICH, R. W. *Zeolites of the world*, Geoscience Press, 1992.
76. HUTCHISON, C. S. *Laboratory Handbook of Petrographic Techniques*. John Wiley, 1974.
77. MEHRA, O. P.; JACKSON, M. L. Iron oxide removal from soils and clays by dithionite-citrate system with sodium bicarbonate. *Clays Clay Mineral. Proc. 7th Conf.*, p. 317-327, 1960.
78. FLETCHER, P.; TOWNSEND, R. P. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, v. II, n. 77, p. 965-980, 1981.
79. AMES, L. L., Jr. Some zeolite equilibria with alkali metal cations. *Amer. Mineral.* v. 49, p. 127-145, 1964.
80. WHITE, K. J. Ion exchangers in clinoptilolite. Ph. D. dissertation, Univ. Salford, 1988.
81. TOWNSEND, R.P. Ion exchange in zeolites: some recent developments in theory and practice. *Pure Appl. Chem.*, v. 58, n. 10, p. 1359-1366, 1986.
82. REES, L. V. C. *Chem Soc. Spec. Pub.*, v. 33, p. 218-243, 1980.
83. COLEMAN, H. W.; STEELE, W. G. *Experimentation and Uncertainty Analysis for Engineers*. John Wiley, 1989.
84. DOULA, A.; IOANNOU, A.; DIMIRKOV, A. Copper Adsorption and Si, Al, Ca, Mg and Na Release from Clinoptilolite. *Journal of Colloids And Interface Science*, v. 245, p. 237-250, 2002.
85. PERRAKI, T. H.; ORFANOUDAKI, A. Mineralogical Study of Zeolites from Penteloplos area, Thrace, Greece. *Appl. Clay Sci.*, v. 25, p. 9-16, 2004.
86. MOZGAWA, W.; SITARZ, M.; ROKITA, M. Spectroscopic Studies of Different Aluminosilicate Structures. *J. Molecular Structure*, p. 511-512, 1999.
87. MOZGAWA, J. Jr. *Molecular Structure*, v. 555, p. 299-304, 2000.
88. EL-DIEN, F. A. N.; ALI, M. M.; ZAYED, M. A. Thermodynamic Study for the (NH₄⁺-K⁺) exchange on the K-saturated clinoptilolite. *Thermochimica Acta* 307, p. 65-75, 1977.
89. DAVID, F.; VOKHMIN, V.; IONOVA, G. Water characteristics depend on the ionic environment. Thermodynamics and the modelization of the aquo ions. *J. Mol. Liquids*, v. 90, p. 45-62, 2201.
90. MARTON, A. Relation of the free energy interaction parameters to some structural properties of the ion exchange resins. *Talanta*, v. 41, n. 7, p. 1127-1132, 1994.
91. BARBOSA, L. M.; VAN SANTEN, R. Stability of Zn (II) cations in chabazite studied by peiodic density functional theory. *J. Am. Chem Soc.*, p. 4530-4540, 2001.
92. LANGELLA, A.; PANSINI, M.; CAPPELLETI, P.; DE GENNARO, B.; DE GENNARO, M.; COLELLA, C. NH₄⁺, Cu²⁺, Cd²⁺ and Pb²⁺ exchange for Na⁺ in a sedimentary clinoptilolite, North Sardina, Italy. *Macrop. Mesop. Mat.*, v. 37, p. 337-343, 2000.
93. CHMIELEWSKA, H. *Environ. Prot. Eng.*, v. 22, n. 3-4, p. 37, 1996.
94. CAPPELLETI, P.; COLELLA, C.; CRUSIANI, G.; DE GENNARO, M.; LANGELLA, A.; OGGIANO, G.; PANSINI, M. em: C. Colella, F. A. Mumpton (Eds), *Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Use*. 1999.
95. BARRER, R. M.; FALCONER, J. *Proc. R. Soc. Lond.* v. A236, p. 227-249, 1956.
96. BARRER, R. M.; DAVIES, J. A., REES, L. V. C. Thermodynamics and thermochemistry of cation exchange in chabazite. *J. Inorg. Nucl. Chem.* v. 31, p. 219-232, 1969.

97. CZARAN, E.; DOMOKOS, E.; MESZAROS-KISS, A.; PAPP, J. Ion exchange properties of a Hungarian sedimentary mordenite. *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* v. 121, n. 3, p243-253, 1986.
98. LOIZIDOU, M.; TOWNSEND, R. P. Ion exchange properties of natural clinoptilolite, ferrierite and mordenite: Part 2. Lead-sodium and lead-ammonium equilibria. *Zeolites* v. 7, p. 153-159, 1987.
99. PANSINI, M.; COLELLA, C.; CAPUTO, D.; de GENNARO, M.; LANGELLA, A. Evaluation of phillipsite as cation exchanger in lead removal from water. *Micropor. Mat.*, v. 5, p. 357-364, 1996.
100. SEMMENS, M. J.; SEYFARTH, M. The selectivity of clinoptilolite for certain heavy metals. In Sand, L. B., Mumpton, F. A. (eds.). *Natural Zeolites. Occurrence, properties, use.* Pergamon Press, Elmsford, N. Y. p 517-526, 1978.
101. BLANCHARD, G.; MAUNAYE, M.; MARTIN, G. Removal of heavy metals from waters by means of natural zeolites. *Water Res.* v.18, p. 1501-1507, 1984.
102. MODELO CONSTRUÇÃO. Disponível em <<http://www.iza-structure.org-databases-ModelBuilding-HEU.pdf>>, Acesso em: 12 Set. 2003.

APÊNDICE A

Estrutura da Clinoptilolita

Tabela A-1. Índices e Difração de raios X da clinoptilolita (HEU) [102].

<i>hkl</i>	2θ	d (Å)	I (rel.)
1 1 0	7,449	11,8571	5,47
0 2 0	9,868	8,9555	100,00
2 0 0	11,177	7,9100	40,06
-1 1 1	12,927	6,8425	1,19
-2 0 1	13,048	6,7797	15,80
0 0 1	13,334	6,6345	7,09
2 2 0	14,931	5,9286	5,88
1 3 0	15,853	5,5858	1,95
-2 2 1	16,385	5,4054	0,57
0 2 1	16,616	5,3310	1,51
-3 1 1	16,897	5,2430	17,56
1 1 1	17,341	5,1095	26,53
3 1 0	17,517	5,0587	6,70
-1 3 1	19,080	4,6476	17,19
0 4 0	19,811	4,4778	0,15
-4 0 1	20,382	4,3537	5,84
2 0 1	20,938	4,2392	0,01
-3 3 1	21,992	4,0384	0,08
1 3 1	22,339	3,9765	55,43
4 0 0	22,461	3,9550	20,51
3 3 0	22,477	3,9524	42,05
-4 2 1	22,691	3,9155	24,53
2 4 0	22,802	3,8967	27,74
2 2 1	23,195	3,8316	5,61
-2 4 1	23,794	3,7364	3,69
0 4 1	23,956	3,7115	1,65
-2 0 2	24,019	3,7020	7,73
4 2 0	24,586	3,6179	0,38
-3 1 2	25,026	3,5552	16,81
-1 1 2	25,334	3,5127	0,58
1 5 0	25,474	3,4938	1,32
-5 1 1	25,700	3,4635	5,93
-2 2 2	26,023	3,4212	36,69
-4 0 2	26,268	3,3899	15,50
3 1 1	26,297	3,3862	3,19
0 0 2	26,854	3,3173	11,30
-1 5 1	27,640	3,2246	0,16
-4 2 2	28,123	3,1703	31,11
-4 4 1	28,573	3,1215	15,83
5 1 0	28,626	3,1158	0,23
0 2 2	28,674	3,1107	0,63

-3 3 2	28,774	3,1001	3,16
2 4 1	28,981	3,0784	1,20
-1 3 2	29,045	3,0718	16,24
-5 3 1	29,368	3,0387	0,79
-5 1 2	29,487	3,0268	3,06
-3 5 1	29,767	2,9989	11,01
3 3 1	29,898	2,9861	1,57
0 6 0	29,907	2,9852	2,26
1 5 1	30,029	2,9733	30,68
4 4 0	30,123	2,9643	0,44
3 5 0	30,134	2,9632	20,35
1 1 2	30,275	2,9497	13,18
-6 0 1	30,382	2,9396	2,88
4 0 1	31,023	2,8803	2,19
-2 4 2	31,325	2,8532	0,10
5 3 0	31,987	2,7957	26,67
-6 2 1	32,018	2,7930	10,14
2 6 0	32,019	2,7929	0,00
4 2 1	32,631	2,7420	0,75
-6 0 2	32,635	2,7416	0,95
-2 6 1	32,752	2,7321	11,12
-5 3 2	32,767	2,7308	0,50
0 6 1	32,873	2,7223	5,47
-4 4 2	33,118	2,7027	0,01
1 3 2	33,486	2,6739	4,42
2 0 2	33,594	2,6655	1,21
0 4 2	33,594	2,6655	1,38
6 0 0	33,972	2,6367	0,33
-6 2 2	34,175	2,6215	0,26
2 2 2	35,096	2,5548	4,58
-3 5 2	35,181	2,5488	0,80
-1 5 2	35,407	2,5330	2,62
6 2 0	35,461	2,5293	3,32
1 7 0	35,511	2,5259	2,15
-5 5 1	35,679	2,5144	3,71
3 5 1	36,125	2,4843	2,35
-7 1 1	36,158	2,4821	1,00
-4 6 1	36,464	2,4620	1,46
-6 4 1	36,535	2,4574	2,71
-4 0 3	36,664	2,4491	0,42
-3 1 3	36,728	2,4449	0,22
2 6 1	36,793	2,4407	7,13
5 1 1	36,819	2,4391	1,53
-2 0 3	36,991	2,4281	4,07
4 4 1	37,082	2,4224	6,42
-1 7 1	37,146	2,4184	0,22
-7 1 2	37,166	2,4171	4,70
4 6 0	37,724	2,3827	1,71
5 5 0	37,909	2,3714	0,20
-4 2 3	38,061	2,3623	2,28

-5	1	3	38,192	2,3545	0,72
3	1	2	38,236	2,3519	1,23
-2	2	3	38,378	2,3435	2,20
-6	4	2	38,470	2,3381	0,49
-5	5	2	38,584	2,3315	0,02
-2	6	2	38,717	2,3238	0,55
-3	7	1	38,806	2,3187	0,90
-1	1	3	38,823	2,3177	0,02
-7	3	1	38,941	2,3109	0,28
1	7	1	39,014	2,3068	0,27
3	7	0	39,097	2,3020	0,17
1	5	2	39,210	2,2957	0,06
2	4	2	39,304	2,2904	0,71
-3	3	3	39,476	2,2808	0,04
5	3	1	39,561	2,2761	0,46
6	4	0	39,635	2,2720	1,34
-6	0	3	39,857	2,2599	0,78
-7	3	2	39,888	2,2582	0,47

APÊNDICE B

Dados experimentais dos sistemas binários

Tabela B-1. Dados experimentais do sistema de troca *clinoptilolita-NaNO₃/Cu(NO₃)₂*. Adsorvente: *Na-clinoptilolita*; temperatura: 303K; *TN*: 0,005 eq/L; *CEC*: 1,84E-03 eq/g.

Amostr a #	Massa Ads. [g]	Vol. Sol. [L]	Concentração inicial		Concentração final		
			[mg/L]		[mg/L]		
			<i>Na</i> ⁺	<i>Cu</i> ²⁺	<i>Na</i> ⁺	<i>Cu</i> ²⁺	<i>NO</i> ₃ ⁻
1	0,1678	0,0501	107,81	8,18	113,60	0,01	306,25
2	0,1624	0,0500	96,27	23,94	113,53	0,22	306,47
3	0,1560	0,0500	85,98	38,04	112,38	1,49	305,86
4	0,1536	0,0500	76,21	50,86	110,61	3,93	305,85
5	0,1538	0,0500	67,57	62,9	108,02	7,54	305,92
6	0,1358	0,0500	59,67	73,07	102,87	14,75	306,10
7	0,1253	0,0500	52,44	82,82	94,69	25,19	304,41
8	0,1203	0,0500	45,87	91,69	89,64	32,03	304,15
9	0,1105	0,0500	39,70	99,93	82,09	42,04	303,33
10	0,1042	0,0500	33,93	107,58	76,77	49,64	303,83
11	0,0972	0,0500	28,64	114,67	68,79	59,92	302,38
12	0,0903	0,0500	23,71	121,39	63,67	67,3	302,99
13	0,0846	0,0500	19,38	127,45	57,83	74,55	301,37
14	0,0758	0,0500	14,93	133,37	49,91	86,00	302,36
15	0,0710	0,0500	10,71	138,73	46,76	89,40	300,52
16	0,0618	0,0500	7,19	143,75	38,71	100,80	301,06
17	0,0556	0,0501	3,34	148,37	34,44	105,55	295,40
18	0,0491	0,0500	0	153,10	28,37	113,95	299,89
19	0,0387	0,0500	0	153,10	23,37	121,30	299,71
20	0,0347	0,0500	0	153,10	21,33	123,20	297,91
21	0,0275	0,0500	0	153,10	17,34	129,10	298,67
22	0,0241	0,0500	0	153,10	15,68	131,30	298,29
23	0,0125	0,0500	0	153,10	8,65	141,25	299,23
24	0,0066	0,0500	0	153,10	4,92	146,15	298,92

Tabela B-2. Dados experimentais do sistema de troca *clinoptilolita-NaNO₃/Zn(NO₃)₂*. Adsorvente: *Na-clinoptilolita*; temperatura: 303K; *TN*: 0,005 eq/L; *CEC*: 1,84E-03 eq/g.

Amostr a #	Massa Ads. [g]	Vol. Sol. [L]	Concentração inicial		Concentração final		
			[mg/L]		[mg/L]		
			<i>Na</i> ⁺	<i>Zn</i> ²⁺	<i>Na</i> ⁺	<i>Zn</i> ²⁺	<i>NO</i> ₃ ⁻
1	0,1697	0,0500	105,81	8,80	112,63	0,59	302,04
2	0,1538	0,0500	94,45	25,55	112,30	0,91	304,46
3	0,1457	0,0500	84,06	40,69	111,62	2,83	306,28
4	0,1390	0,0500	74,85	54,34	108,63	7,49	307,05
5	0,1325	0,0500	66,31	66,72	103,28	14,60	306,10
6	0,1253	0,0500	58,47	78,12	97,75	23,70	308,47
7	0,1182	0,0500	51,37	88,42	91,77	32,40	308,83
8	0,1148	0,0500	44,97	98,03	86,37	39,58	307,90
9	0,1058	0,0500	38,87	106,87	78,49	50,28	306,94
10	0,0973	0,0500	33,78	114,94	72,29	60,73	310,04
11	0,0896	0,0500	28,00	122,53	65,11	70,82	309,82
12	0,0835	0,0500	23,22	129,76	58,02	80,40	308,89
13	0,0766	0,0500	18,73	136,20	52,82	88,91	311,00
14	0,0700	0,0500	14,47	142,37	46,50	96,86	309,05
15	0,0619	0,0500	10,51	148,24	40,58	105,98	310,39
16	0,0549	0,0500	6,81	153,58	33,60	115,15	308,96
17	0,0461	0,0500	3,25	158,65	26,94	124,75	309,20
18	0,0409	0,0500	0	163,58	21,94	132,16	309,77
19	0,0315	0,0500	0	163,58	17,84	138,13	310,04
20	0,0249	0,0500	0	163,58	14,81	142,34	309,86
21	0,0190	0,0500	0	163,58	11,40	147,03	309,57
22	0,0129	0,0500	0	163,58	8,17	151,83	309,83
23	0,0076	0,0500	0	163,58	5,27	156,02	310,10
24	0,0049	0,0500	0	163,58	3,66	158,40	310,26
25	0,0026	0,0500	0	163,58	2,04	160,68	310,22

Tabela B-3. Dados experimentais do sistema de troca *clinoptilolita-NaNO₃/Pb(NO₃)₂*. Adsorvente: *Na-clinoptilolita*; temperatura: 303K; *TN*: 0,005 eq/L; *CEC*: 1,84E-03 eq/g.

Amostr a #	Massa Ads. [g]	Vol. Sol. [L]	Concentração inicial		Concentração final		
			[mg/L]		[mg/L]		
			<i>Na</i> ⁺	<i>Pb</i> ²⁺	<i>Na</i> ⁺	<i>Pb</i> ²⁺	<i>NO</i> ₃ ⁻
1	0,1667	0,0500	98,39	30,31	105,75	0,40	285,32
2	0,1592	0,0500	87,71	87,83	108,12	0,49	291,77
3	0,1524	0,0500	78,13	139,37	109,09	0,54	294,41
4	0,1455	0,0500	69,46	186,03	111,20	0,50	300,08
5	0,1383	0,0500	61,57	228,53	112,09	1,10	302,83
6	0,1314	0,0500	54,36	267,34	114,23	2,76	309,60
7	0,1242	0,0500	48,02	302,47	110,89	16,13	308,59
8	0,1246	0,0500	46,27	304,3	112,03	14,89	310,92
9	0,1244	0,0500	47,73	303,01	111,67	15,52	310,33
10	0,1178	0,0500	41,64	335,85	108,39	40,25	316,28
11	0,1106	0,0500	36,14	365,45	102,76	66,60	316,88
12	0,1038	0,0500	30,88	393,76	96,37	102,00	320,84
13	0,0967	0,0500	26,05	419,74	87,92	142,80	322,48
14	0,0895	0,0500	21,57	443,87	81,28	177,50	325,35
15	0,0826	0,0500	17,36	466,57	71,78	219,40	324,82
16	0,0759	0,0500	13,62	486,67	64,83	257,50	328,88
17	0,0688	0,0500	9,82	507,15	57,48	297,00	332,71
18	0,0618	0,0500	6,32	526,00	49,22	331,90	331,33
19	0,0550	0,0500	3,08	543,43	41,55	368,20	332,38
20	0,0475	0,0500	0	560,00	33,84	406,20	334,34
21	0,0411	0,0500	0	560,00	29,22	425,30	333,31
22	0,0341	0,0500	0	560,00	25,39	446,70	335,79
23	0,0270	0,0500	0	560,00	20,10	468,70	334,70
24	0,0202	0,0500	0	560,00	15,84	491,00	336,56
25	0,0125	0,0500	0	560,00	9,75	515,00	334,51
26	0,0062	0,0500	0	560,00	5,12	537,06	335,06

Tabela B-4. Dados experimentais do sistema de troca *clinoptilolita-Zn(NO₃)₂/Cu(NO₃)₂*. Adsorvente: *Zn-clinoptilolita*; temperatura: 303K; *TN*: 0,005 eq/L; *CEC*: 1,77E-03 eq/g.

Amostr a #	Massa Ads. [g]	Vol. Sol. [L]	Concentração inicial [mg/L]		Concentração final [mg/L]		
			Zn ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Cu ²⁺	NO ₃ ⁻
1	0,1700	0,0500	152,81	4,14	154,85	1,28	296,16
2	0,1597	0,0500	143,80	12,73	151,79	4,49	296,62
3	0,1522	0,0501	134,56	21,53	147,90	8,33	296,74
4	0,1455	0,0500	126,17	29,53	144,06	12,06	296,74
5	0,1384	0,0500	116,86	38,40	141,56	15,89	299,47
6	0,1326	0,0501	107,77	47,07	135,67	20,75	297,78
7	0,1244	0,0501	98,96	55,47	130,54	25,90	298,10
8	0,1177	0,0505	90,16	63,85	124,47	31,87	298,24
9	0,1110	0,0485	78,61	74,86	115,77	40,01	297,63
10	0,1052	0,0500	71,90	81,26	109,11	46,11	296,90
11	0,0966	0,0501	62,97	89,78	100,60	54,63	297,39
12	0,0898	0,0500	53,95	98,37	91,48	62,85	296,14
13	0,0838	0,0500	44,92	106,98	80,87	72,88	295,59
14	0,0765	0,0500	36,07	115,42	70,61	82,12	294,16
15	0,0689	0,0500	26,98	124,08	60,71	92,37	295,39
16	0,0625	0,0501	18,07	132,58	51,26	100,90	294,11
17	0,0545	0,0505	9,00	141,22	40,21	111,26	293,38
18	0,0481	0,0500	0	149,80	30,96	119,59	292,09
19	0,0424	0,0500	0	149,80	27,41	122,65	291,33
20	0,0318	0,0500	0	149,80	21,94	127,50	290,42
21	0,0280	0,0500	0	149,80	19,64	130,49	291,89
22	0,0205	0,0500	0	149,80	14,93	135,10	291,96
23	0,0128	0,0500	0	149,80	10,15	139,74	291,95
24	0,0051	0,0500	0	149,80	4,69	145,14	292,13

Tabela B-5. Dados experimentais do sistema de troca *clinoptilolita-Cu(NO₃)₂/Pb(NO₃)₂*. Adsorvente: *Cu-clinoptilolita*; temperatura: 303K; *TN*: 0,005 eq/L; *CEC*: 1,57E-03 eq/g.

Amostr a #	Massa Ads. [g]	Vol. Sol. [L]	Concentração inicial		Concentração final		
			[mg/L]		[mg/L]		
			<i>Cu</i> ²⁺	<i>Pb</i> ²⁺	<i>Cu</i> ²⁺	<i>Pb</i> ²⁺	<i>NO</i> ₃ ⁻
1	0,1596	0,0500	154,52	17,16	160,24	0,08	312,75
2	0,1592	0,0500	145,40	52,92	162,21	0,24	316,69
3	0,1526	0,0500	136,33	88,49	163,75	0,42	319,80
4	0,1447	0,0501	127,32	123,80	166,29	0,73	324,95
5	0,1250	0,0500	118,14	159,82	166,77	1,33	326,24
6	0,1312	0,0501	109,06	195,41	168,48	3,13	330,66
7	0,1261	0,0501	99,96	231,09	169,34	6,41	334,30
8	0,1177	0,0501	90,85	266,81	167,29	19,03	337,85
9	0,1178	0,0500	90,97	266,43	167,18	19,00	337,62
10	0,1128	0,0500	81,70	302,25	161,42	45,70	342,36
11	0,1131	0,0500	81,92	302,32	161,42	45,38	342,17
12	0,1130	0,0500	81,80	302,27	161,35	45,42	302,05
13	0,1132	0,0500	81,80	302,27	161,38	45,50	342,16
14	0,1039	0,0504	72,94	337,02	148,12	93,13	344,79
15	0,0971	0,0501	63,61	373,61	134,55	141,38	347,19
16	0,0896	0,0501	54,56	409,10	121,82	188,90	350,78
17	0,0840	0,0500	45,50	444,59	110,48	233,43	355,30
18	0,0764	0,0500	36,46	480,05	96,74	284,08	358,81
19	0,0692	0,0500	27,29	516,00	82,43	336,62	362,32
20	0,0635	0,0500	18,25	551,45	69,25	384,68	365,37
21	0,0585	0,0500	9,11	587,29	57,14	430,37	369,08
22	0,0463	0,0500	0	623,00	38,29	497,38	372,40
23	0,0365	0,0500	0	623,00	30,48	523,20	372,61
24	0,0306	0,0500	0	623,00	25,94	539,10	373,27
25	0,0281	0,0500	0	623,00	24,94	542,51	373,36
26	0,0266	0,0500	0	623,00	22,73	548,56	372,67
27	0,0236	0,0500	0	623,00	19,84	556,90	372,02
28	0,0129	0,0502	0	623,00	11,39	586,35	373,15
29	0,0047	0,0500	0	623,00	4,39	609,00	373,05
30	0,0019	0,0500	0	623,00	1,80	617,12	372,86

Tabela B-6. Dados experimentais do sistema de troca *clinoptilolita-Zn(NO₃)₂/Pb(NO₃)₂*. Adsorvente: *Zn-clinoptilolita*; temperatura: 303K; *TN*: 0,005 eq/L; *CEC*: 1,77-03 eq/g.

Amostr a #	Massa Ads. [g]	Vol. Sol. [L]	Concentração inicial		Concentração final		
			[mg/L]		[mg/L]		
			Zn ²⁺	Pb ²⁺	Zn ²⁺	Pb ²⁺	NO ₃ ⁻
1	0,1658	0,0500	169,23	13,79	172,78	0,11	327,73
2	0,1596	0,0500	159,27	42,13	171,68	0,45	325,85
3	0,1527	0,0500	149,33	70,43	171,06	0,67	324,81
4	0,1457	0,0500	139,38	98,76	169,81	1,14	322,72
5	0,1380	0,0500	129,44	127,05	167,95	1,87	319,63
6	0,1312	0,0500	119,52	155,29	166,57	2,58	317,43
7	0,1247	0,0500	109,52	183,75	165,62	4,00	316,47
8	0,1185	0,0501	99,33	212,77	163,13	8,05	314,17
9	0,1106	0,0500	89,58	240,51	159,58	17,05	312,87
10	0,1105	0,0500	89,60	240,53	159,59	17,07	312,87
11	0,1038	0,0501	79,52	269,18	152,55	38,16	312,14
12	0,1037	0,0501	79,49	269,22	152,54	38,16	312,14
13	0,0971	0,0500	69,69	297,03	140,96	71,80	310,29
14	0,0970	0,0500	69,71	297,06	140,98	71,90	310,29
15	0,0902	0,0502	60,14	324,31	128,58	109,30	309,25
16	0,0828	0,0500	49,88	353,53	115,20	148,72	307,47
17	0,0755	0,0500	39,83	382,13	99,74	188,81	302,14
18	0,0693	0,0500	29,94	410,28	85,85	231,20	301,18
19	0,0621	0,0501	19,95	438,70	70,97	275,50	299,48
20	0,0544	0,0500	9,97	467,11	56,24	319,82	298,07
21	0,0465	0,0500	0	495,50	40,47	365,95	295,77
22	0,0381	0,0500	0	495,50	34,43	386,95	296,88
23	0,0331	0,0500	0	495,50	29,43	401,04	295,83
24	0,0250	0,0500	0	495,50	23,24	422,14	296,71
25	0,0190	0,0500	0	495,50	17,78	439,47	296,74
26	0,0137	0,0500	0	495,50	12,84	454,53	296,39
27	0,0070	0,0500	0	495,50	6,72	473,91	296,38
28	0,0026	0,0500	0	495,50	2,68	487,00	296,55
29	0,0010	0,0500	0	495,5	1,10	492,00	296,55

Tabela B-7. Incertezas globais e erros nas medidas experimentais.

Incertezas globais estimadas [%]		Erros globais relativos [%]		Erros globais absolutos	
$U_{M_{Na}}$	± 2	volume	1	m(z) [g]:	10^{-4}
$U_{M_{Cu}}$	± 2	γ_i	3	CEC [eq/g]:	2×10^{-5}
$U_{M_{Zn}}$	± 2				
$U_{M_{Pb}}$	± 4				
$U_{M_{TN}}$	± 5				

Apêndice B**Tabela B-8.** Sistema de troca *clinoptilolita-NaNO₃/Cu(NO₃)₂*. TN: 0,006 eq/L; adsorvente Na-clinoptilolita; temperatura 303 K.

Amostra #	Massa Ads. [g]	Vol. Sol. [L]	Concentração inicial [mg/L]		Concentração final [mg/L]			$E_M^{(L)}$		$E_M^{(S)}$		Δ	
			Na ⁺	Cu ²⁺	Na ⁺	Cu ²⁺	NO ₃ ⁻	Na ⁺	Cu ²⁺	Na ⁺	Cu ²⁺	$E_{Cu^{2+}}^{(L)}$	$E_{Cu^{2+}}^{(S)}$
1	0,0062	0,0481	0,00	196,33	4,464	190,70	383,44	0,0314	0,9661	0,1722	0,8766	0,8522	0,0520
2	0,0131	0,0481	0,00	196,33	10,113	184,90	388,38	0,0701	0,9246	0,1429	0,7468	0,3527	0,0498
3	0,0206	0,0481	0,00	196,33	13,870	180,70	390,67	0,0957	0,9044	0,2705	0,6332	0,2166	0,0487
4	0,0270	0,0481	0,00	196,33	17,428	170,05	379,74	0,1236	0,8799	0,2495	0,8052	0,1592	0,0474
5	0,0342	0,0481	0,00	196,33	20,883	164,50	376,10	0,1498	0,8454	0,2775	0,7946	0,1281	0,0455
6	0,0410	0,0481	0,00	196,33	24,565	156,40	370,58	0,1786	0,8183	0,2799	0,8218	0,1036	0,0441
7	0,0479	0,0481	0,00	196,33	27,755	154,85	376,56	0,1986	0,7979	0,3199	0,7262	0,0877	0,0430
8	0,0550	0,0482	4,01	190,05	35,743	144,80	379,28	0,2540	0,7481	0,3379	0,6719	0,0714	0,0403
9	0,0620	0,0484	8,41	183,19	45,004	134,90	385,14	0,3149	0,6863	0,3339	0,6487	0,0615	0,0370
10	0,0691	0,0485	12,68	176,51	50,840	125,70	382,31	0,3581	0,6384	0,3744	0,6151	0,0528	0,0344
11	0,0760	0,0486	17,39	169,14	57,575	115,75	381,39	0,4080	0,5873	0,4027	0,5792	0,0448	0,0316
12	0,0831	0,0488	22,41	161,30	64,815	98,95	367,17	0,4744	0,5276	0,3972	0,6292	0,0387	0,0284
13	0,0904	0,0489	27,72	153,01	71,975	94,00	377,27	0,5141	0,4847	0,4413	0,5495	0,0339	0,0261
14	0,0975	0,0491	33,37	144,17	81,745	77,75	371,59	0,5914	0,4081	0,4294	0,5674	0,0285	0,0220
15	0,1042	0,0493	39,42	134,73	89,955	72,00	383,25	0,6336	0,3653	0,4633	0,5028	0,0250	0,0197
16	0,1111	0,0495	45,86	124,66	97,990	58,30	378,42	0,6991	0,3010	0,4713	0,5048	0,0216	0,0162
17	0,1180	0,0501	53,35	112,96	108,140	48,05	384,88	0,7561	0,2442	0,4898	0,4707	0,0185	0,0132
18	0,1250	0,0499	60,15	102,33	110,260	37,00	369,29	0,8042	0,1944	0,5411	0,4461	0,0155	0,0105
19	0,1320	0,0502	68,18	89,79	117,840	27,13	370,44	0,8572	0,1422	0,5769	0,4076	0,0129	0,0077
20	0,1391	0,0505	76,77	76,36	124,488	17,76	370,03	0,9064	0,0931	0,6189	0,3634	0,0104	0,0050
21	0,1460	0,0508	86,10	61,79	129,420	9,98	368,75	0,9472	0,0532	0,6763	0,3084	0,0081	0,0029
22	0,1531	0,0511	96,27	45,89	131,995	4,04	363,55	0,9783	0,0216	0,7507	0,2389	0,0058	0,0012
23	0,1601	0,0515	107,24	28,75	132,735	1,27	360,13	0,9931	0,0069	0,8422	0,1512	0,0035	0,0004
24	0,1676	0,0519	119,39	9,77	133,479	0,12	360,04	0,9993	0,0007	0,9460	0,0511	0,0012	0,0000

Tabela B-9. Experimentos inversos para a troca iônica binária da Tabela B-8.

Amostra #	Massa Ads. [g]	Vol. Sol. [L]	Concentração inicial		Concentração final		
			[mg/L]		[mg/L]		
			Na^+	Cu^{2+}	Na^+	Cu^{2+}	NO_3^-
1	0,0550	51,25	52,55	114,57	57,56	112,70	374,81
2	0,0691	49,62	57,06	109,24	60,66	105,35	369,37
3	0,0831	51,35	61,05	99,37	67,23	99,50	375,28
4	0,0975	49,77	67,24	92,06	74,44	90,33	376,73
5	0,1111	52,08	74,90	83,95	80,82	78,85	371,69
6	0,1250	49,70	78,02	76,72	89,45	67,03	371,52
7	0,1391	49,38	83,79	69,30	97,49	52,55	364,89
8	0,1531	52,73	88,63	60,64	112,25	31,38	363,35
9	0,1676	53,74	88,07	60,50	126,00	11,55	361,76

Parâmetros do modelo de interação iônica

Tabela B-10. Parâmetros de interação do modelo de Pitzer [52].

Parâmetros dos eletrólitos simples				
Eletrólito	$\beta^{(0)}$	$\beta^{(1)}$	C	
$Na(NO_3)_3$	0,0068	0,1783	-0,0036	
$Cu(NO_3)_2$	0,3168	1,4303	-0,007755	
$Zn(NO_3)_2$	0,3500	1,6913	-0,005541	
$Pb(NO_3)_2$	-0,03615	0,285	0,001884	
Parâmetros de mistura, $\theta_{cc'}$				
	Na	Cu	Zn	Pb
Na	-	0,00	0,0507	-
Cu	0,00	-	-	-
Zn	0,0507	-	-	-
Pb	-	-	-	-
$\psi_{cc'a}$ ($a = NO_3^-$)				
	Na	Cu	Zn	Pb
Na	-	-	-	-
Cu	-	-	-	-
Zn	-	-	-	-
Pb	-	-	-	-

Apêndice B**Dados experimentais dos sistemas ternários**

Tabela B-11. Dados experimentais do sistema de troca *clinoptilolita-NaNO₃/Pb(NO₃)₂/Cu(NO₃)₂* (experimento 1: $E_{Pb}^{(L)}, 1 \rightarrow 0$; $E_{Cu}^{(L)} = E_{Na}^{(L)} = (1 - \frac{1}{2} E_{Pb}^{(L)})$). Adsorvente: *Na-clinoptilolita*; TN: 0,005 eq/L; T: 303 K.

Amostra #	Massa de Ads. [g]	Volume de solução [L]	Concentração inicial da solução [mg/L]			Concentração final da solução [mg/L]			
			Na ⁺	Pb ²⁺	Cu ²⁺	Na ⁺	Pb ²⁺	Cu ²⁺	NO ₃ ⁻
1	0,0520	0,0500	3,32	432,90	4,39	35,63	287,00	4,24	276,10
2	0,0621	0,0500	6,54	406,66	8,82	43,24	241,00	8,65	277,69
3	0,0690	0,0500	9,66	380,99	13,18	49,72	200,00	12,98	279,06
4	0,0756	0,0500	13,01	353,39	17,86	56,62	155,50	17,64	280,13
5	0,0830	0,0500	16,34	328,07	21,83	64,15	114,83	21,58	283,78
6	0,0902	0,0500	19,62	301,76	26,19	70,37	74,20	25,85	284,55
7	0,0988	0,0500	22,88	275,26	30,63	75,98	40,65	30,22	288,13
8	0,1038	0,0500	26,15	249,07	34,96	77,50	20,75	34,47	288,61
9	0,1104	0,0500	29,40	222,94	39,30	78,01	9,12	38,78	291,42
10	0,1192	0,0502	32,69	196,72	43,62	76,55	3,90	42,47	291,57
11	0,1251	0,0500	38,93	163,73	46,23	77,87	3,05	42,03	293,76
12	0,1340	0,0500	39,18	144,15	52,40	83,47	3,05	36,27	297,63
13	0,1398	0,0501	42,55	117,84	56,63	86,04	5,05	32,40	298,20
14	0,1453	0,0500	44,73	90,67	62,75	88,53	0,36	31,42	302,19
15	0,1547	0,0500	49,02	65,14	65,50	94,23	0,31	23,81	300,68
16	0,1609	0,0500	52,32	39,01	69,77	97,97	0,33	20,68	304,67
17	0,1680	0,0500	55,54	12,67	74,21	100,11	0,29	17,12	303,42

Apêndice B

Tabela B-12. Dados experimentais do sistema de troca *clinoptilolita-NaNO₃/Pb(NO₃)₂/Cu(NO₃)₂* (experimento 2: $E_{Cu}^{(L)}, 1 \rightarrow 0$; $E_{Pb}^{(L)} = E_{Na}^{(L)} = (1 - \frac{1}{2} E_{Cu}^{(L)})$). Adsorvente: *Na-clinoptilolita*; TN: 0,005 eq/L; T: 303 K.

Amostra #	Massa de Ads. [g]	Volume de solução [L]	Concentração inicial da solução [mg/L]			Concentração final da solução [mg/L]			
			Na^+	Pb^{2+}	Cu^{2+}	Na^+	Pb^{2+}	Cu^{2+}	NO_3^-
1	0,0420	0,050	3,28	15,08	145,82	33,75	0,10	108,95	303,64
2	0,0476	0,050	6,49	29,85	137,03	40,78	0,27	99,75	304,73
3	0,0686	0,050	9,48	45,67	128,23	47,28	0,26	89,25	301,77
4	0,0581	0,050	12,92	59,76	119,34	51,18	0,25	84,35	302,70
5	0,0649	0,050	16,15	74,63	110,49	54,82	0,33	79,52	303,15
6	0,0686	0,050	19,42	89,48	101,60	63,06	0,39	69,38	305,61
7	0,0738	0,050	22,61	104,74	92,69	69,45	0,51	60,60	305,79
8	0,0799	0,050	25,78	119,55	83,94	75,42	0,54	51,45	304,04
9	0,0845	0,050	28,98	133,59	75,98	80,96	0,65	44,20	304,88
10	0,0895	0,050	32,26	148,87	66,88	87,73	0,67	35,20	305,60
11	0,0949	0,050	35,50	164,09	57,84	92,78	0,71	27,85	304,90
12	0,1001	0,050	38,68	179,16	48,93	98,78	0,70	21,05	307,79
13	0,1059	0,050	41,98	193,69	40,02	102,61	0,67	14,20	304,73
14	0,1109	0,050	45,48	207,91	30,93	107,52	0,66	8,94	307,68
15	0,1161	0,050	48,41	223,50	22,22	109,70	0,61	4,46	304,81
16	0,1214	0,050	47,20	258,98	13,28	113,96	0,63	2,07	311,61
17	0,1266	0,050	54,88	253,40	4,33	113,40	0,48	0,33	306,64

Apêndice B

Tabela B-13. Dados experimentais do sistema de troca *clinoptilolita-NaNO₃/Pb(NO₃)₂/Cu(NO₃)₂* (experimento 3: $E_{Na}^{(L)}, 1 \rightarrow 0$; $E_{Pb}^{(L)} = E_{Cu}^{(L)} = (1 - \frac{1}{2} E_{Na}^{(L)})$). Adsorvente: *Na-clinoptilolita*; TN: 0,005 eq/L; T: 303 K.

Amostra #	Massa de Ads. [g]	Volume de solução [L]	Concentração inicial da solução [mg/L]			Concentração final da solução [mg/L]			
			Na^+	Pb^{2+}	Cu^{2+}	Na^+	Pb^{2+}	Cu^{2+}	NO_3^-
1	0,0552	0,0500	99,73	14,43	4,26	105,63	0,06	0,31	285,40
2	0,0620	0,0500	93,69	28,52	8,55	105,40	0,09	1,04	286,23
3	0,0689	0,0505	87,81	43,24	12,43	104,80	0,10	2,19	286,86
4	0,0763	0,0500	81,61	56,92	17,06	103,32	0,17	4,11	286,65
5	0,0828	0,0500	75,55	71,15	21,33	102,45	0,19	5,94	287,89
6	0,0897	0,0501	69,40	85,47	25,69	100,53	0,28	8,67	288,09
7	0,0971	0,0501	63,42	105,69	28,05	99,25	0,37	10,69	288,64
8	0,1035	0,0500	57,41	114,09	34,01	97,02	0,39	14,10	289,30
9	0,1105	0,0500	51,42	128,14	38,23	95,25	0,49	16,96	290,16
10	0,1176	0,0500	45,28	142,24	42,66	93,06	0,58	19,93	290,11
11	0,1245	0,0500	39,23	156,60	46,88	91,15	0,70	22,71	290,46
12	0,1318	0,0500	33,20	170,69	51,14	89,55	0,81	25,70	292,03
13	0,1385	0,0500	27,19	185,33	55,22	87,67	0,96	28,93	293,37
14	0,1456	0,0501	20,74	199,29	59,66	85,12	1,08	31,57	291,72
15	0,1520	0,0500	14,81	213,49	63,88	83,17	1,22	34,73	292,71
16	0,1602	0,0500	8,83	227,76	68,16	80,97	1,32	37,47	292,18
17	0,1670	0,0500	2,88	242,32	72,32	79,75	1,44	39,57	293,06

Apêndice B

Tabela B-14. Dados experimentais do sistema de troca *clinoptilolita-NaNO₃/Zn(NO₃)₂/Cu(NO₃)₂* (experimento 2: $E_{Cu}^{(L)}, 1 \rightarrow 0$; $E_{Zn}^{(L)} = E_{Na}^{(L)} = (1 - \frac{1}{2} E_{Cu}^{(L)})$). Adsorvente: *Na-clinoptilolita*; TN: 0,005 eq/L; T: 303 K.

Amostra #	Massa de Ads. [g]	Volume de solução [L]	Concentração inicial da solução [mg/L]			Concentração final da solução [mg/L]			
			Na ⁺	Zn ²⁺	Cu ²⁺	Na ⁺	Zn ²⁺	Cu ²⁺	NO ₃ ⁻
1	0,0549	0,0500	3,23	4,13	133,38	42,91	2,53	80,40	277,35
2	0,0620	0,0501	6,51	8,27	125,17	45,56	4,87	74,40	277,25
3	0,0695	0,0500	9,70	12,32	117,16	52,96	6,96	63,50	279,87
4	0,0760	0,0503	13,51	16,34	108,42	58,13	9,03	54,90	280,96
5	0,0828	0,0500	16,05	20,58	101,05	61,81	10,64	48,20	280,85
6	0,0897	0,0500	19,31	24,67	92,92	62,55	12,45	44,65	279,36
7	0,0966	0,0502	22,70	28,93	84,47	68,16	13,90	36,70	281,72
8	0,1037	0,0501	25,68	32,92	76,79	72,89	14,67	29,65	282,17
9	0,1104	0,0501	29,03	37,04	68,52	78,88	14,80	21,60	282,85
10	0,1174	0,0500	32,20	41,09	60,54	82,09	15,90	16,90	284,42
11	0,1244	0,0500	35,40	45,22	52,45	84,38	15,99	12,60	282,39
12	0,1316	0,0500	38,60	49,29	44,42	88,95	15,45	7,20	283,15
13	0,1386	0,0500	41,85	53,39	36,28	91,98	15,19	3,65	283,90
14	0,1454	0,0500	45,03	57,53	28,22	93,80	14,55	2,14	284,65
15	0,1524	0,0501	48,25	61,63	20,13	94,71	13,03	1,97	283,87
16	0,1593	0,0500	51,45	65,72	12,07	97,20	12,19	1,80	288,65
17	0,1666	0,0501	54,67	69,91	3,90	98,81	10,94	0,413	290,62

Apêndice B

Tabela B-15. Dados experimentais do sistema de troca *clinoptilolita-NaNO₃/Zn(NO₃)₂/Cu(NO₃)₂* (experimento 1: $E_{Zn}^{(L)}, 1 \rightarrow 0$; $E_{Cu}^{(L)} = E_{Na}^{(L)} = (1 - \frac{1}{2} E_{Zn}^{(L)})$). Adsorvente: *Na-clinoptilolita*; TN: 0,005 eq/L; T: 303 K.

Amostra #	Massa de Ads. [g]	Volume de solução [L]	Concentração inicial da solução [mg/L]			Concentração final da solução [mg/L]			
			Na ⁺	Zn ²⁺	Cu ²⁺	Na ⁺	Zn ²⁺	Cu ²⁺	NO ₃ ⁻
1	0,0547	0,0500	3,56	136,68	4,01	17,71	119,00	2,08	277,46
2	0,0619	0,0500	7,12	128,36	8,02	26,12	108,41	2,80	281,47
3	0,0691	0,0500	10,65	120,07	12,04	30,23	100,06	5,58	282,12
4	0,0756	0,0500	14,21	111,71	16,09	38,48	89,47	7,35	287,74
5	0,0829	0,0500	17,72	103,54	20,02	44,27	76,92	9,83	284,39
6	0,0894	0,0502	21,72	94,82	23,92	53,12	65,51	10,83	288,56
7	0,0964	0,0500	24,83	86,92	28,02	59,02	55,94	12,88	290,31
8	0,1034	0,0500	28,35	78,66	32,03	62,05	49,47	14,75	289,87
9	0,1104	0,0500	31,91	70,35	36,03	69,13	39,62	15,00	290,77
10	0,1175	0,0500	35,47	62,06	40,00	76,24	30,26	16,25	294,62
11	0,1242	0,0500	38,98	53,76	44,05	81,58	22,66	17,23	296,51
12	0,1313	0,0500	42,43	45,45	48,18	86,49	15,26	17,98	297,17
13	0,1382	0,0500	46,06	37,18	52,07	92,21	9,01	17,30	299,43
14	0,1453	0,0500	49,58	28,95	56,03	92,74	7,52	16,55	296,56
15	0,1521	0,0500	53,10	20,73	60,00	96,89	3,92	15,00	297,90
16	0,1593	0,0499	56,62	12,30	64,16	101,03	1,73	13,43	301,83
17	0,1662	0,0500	60,22	4,08	68,03	103,97	0,27	10,65	301,59

Apêndice B

Tabela B-16. Dados experimentais do sistema de troca *clinoptilolita-NaNO₃/Zn(NO₃)₂/Cu(NO₃)₂* (experimento DII_T02: $E_{Zn}^{(L)}, 1 \rightarrow 0$; $E_{Cu}^{(L)} = E_{Na}^{(L)} = (1 - \frac{1}{2} E_{Zn}^{(L)})$). Adsorvente: *Na-clinoptilolita*; TN: 0,005 eq/L; T: 303 K.

Amostra #	Massa de Ads. [g]	Volume de solução [L]	Concentração inicial da solução [mg/L]			Concentração final da solução [mg/L]			
			Na ⁺	Zn ²⁺	Cu ²⁺	Na ⁺	Zn ²⁺	Cu ²⁺	NO ₃ ⁻
1	0,0129	0,0488	2,43	149,14	2,97	9,9	139,08	2,68	295,53
2	0,0202	0,0518	4,56	143,33	5,59	15,38	129,26	5,14	295,67
3	0,0271	0,0488	7,20	136,10	8,87	20,85	118,33	7,14	296,63
4	0,0340	0,0488	9,60	129,57	11,80	25,78	109,07	8,84	294,55
5	0,0409	0,0488	12,01	123,00	14,77	30,88	99,21	10,68	293,59
6	0,0480	0,0488	14,41	116,50	17,70	36,07	92,53	11,88	292,23
7	0,0549	0,0488	16,81	109,95	20,66	42,73	86,65	11,79	295,90
8	0,0620	0,0488	19,24	103,37	23,60	48,29	76,96	14,77	302,53
9	0,0688	0,0488	21,60	96,86	26,57	54,78	68,56	16,55	304,95
10	0,0758	0,0488	23,99	90,34	29,51	56,24	59,74	16,97	309,99
11	0,0826	0,0488	26,43	83,74	32,47	60,84	51,98	18,24	298,02
12	0,0896	0,0488	28,79	77,21	35,46	64,85	45,53	18,46	298,18
13	0,0965	0,0488	31,20	70,69	38,37	69,74	38,61	19,45	297,19
14	0,1037	0,0488	33,61	64,14	41,32	74,63	30,99	19,07	299,18
15	0,1105	0,0488	35,99	57,63	44,27	75,73	25,92	18,83	297,17
16	0,1175	0,0488	38,41	51,07	47,22	81,38	19,82	18,45	290,05
17	0,1243	0,0488	40,80	44,54	50,17	84,88	15,71	18,43	292,98
18	0,1314	0,0488	43,18	38,01	53,13	86,41	11,18	16,08	294,58
19	0,1382	0,0488	45,61	31,46	56,07	92,55	7,05	14,90	285,53
20	0,1452	0,0488	48,00	24,92	59,02	93,35	4,59	15,40	291,94
21	0,1521	0,0488	50,39	18,39	61,97	97,12	2,49	13,90	290,41
22	0,1591	0,0488	52,76	11,85	64,96	100,01	1,06	10,45	293,66
23	0,1664	0,0488	55,21	5,28	67,88	102,29	0,21	9,00	292,01

Apêndice B

Tabela B-17. Dados experimentais do sistema de troca *clinoptilolita-NaNO₃/Zn(NO₃)₂/Pb(NO₃)₂* (experimento 1: $E_{Pb}^{(L)}, 1 \rightarrow 0$; $E_{Zn}^{(L)} = E_{Na}^{(L)} = (1 - \frac{1}{2} E_{Pb}^{(L)})$). Adsorvente: *Na-clinoptilolita*; TN: 0,005 eq/L; T: 303 K.

Amostra #	Massa de Ads. [g]	Volume de solução [L]	Concentração inicial da solução [mg/L]			Concentração final da solução [mg/L]			
			Na ⁺	Zn ²⁺	Pb ²⁺	Na ⁺	Zn ²⁺	Pb ²⁺	NO ₃ ⁻
1	0,0550	0,0500	3,85	5,28	531,05	47,20	5,11	336,79	339,85
2	0,0616	0,0500	7,71	10,55	498,74	55,91	10,20	281,70	340,02
3	0,0690	0,0502	10,76	17,31	465,28	63,93	16,91	224,52	340,14
4	0,0760	0,0500	15,35	21,10	434,44	73,62	20,42	169,35	339,90
5	0,0828	0,0502	19,55	26,29	389,37	78,06	25,47	125,05	334,91
6	0,0900	0,0500	23,07	31,63	359,17	84,52	30,60	82,30	336,48
7	0,0968	0,0501	26,96	36,88	327,73	90,63	34,65	43,62	337,48
8	0,1038	0,0501	30,75	42,13	296,69	96,51	36,53	21,70	343,81
9	0,1104	0,0500	34,51	47,43	265,64	100,25	37,04	7,44	346,33
10	0,1177	0,0501	38,86	52,72	234,25	103,72	35,09	2,88	349,27
11	0,1244	0,0500	42,26	57,94	202,86	104,95	32,88	1,26	347,42
12	0,1313	0,0500	46,02	63,27	171,72	108,59	30,79	0,59	352,89
13	0,1383	0,0500	49,90	68,54	140,25	109,24	28,05	0,30	349,26
14	0,1452	0,0502	53,92	73,61	108,83	112,00	26,23	0,20	353,20
15	0,1528	0,0501	57,58	79,01	77,89	114,06	24,30	0,12	355,05
16	0,1593	0,0500	61,40	84,31	46,58	116,00	22,10	0,08	356,09
17	0,1660	0,0501	65,14	89,75	15,18	118,05	20,44	0,07	358,47

Apêndice B

Tabela B-18. Dados experimentais do sistema de troca *clinoptilolita-NaNO₃/Zn(NO₃)₂/Pb(NO₃)₂* (experimento 2: $E_{Zn}^{(L)}, 1 \rightarrow 0$; $E_{Pb}^{(L)} = E_{Na}^{(L)} = (1 - \frac{1}{2} E_{Zn}^{(L)})$). Adsorvente: *Na-clinoptilolita*; TN: 0,005 eq/L; T: 303 K.

Amostra #	Massa de Ads. [g]	Volume de solução [L]	Concentração inicial da solução [mg/L]			Concentração final da solução [mg/L]			
			Na^+	Zn^{2+}	Pb^{2+}	Na^+	Zn^{2+}	Pb^{2+}	NO_3^-
1	0,0552	0,0500	3,46	158,61	17,73	30,91	124,35	0,30	319,32
2	0,0618	0,0500	6,94	148,92	35,53	37,95	113,18	0,41	317,18
3	0,0687	0,0500	10,40	139,34	53,05	46,09	104,74	0,49	323,17
4	0,0760	0,0501	13,86	129,62	71,07	53,47	94,41	0,57	323,54
5	0,0828	0,0500	17,37	120,07	88,22	62,04	82,81	0,73	324,73
6	0,0898	0,0501	20,79	110,33	106,50	69,19	73,19	0,81	325,81
7	0,0970	0,0501	24,34	100,69	123,79	75,62	64,81	0,98	327,35
8	0,1038	0,0501	27,71	91,24	141,23	82,42	55,71	1,06	328,46
9	0,1104	0,0500	31,15	81,63	159,00	88,58	48,00	1,13	330,51
10	0,1177	0,0501	34,67	71,96	176,52	95,27	39,70	1,19	332,84
11	0,1247	0,0500	38,08	62,44	194,10	101,46	30,45	1,26	332,03
12	0,1314	0,0500	41,58	52,73	211,88	108,66	23,27	1,24	337,80
13	0,1387	0,0502	45,32	42,94	228,68	113,35	16,07	1,21	336,78
14	0,1458	0,0500	48,48	33,51	247,22	118,25	9,71	1,17	337,90
15	0,1521	0,0501	51,95	23,88	264,82	122,09	5,46	1,23	340,22
16	0,1593	0,0501	55,41	14,28	282,43	125,15	2,04	1,05	341,89
17	0,1664	0,0501	58,87	4,68	299,99	127,71	0,26	1,12	345,46

Apêndice B

Tabela B-19. Dados experimentais do sistema de troca *clinoptilolita-NaNO₃/Zn(NO₃)₂/Pb(NO₃)₂* (experimento 3: $E_{Na}^{(L)}, 1 \rightarrow 0$; $E_{Pb}^{(L)} = E_{Zn}^{(L)} = (1 - \frac{1}{2} E_{Na}^{(L)})$). Adsorvente: *Na-clinoptilolita*; TN: 0,005 eq/L; T: 303 K.

Amostra #	Massa de Ads. [g]	Volume de solução [L]	Concentração inicial da solução [mg/L]			Concentração final da solução [mg/L]			
			Na ⁺	Zn ²⁺	Pb ²⁺	Na ⁺	Zn ²⁺	Pb ²⁺	NO ₃ ⁻
1	0,0550	0,0500	99,51	3,94	18,47	103,14	0,26	0,08	278,59
2	0,0619	0,0500	93,50	7,90	36,37	101,85	1,09	0,09	276,68
3	0,0697	0,0501	87,30	12,05	54,50	102,54	2,72	0,00	281,58
4	0,0758	0,0501	81,33	15,81	73,11	104,09	4,26	0,00	288,68
5	0,0828	0,0500	75,38	19,72	90,89	99,63	6,33	0,00	280,60
6	0,0897	0,0500	69,34	23,64	109,14	98,59	8,99	0,12	282,88
7	0,0965	0,0500	63,26	27,62	127,33	97,58	11,70	0,23	285,39
8	0,1036	0,0501	57,23	31,54	145,58	95,19	13,51	0,24	282,36
9	0,1107	0,0500	51,27	35,40	163,63	94,90	15,82	0,81	286,30
10	0,1174	0,0500	45,21	39,37	181,80	93,82	18,97	0,70	289,29
11	0,1245	0,0500	39,21	43,30	199,73	93,83	20,37	0,86	292,07
12	0,1314	0,0500	33,11	47,29	218,04	89,83	23,56	1,02	287,46
13	0,1383	0,0501	27,12	51,19	236,12	87,86	25,63	1,27	286,21
14	0,1453	0,0501	20,98	55,21	254,53	87,93	27,82	1,44	290,66
15	0,1522	0,0500	15,00	59,06	272,71	84,62	31,28	1,47	288,31
16	0,1594	0,0500	8,97	62,87	291,41	84,89	31,70	1,53	289,86
17	0,1660	0,0500	2,92	66,95	309,05	81,55	36,12	1,85	289,44

Apêndice B**Tabela B-20.** Dados experimentais do sistema de troca *clinoptilolita-Cu(NO₃)₂/Zn(NO₃)₂/Pb(NO₃)₂*: $E_{Zn}^{(L)}$, $1 \rightarrow 0$; $E_{Pb}^{(L)} = E_{Cu}^{(L)} = (1 - \frac{1}{2} E_{Zn}^{(L)})$.Adsorvente: *Cu-clinoptilolita*; TN: 0,005 eq/L; T: 303 K.

Amostra #	Massa de Ads. [g]	Volume de solução [L]	Concentração inicial da solução [mg/L]			Concentração final da solução [mg/L]			
			Cu^{2+}	Zn^{2+}	Pb^{2+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}	Pb^{2+}	NO_3^-
1	0,0134	0,0463	3,63	169,26	12,01	13,94	162,85	0,05	336,07
2	0,0202	0,0467	7,22	160,37	23,28	21,69	152,88	0,11	332,32
3	0,0270	0,0471	10,30	151,67	36,01	30,04	143,02	0,82	330,34
4	0,0340	0,0476	13,90	142,97	46,73	37,61	134,85	0,84	329,63
5	0,0410	0,0480	17,38	134,63	56,80	44,90	123,68	1,11	322,83
6	0,0478	0,0484	20,73	126,27	67,52	51,03	116,59	1,37	321,49
7	0,0551	0,0488	23,93	118,16	78,10	58,08	106,60	1,52	316,39
8	0,0620	0,0493	27,25	110,02	88,27	64,55	98,41	1,44	313,45
9	0,0689	0,0497	30,22	102,33	98,56	70,10	90,12	1,31	308,48
10	0,0758	0,0501	33,39	94,55	108,32	78,58	82,73	1,20	310,94
11	0,0826	0,0506	36,30	87,01	118,39	83,68	74,80	1,88	306,26
12	0,0898	0,0510	39,28	79,56	127,95	88,58	69,44	1,58	305,47
13	0,0966	0,0514	42,17	72,18	137,66	95,65	59,24	1,77	300,04
14	0,1036	0,0519	45,03	65,01	146,90	100,90	54,19	1,66	300,64
15	0,1104	0,0523	47,89	57,87	156,01	107,75	46,34	2,00	299,33
16	0,1175	0,0527	50,63	50,86	165,25	113,15	39,17	1,74	296,12
17	0,1243	0,0532	53,36	44,04	174,02	115,30	35,81	1,70	293,91
18	0,1314	0,0536	56,07	37,26	182,73	119,75	29,97	1,57	291,44
19	0,1383	0,0540	57,99	30,59	194,28	128,05	19,95	1,84	288,81
20	0,1453	0,0544	61,27	24,08	199,88	131,10	15,32	1,94	286,04
21	0,1521	0,0549	63,87	17,59	208,22	132,40	12,65	1,40	283,18
22	0,1592	0,0553	66,33	11,32	216,43	132,60	10,01	1,32	278,52
23	0,1664	0,0557	68,87	4,99	224,53	138,75	4,41	1,52	280,02

Apêndice B

Tabela B-21. Dados experimentais do sistema de troca *clinoptilolita-NaNO₃/Cu(NO₃)₂/Zn(NO₃)₂/Pb(NO₃)₂* (experimento : $E_{pb}^{(L)}, 1 \rightarrow 0$; $E_{Na}^{(L)} = E_{Cu}^{(L)} = E_{Zn}^{(L)} = (1 - \frac{1}{3} E_{pb}^{(L)})$). Adsorvente: *Na-clinoptilolita*; TN: 0,005 eq/L; T: 303 K.

Amostra #	Massa ads.. [g]	Volume sol. [ml]	Concentração inicial da solução [mg/L]				Concentração final da solução [mg/L]				
			Na ⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Pb ²⁺	Na ⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Pb ²⁺	NO ₃ ⁻
1	0,0132	0,0481	1,67	2,24	2,35	496,84	12,51	2,23	2,34	447,15	310,14
2	0,0201	0,0482	3,41	4,43	4,70	473,48	19,98	4,42	4,68	398,58	309,92
3	0,0271	0,0482	4,98	6,67	6,99	450,88	25,88	6,66	6,97	351,93	306,61
4	0,0340	0,0483	6,65	8,92	9,28	427,84	31,84	8,90	9,25	310,00	306,29
5	0,0409	0,0483	8,25	11,16	11,66	404,89	37,29	11,14	11,63	266,00	303,53
6	0,0479	0,0483	9,89	13,21	14,00	382,51	46,10	13,18	13,97	221,17	308,86
7	0,0548	0,0484	11,55	15,44	16,23	359,78	50,21	15,40	16,20	185,23	307,00
8	0,0618	0,0485	13,21	17,65	18,55	336,83	56,20	17,57	18,51	143,48	306,77
9	0,0688	0,0485	14,81	19,94	20,79	314,12	62,10	19,70	20,74	101,03	305,64
10	0,0761	0,0485	16,43	22,06	23,07	291,75	68,29	21,70	23,01	59,50	305,67
11	0,0829	0,0486	18,07	24,21	25,37	269,19	72,66	23,74	25,24	34,50	310,71
12	0,0897	0,0486	19,68	26,41	27,64	246,68	77,69	24,38	27,27	15,10	317,76
13	0,0965	0,0487	21,31	28,55	29,91	224,33	79,01	24,58	28,05	6,00	317,75
14	0,1036	0,0488	23,08	30,67	32,13	201,50	81,32	23,75	27,15	2,30	318,42
15	0,1104	0,0488	24,54	32,85	34,44	179,57	83,36	22,14	25,87	3,16	318,88
16	0,1176	0,0488	26,16	35,04	36,68	157,12	85,26	20,98	24,43	1,55	318,05
17	0,1245	0,0489	27,71	37,18	38,97	135,01	87,96	18,53	21,97	0,36	315,14
18	0,1313	0,0489	29,32	39,38	41,23	112,54	90,34	18,08	20,39	0,29	317,66
19	0,1385	0,0490	30,97	41,47	43,40	90,53	90,74	16,45	19,11	0,13	313,04
20	0,1452	0,0490	32,53	43,64	45,66	68,34	91,85	15,58	18,08	0,09	312,33
21	0,1523	0,0491	34,12	45,77	47,93	46,17	93,73	15,25	16,39	0,00	313,51
22	0,1593	0,0491	35,73	47,90	50,13	24,13	94,38	14,10	15,20	0,00	310,77
23	0,1661	0,0492	37,29	50,02	52,39	2,16	96,39	11,95	13,89	0,00	309,49

APÊNDICE C

Método dos polinômios

Os valores para a constante de equilíbrio, K , e dos coeficientes de atividade de dois cátions M_1 e M_2 na fase sólida, $\gamma_{M_1}^{(s)}$ e $\gamma_{M_2}^{(s)}$, obtidos a partir dos dados experimentais pode ser o resultado de uma integração apropriada da relação de Gibbs-Duhem¹. Junto com a Equação 2.122, a equação de Gibbs-Duhem proporciona as seguintes expressões para a constante de equilíbrio e para os coeficientes de atividade:

$$\ln K = \int_0^1 \ln K_V dE_{M_2}^{(s)} \quad (C-1)$$

e

$$\ln \left(\gamma_1^{(s)} \right)^{z_2} = E_2^{(s)} \ln K_V - \int_0^{E_2^{(s)}} \ln K_V dE_2^{(s)} \quad (C-2)$$

$$\ln \left(\gamma_2^{(s)} \right)^{z_1} = -E_1^{(s)} \ln K_V + \int_{E_2^{(s)}}^1 \ln K_V dE_2^{(s)} \quad (C-3)$$

Os dados dos coeficientes de seletividade corrigidos K_V (ou \tilde{K}) podem ser ajustados a equações polinomiais. Barry e Rees [70], Fletcher *et al.* [68] e Fletcher e Townsend [59], usaram este método na predição das isotermas de diferentes sistemas de troca iônica usando zeólitas X e Y como adsorventes. Os valores dos coeficientes de seletividade, obtidos através da Equação 2.134, foram ajustados mediante polinômios de terceira ordem, da forma geral:

$$\ln K_V = C_0 + C_1 E_{M_2}^{(s)} + C_2 \left(E_{M_2}^{(s)} \right)^2 + \dots C_n \left(E_n^{(s)} \right)^n \quad (C-4)$$

Os polinômios obtidos apresentam-se na tabela C-1 junto com o erro do ajuste, R , dado por:

$$R = \sqrt{\sum_{i=1}^n \left(\ln K_{V(ops)_i} - \ln K_{V(calc)_i} \right)^2 / (N - M - 1)} \quad (C-5)$$

¹ Expressões obtidas por Argersinger *et al.*, 1950 usando K_V , na convenção fração molar, e por Gaines e Thomas [66], através da constante de equilíbrio dos componentes entre duas fases e a equação de Gibbs-Duhem para a fase sólida úmida e o coeficiente de seletividade, K_G , na convenção fração equivalente.

Aqui, N é o número de pares de valores de $\ln K_V$, $E_{M_2}^{(S)}$ e M é a ordem do polinômio.

Fletcher e Townsend [59] consideraram este método, de certa forma, ambíguo na obtenção das isotermas nos extremos de composição. Pequenos erros nos valores de $E_{M_2}^{(S)}$, causam grandes variações nos valores de K_V . Na tabela C-1 são apresentados os valores para o $\ln K$ obtidos a partir dos polinômios ajustados aos dados experimentais correspondentes a cada sistema de troca binária.

Tabela C-1. Equações polinomiais para o $\ln K_V$.

Sistema $M_1 \square M_2$	Polinômio ($\ln K_V$; $x \equiv E_{M_2}^{(S)}$)	R	$\ln K$	$\ln K^*$
$Na^+ \square Cu^{2+}$	$1,04 - 10,61x + 9,47x^2 - 4,15x^3$	0,1000	-2,16	-2,16 ^a
$Na^+ \square Zn^{2+}$	$-0,92 + 1,98x - 17,03x^2 + 11,77x^3$	0,0714	-2,68	-2,66 ^b
$Na^+ \square Pb^{2+}$	$-1,02 + 10,39x - 18,53x^2 + 6,27x^3$	0,1834	-0,41	-0,58 ^c
$Zn^{2+} \square Cu^{2+}$	$0,24 + 0,52x - 6,03x^2 + 3,37x^3$	0,0491	-0,66	-0,56 ^a
$Cu^{2+} \square Pb^{2+}$	$2,61 + 2,35x - 3,56x^2 - 3,60x^3$	0,1901	1,68	1,71 ^b
$Zn^{2+} \square Pb^{2+}$	$1,96 + 5,41x - 13,54x^2 + 4,37x^3$	0,1912	1,22	1,20 ^b

*Valores obtidos mediante os modelos: ^aWilson; ^bMargules; ^cVan Laar.

Comparando-se os valores de K da tabela C-1, com aqueles da tabela 4.4 obtidos mediante a aplicação dos diferentes modelos, observaram-se pequenas diferenças nestes valores, sendo a maior diferença para o sistema $Na^+ \square Pb^{2+}$, possivelmente devido à forte tendência dos dados nos extremos de composição. Assim, este método se mostra útil para o cálculo de K e ΔG^0 , quando existe uma grande quantidade de dados experimentais nos extremos de composição da isoterma.

Townsend e Fletcher [59] encontraram um melhor ajuste usando polinômios de terceiro grau, estudando o sistema $Na^+ \square Ag^+$, com mordenita e zeólitas Y e X, tomaram os valores das interseções, calculados mediante polinômios de segundo grau, visto que a falta de restrição no polinômio de maior ordem, no extremo quando $E_{M_2}^{(S)} \rightarrow 0$, faz o valor da interseção ser de validade duvidosa e, conseqüentemente, o valor de K obtido por integração.

As curvas obtidas a partir dos diferentes polinômios aparecem como linhas contínuas nos gráficos da Figura C-1. Os valores de $\ln K_V$, calculados mediante a Equação C-4, podem ser introduzidos na Equação 2.134, para construir as isotermas.

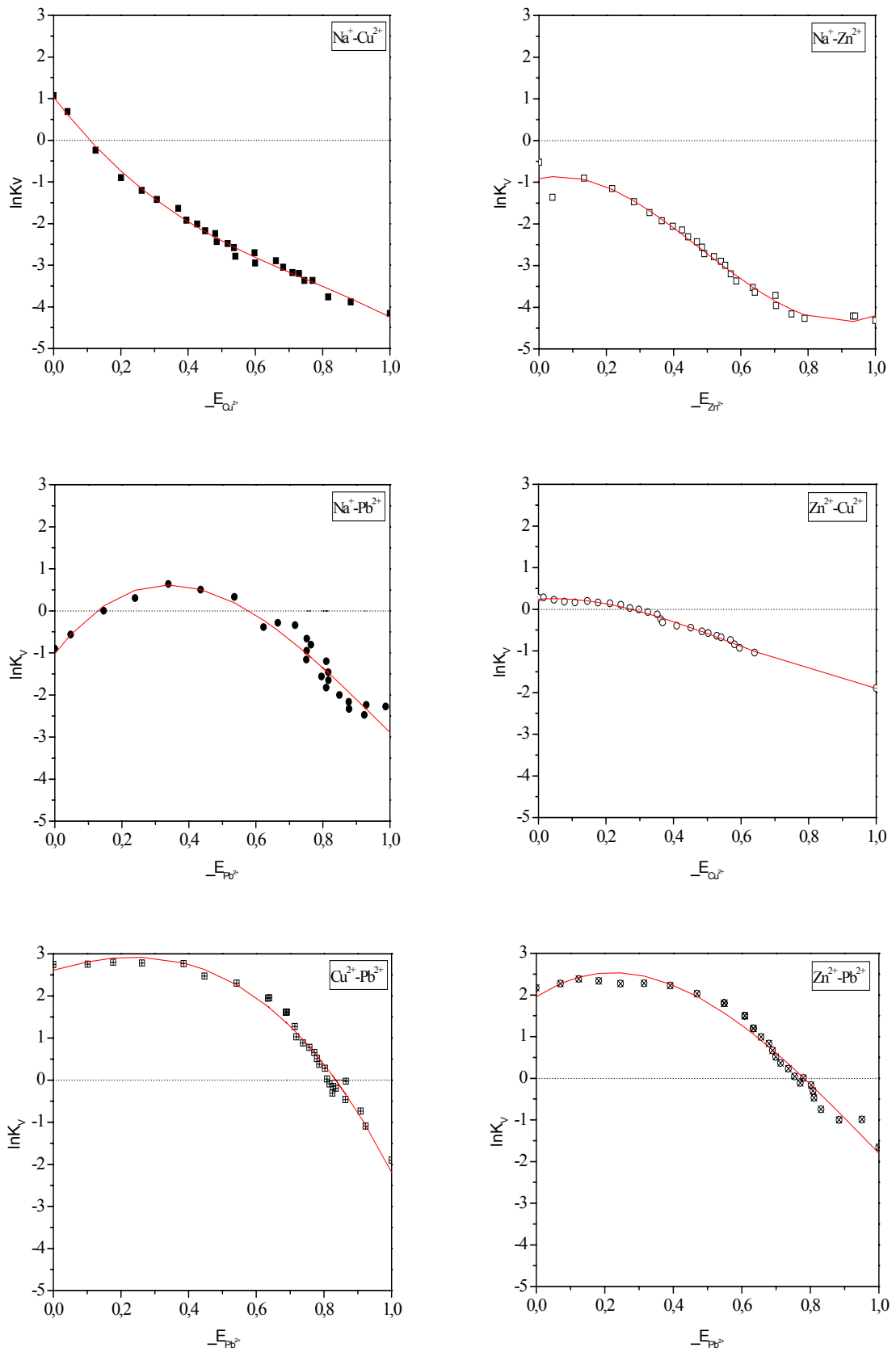


Figura C-1. Ajuste das funções $\ln K_V$ mediante polinômios.