

Este exemplar corresponde à redação final da Tese defendida por EDEGAR OZÓRIO DA SILVA e aprovada pela Comissão Julgadora.

*Campinas 14/7/88*  
*Gulistan*

ESTUDO DAS PROPRIEDADES DE TROCA IÔNICA  
DO SILICOFOSFATO DE ZIRCÔNIO(IV)

Tese de Mestrado  
EDEGAR OZORIO DA SILVA

Orientador: Yoshitaka Gushikem

Si38e

10018/BC

UNICAMP  
BIBLIOTECA CENTRAL

EM ESPECIAL AGRADEÇO...

O verdadeiro mestre não é aquele que se preocupa apenas com a ciência, mas também com o ser humano.

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

- Ao mestre da vida, Dr. Daïsaku Ikeda pela constante luta em função da transformação do ser humano.

- Aos meus filhos, Alexandre e Fernando, pelo seu amor, carinho e inspiração.

- À Marilyn que, através de seu incentivo, carinho e amor, muito contribuiu para a conclusão deste trabalho.

- À Luzia e Luiz Koike que, nas horas mais difíceis de minha vida, souberam me acolher e incentivar.

- Ao amigo Shujiro Ogasahara pelo incentivo e companheirismo.

- Aos Profs. Gilberto, Reinaldo, Roni, Ilzamaro, Naida, Hugo, Paulo, Shirley, Lademir e Manfredo, pelo seus incentivos e apoio.

- À Wania, pelo calor humano, incentivo e constante ajuda.

- Ao Ivan (em memória), pela certeza de sua presença constante, meu eterno agradecimento.

- Ao Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Maria pela licença concedida para que este curso fosse realizado.

- À Diretoria do Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas, pelas facilidades concedidas.

- À Coordenação do Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa de estudos concedida.

- Ao Prof.Dr. José Salvador Barone pelas análises realizadas em seu laboratório.

- A todos os professores, colegas e funcionários do Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas que, de diversas maneiras, contribuíram para a realização destes trabalhos.

- Aos colegas Elizabeth, Gunther, Elza, Margarida, Edilson, Edésio, Geraldo, Severino, Silmara, Aluísio, Carlos, César de Rosso, Júnior, Rita, Luiz Carlos, Creusa e Wilson.

- Aos amigos Kazunari e Lidia pelas palavras de incentivo e amizade.

- À Neusa, Clotilde, Claudete, Fontana, Arlindo, Cássia, Paulo, Ricardo e Laurindo pela ajuda técnica e amizade.

- À Valda, pelo seu maravilhoso serviço datilográfico e à Eliane pelos desenhos,

meus agradecimentos.

## RESUMO

Título: ESTUDO DAS PROPRIEDADES DE TROCA IÔNICA DO SILICOFOSFATO DE ZIRCÔNIO(IV)

Autór: EDEGAR OZORIO DA SILVA

Endereço: Instituto de Química - UNICAMP

C.P. 6154 - CEP 13083 - Campinas - SP - Brasil

Orientador: Prof.Dr. Yoshitaka Gushikem

O material zircônio(IV) fosfossilicato foi preparado juntando-se soluções de metassilicato de sódio a uma solução de oxícloreto de zircônio(IV). O precipitado foi posteriormente tratado com ácido fosfórico. As preparações foram efetuadas em pH-9-10 e pH-6. Os materiais obtidos, designados pela sigla HZPS, apresentaram capacidades de troca semelhantes, tanto aqueles preparados em pH-9-10 quanto os preparados em pH-6. A análise termogravimétrica do HZPS revelou que este material é pouco hidratado, possuindo aproximadamente 10% de água adsorvida.

As medidas de troca iônica foram efetuadas pelo emprego da técnica de batelada, tendo como eletrólitos os íons Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Hg(II) e Pb(II).

As capacidades de troca foram encontradas determinando-se o valor de  $N_f$  (quantidade de M(II) trocado por grama de HZPS), para a concentração [M(II)] tendendo a infinito. As capacidades de troca obtidas, através deste procedimento, foram (em mmol g<sup>-1</sup>): Ni(II) = 0,45, Cu(II) = 0,83, Zn(II) = 0,72, Cd(II) = 0,68, Hg(II) = 1,70 e Pb(II) = 1,80.

Os coeficientes de seletividade foram determinados para cada ponto da isoterma de troca e, utilizando-se da aproximação de Gaines-Thomas, foram calculadas as constantes de seletividade: Ni(II) =  $0,25 \times 10^{-3}$ , Cu(II) =  $1,0 \times 10^{-3}$ , Zn(II) =  $0,40 \times 10^{-3}$ , Cd(II) =  $0,79 \times 10^{-3}$ , Hg(II) = 0,10 e Pb(II) = 0,16.

O material HZPS é altamente seletivo para os metais estudados, principalmente para aqueles que possuem maior volume. No processo de transferência, do íon metálico da solução para a fase do trocador, parece que a entalpia de hidratação possui uma importância muito grande.

O material HZPS é bastante rígido, térmica e mecanicamente resistente. Estas propriedades, aliadas à sua seletividade, qualificam este material para ser empregado para os mais diversos fins tecnológicos.

## ABSTRACT

Title: Study of the exchange properties of zirconium(IV) silico-phosphate

Author: EDEGAR OZORIO DA SILVA

Address: Instituto de Química - UNICAMP

C.P. 6154 - 13083 - Campinas- SP - Brasil

Supervisor: Prof.Dr. Yoshitaka Gushikem

Zirconium(IV) phosphosilicate (HZPS) was prepared by mixing solutions of sodium metasilicate with solutions of zirconium(IV) oxychloride. The resulting precipitates were further treated with phosphoric acid. Precipitation reactions were carried out at pH-9-10 and pH-6. The HZPS obtained at each pH showed similar exchange capacities. Thermogravimetric analysis showed low degree of hydration, the solids having nearly 10% of adsorbed water.

Exchange reactions with Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Hg(II) and Pb(II) were carried out in batch. Exchange capacities were determined from the values of  $N_f$  (amount of M(II) exchanged per gram of HZPS) in the limit of infinite concentrations of M(II) in solution. The exchange capacities so obtained were (in  $\text{mmol.g}^{-1}$ ): Ni(II) = 0.45, Cu(II) = 0.83, Zn(II) = 0.72, Cd(II) = 0.68, Hg(II) = 1.70 and Pb(II) = 1.80.

Selectivity coefficients were calculated for each point along the exchange isotherms, and using the Gaines-Thomas approach, the selectivity constants were also calculated: Ni(II) =  $0.25 \times 10^{-3}$ , Cu(II) =  $1.0 \times 10^{-3}$ , Zn(II) =  $0.40 \times 10^{-3}$ , Cd(II) =  $0.79 \times 10^{-3}$ , Hg(II) = 0.10 and Pb(II) = 0.16.

HZPS is highly selective for all studied metal ions selectivity higher for those ions having larger volume. In the exchange process, the entalpy of transference of the metal ion from the aqueous solution to the exchanger phase, appears to play important role for this class of materials.

HZPS is a rigid, thermally and mechanically resistant material; these properties, in addition with its high selectivity, qualify this materials for use in several technological applications.

## ÍNDICE

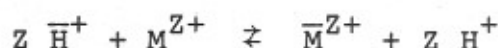
	pag.
A - INTRODUÇÃO .....	1
B - OBJETIVOS DA TESE .....	4
C - PARTE EXPERIMENTAL .....	6
Preparação dos Reagentes .....	6
Medidas de Troca Iônica .....	9
Regeneração do Material .....	11
Espectro Infravermelho .....	11
Análise Termogravimétrica .....	11
D - RESULTADOS E DISCUSSÃO E CONCLUSÃO .....	12
1. Características do Material .....	12
2. Cálculos das Constantes .....	12
3. Programa ISOTERMA - versão 120187 .....	18
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	51
APÊNDICE I - Procedimento para utilização do programa ISOTERMA versão 120187 .....	54

## A) INTRODUÇÃO

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

A condição primordial em um processo de troca iônica é que a eletroneutralidade deve ser preservada em ambas as fases, na fase do trocador e na solução, o que requer que os contra-íons sejam trocados em quantidades equivalentes.

Numa reação onde o trocador iônico está na forma ácida e  $M^{Z+}$  é o cátion de carga  $Z+$ , o processo de troca iônica pode ser então escrito:



onde as barras sobre as espécies indicam que as mesmas estão na fase do trocador.

Esta equação representa a distribuição dos íons  $H^+$  e  $M^{Z+}$  entre o trocador iônico e a solução.

O trocador iônico pode ser considerado como uma "solução" concentrada de eletrólitos, que difere de uma solução, como se conhece, por três fatores [1]: a) no caso acima, os íons  $\bar{H}^+$  e  $\bar{M}^{Z+}$  estão imobilizados, isto é, estão fixos no suporte; b) as interações eletrostáticas são mais fortes na fase do trocador, uma vez que a constante dielétrica efetiva na fase sólida é mais baixa; c) a água na fase do trocador tem uma estrutura menos cooperativa, isto é, as moléculas estão, em média, menos ligadas entre si através de pontes de hidrogênio do que na fase aquosa diluída.

Os primeiros trocadores iônicos eram constituídos de polímeros obtidos pela condensação de fenol-formaldeído. Estes materiais, apesar de se comportarem satisfatoriamente à temperatura ambiente, são no entanto instáveis a elevadas temperaturas. Além disto, estes materiais não são quimicamente estáveis em concentrações elevadas de álcalis ou ácidos.

Os trocadores iônicos baseados em polímeros orgânicos apresentam ainda o fenômeno de inchamento, o que faz com que o trocador perca a sua seletividade. Esta tendência pode ser diminuída utilizando-se trocadores com maior grau de ligações cruzadas[2].

As principais características desejáveis de um trocador são a sua capacidade de troca e a sua seletividade. A capacidade de troca é a quantidade máxima de contra-íons a serem trocados, sendo estes determinados pela quantidade de íons fixos nos grupos funcionais do esqueleto do trocador. A seletividade pode ser entendida como a preferência que o trocador possui por um determinado íon em relação a um outro.

Os trocadores iônicos inorgânicos, ao contrário daqueles que possuem matrizes poliméricas orgânicas, apresentam algumas vantagens inerentes a este tipo de material, que são: apresentam alta resistência mecânica, são termicamente estáveis, possuem alta resistência química, são rígidos e, portanto, possuem pequena tendência ao inchamento, qualidade esta que permite estudar melhor as propriedades termodinâmicas da maioria destes trocadores.

Uma classe de trocadores iônicos que tem sido bastante investigada é a dos óxidos de metais tri e tetravalentes como óxido de zircônio(IV) [3], óxido de titânio(IV) [4,5], óxido de an-



timônio(III) [6], óxido de antimônio(V) [7] ou misturas de óxidos, como é o caso de óxidos de ferro(III) e antimônio(V) [8]. Vários sais de metais tetravalentes, como fosfato de cloroestanho(IV) e arsenato de cloroestanho(IV) [9], tungstovanadofosfato de estanho(IV) [10] ou selenofosfato de zircônio(IV) [11], são descritos também como trocadores iônicos.

Dentre os vários óxidos metálicos, ou sais de íons metálicos, uma especial atenção tem sido dada ao fosfato de zircônio(IV). Apesar deste material ter sido descrito pela primeira vez em 1956, por Kraus e Philips [12], como um trocador iônico, vários trabalhos foram descritos na literatura com este compostos. Apesar de muitos trabalhos terem sido publicados, a principal dificuldade tem sido com relação à reprodutibilidade das preparações, como é o caso do trabalho de Benderskaya et al. [13]. O interesse neste composto é bastante grande, valendo citar aqui o trabalho de revisão de Clearfield [14] onde os métodos de preparação e propriedades do fosfato de zircônio(IV) são discutidos em detalhe. Apesar disto, sais de fosfato de zircônio(IV), ou mesmo o ácido, ainda continuam a ser preparados e as suas estruturas objeto de estudo [15].

## B) OBJETIVOS DA TESE

Tem sido observado que o fosfato de zircônio(IV), a exemplo de vários outros óxidos inorgânicos, forma partículas finamente divididas [16] provocando uma grande perda de carga quando empregado em colunas de cromatografia. Além disto, o fosfato de zircônio não apresenta rigidez, sendo que o mesmo possui tendência ao inchamento.

Para contornar estes problemas, ou seja, diminuir a perda de carga devido à dimensão das partículas do fosfato de zircônio(IV), este material tem sido misturado ao amianto ou sílica gel [17,18].

Em 1961, Naumann [19] descreveu o método de dispersão do fosfato de zircônio(IV) sobre sílica gel o qual chamamos atualmente de fosfossilicato de zircônio(IV). Apesar deste material ter sido preparado pela primeira vez há tanto tempo, só mais recentemente grupos de pesquisadores se interessaram em estudar novamente a síntese e as propriedades deste material. Struzhko et al. estudaram principalmente as técnicas de síntese [20], Varshney et al. estudaram as propriedades termodinâmicas de troca iônica [21] enquanto So et al. estudaram as técnicas de síntese e propriedades analíticas [22-25].

Como se trata de um material que tem como matriz a sílica gel, o fosfossilicato de zircônio(IV), cujo composto na forma ácida doravante designaremos por HZPS, apresenta uma grande rigidez além da resistência mecânica mais elevada, em comparação com o fosfato de zircônio(IV).

As qualidades exigidas de um trocador iônico, além da

resistência mecânica, rigidez, resistência a ataque de álcalis e ácidos, são as de apresentar uma capacidade de troca iônica razoável e uma elevada seletividade.

Os trabalhos publicados têm demonstrado que o HZPS pode perfeitamente ser utilizado para fins analíticos, como por exemplo na separação de metais [22-24]. A determinação das constantes termodinâmicas do processo de troca iônica  $\text{Ca(II)/H(I)}$  e  $\text{Mg(II)/H(I)}$ , foi relatado por Varshney et al. [21].

Apesar do enorme potencial apresentado pelo HZPS como trocador iônico, suporte para vários íons metálicos com atividades catalíticas, aplicações em processos analíticos, purificação de água, etc., a determinação das constantes termodinâmicas não foi ainda determinada para outros metais.

É, então, objetivo deste trabalho fazer um estudo da termodinâmica do processo de troca iônica do HZPS com íons como  $\text{Ni(II)}$ ,  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Zn(II)}$ ,  $\text{Cd(II)}$ ,  $\text{Hg(II)}$  e  $\text{Pb(II)}$ .

Tal estudo visa dar uma pequena contribuição ao estudo de novos trocadores iônicos com potencial de utilização para fins industriais, aplicação em cromatografia, suporte de catalisadores, tratamento de águas, etc.

## C) PARTE EXPERIMENTAL

## PREPARAÇÃO DOS REAGENTES

1) Preparação da solução tampão pH = 10 (NH<sub>4</sub>Cl/NH<sub>4</sub>OH) [26]

Dissolveu-se 32 g de NH<sub>4</sub>Cl em 285 ml de NH<sub>4</sub>OH concentrado e diluiu-se com água bidestilada a 500 ml e a solução resultante foi armazenada num recipiente de plástico.

2) Preparação do biftalato de potássio 0,1 M [27]

Colocou-se o biftalato de potássio num pesa-filtro e sequeu-se em estufa por 30 min numa temperatura de 120°C. Pesou-se a massa de 20,423 g, dissolveu-se em água bidestilada e completou-se a 1 litro.

3) Preparação do tampão pH = 3,0 [28]

Misturou-se 50 ml de biftalato de potássio 0,1 M com 22,3 ml de solução padronizada de HCl 0,1 M e diluiu-se a 100 ml com água bidestilada.

4) Preparação do fenolftaleína [26]

Dissolveu-se 5 g do reagente em 500 ml de etanol e adicionou-se 500 ml de água bidestilada em agitação. Filtrou-se, quando da formação de algum precipitado.

5) Padronização de NaOH 0,1 M, usando-se biftalato de potássio como substância padrão [28]

Pesou-se 0,8-0,9 g do sal em frasco de 250 ml e dissol-

veu-se em 25,0 ml de água bidestilada. Titulou-se cada amostra com a base a ser padronizada, usando-se fenolftaleína como indicador.

6) Padronização do HCl com  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  [27]

Pesou-se três amostras da ordem de 0,1 g de carbonato de sódio, previamente seco em pesa-filtro durante 1 h a  $200^\circ\text{C}$  e resfriado em dessecador. Colocou-se estas amostras em erlenmeyer de 250 ml, dissolveu-se com volume suficiente de água bidestilada e acrescentou-se 1 gota de fenolftaleína. Titulou-se cada solução com o ácido a ser padronizado.

7) Preparação de uma solução 0,01 M de EDTA [26]

O EDTA, na forma do sal dissódico, foi secado inicialmente por 2 h, em estufa a  $120^\circ\text{C}$ , e resfriado em dessecador.

Pesou-se 3,722 g e transferiu-se diretamente para um balão de 1 litro. Adicionou-se cerca de 500 ml de água bidestilada e agitou-se até dissolver completamente, completando-se o volume até 1 l.

8) Preparação da solução de Mg/EDTA [26]

Volumes iguais de solução 0,2 M de EDTA e de sulfato de magnésio foram misturadas, neutralizando-se com NaOH para ajustar o pH entre 8,0 e 9,0. Tomando-se uma porção da solução, adicionou-se algumas gotas da solução tampão pH = 10 e alguns miligramas do indicador, Eriocromo T, produzindo-se uma cor violeta. Ao adicionar-se uma única gota da solução de EDTA-0,01M, a cor muda para azul e, quando se acidiona uma única gota da solução de  $\text{MgSO}_4$ -0,01 M, a cor muda para vermelho. A solução é exatamente 0,1 M e

e não necessita de padronização.

#### 9) Preparação do trocador iônico

O fosfossilicato de zircônio foi preparado segundo o procedimento descrito na literatura, com ligeiras alterações [21]. Uma solução de metassilicato de sódio (1 l, 0,1 M) foi adicionada a uma solução de oxicloreto de zircônio (1 l, 0,1 M) previamente acidulada juntando-se 50 ml de ácido clorídrico concentrado. O pH da solução foi elevado para 9-10 pela adição lenta de hidróxido de amônia concentrado. O precipitado que se formou foi deixado em repouso por aproximadamente 12 h e, posteriormente, filtrado e lavado com água bidestilada. Preparou-se a seguir uma solução constituída de uma mistura de ácido fosfórico e ácido nítrico (volume da solução 1 l; concentrações:  $\text{H}_3\text{PO}_4$  1 M e  $\text{HNO}_3$  1 M). Esta solução foi juntada ao precipitado obtido na primeira etapa da preparação e a mistura foi agitada e deixada em repouso por mais 12 h. A seguir o gel resultante foi filtrado e lavado com água bidestilada até a eliminação de todo eletrólito adsorvido. O precipitado foi então seco a uma temperatura aproximadamente de  $45^\circ\text{C}$  e a seguir colocado em água bidestilada. O material extremamente rígido, ao ser reidratado fragmentou-se dando origem a pequenos cristais amorfos de aspecto vítreo. Estes cristais foram finalmente tratados com solução de  $\text{HNO}_3$  1 M.

O mesmo procedimento foi seguido em uma outra preparação, onde o pH foi agora ajustado ao redor de 6.

O controle das preparações foi efetuado determinando-se a capacidade de troca do material (HZPS), segundo o procedimento: agitou-se uma solução 0,1 M de NaCl (50 ml) com 200 mg de HZPS

durante seis horas. O sobrenadante foi separado por decantação e a quantidade de íon  $\text{Na}^+$  trocada foi determinada pela titulação do equivalente de  $\text{H}^+$  liberado com  $\text{NaOH}$  0,01 M.

### Medidas de Troca Iônica

As isotermas de troca iônica foram efetuadas a  $25^\circ\text{C}$ , utilizando-se de um recipiente especial, cujo desenho é mostrado na Figura 1.

Cerca de 0,2 g do material HZPS foi colocado no recipiente e mais 50 ml da solução do eletrólito desejado. Como a técnica usada foi a de batelada, foram agitados simultaneamente vários recipientes contendo concentrações variáveis do eletrólito.

A agitação utilizada foi a do tipo gangorra, uma vez que os outros métodos mostraram-se ineficientes, havendo, em muitos casos, fragmentação do HZPS.

O tempo de agitação foi testado em intervalos que variaram desde 3 a 24 h, mas observou-se que a partir de 10 h a solução já estava em "equilíbrio" com o sólido. O tempo de agitação foi então fixado em 12 h para todos os metais.

Após a agitação, o HZPS foi separado por decantação e o metal na solução sobrenadante determinado por titulação complexométrica.

Simultaneamente, foram também determinados o pH das soluções, usando-se para tanto um eletrodo de vidro combinado, previamente calibrado, utilizando-se dois tampões de biftalato/HCl.

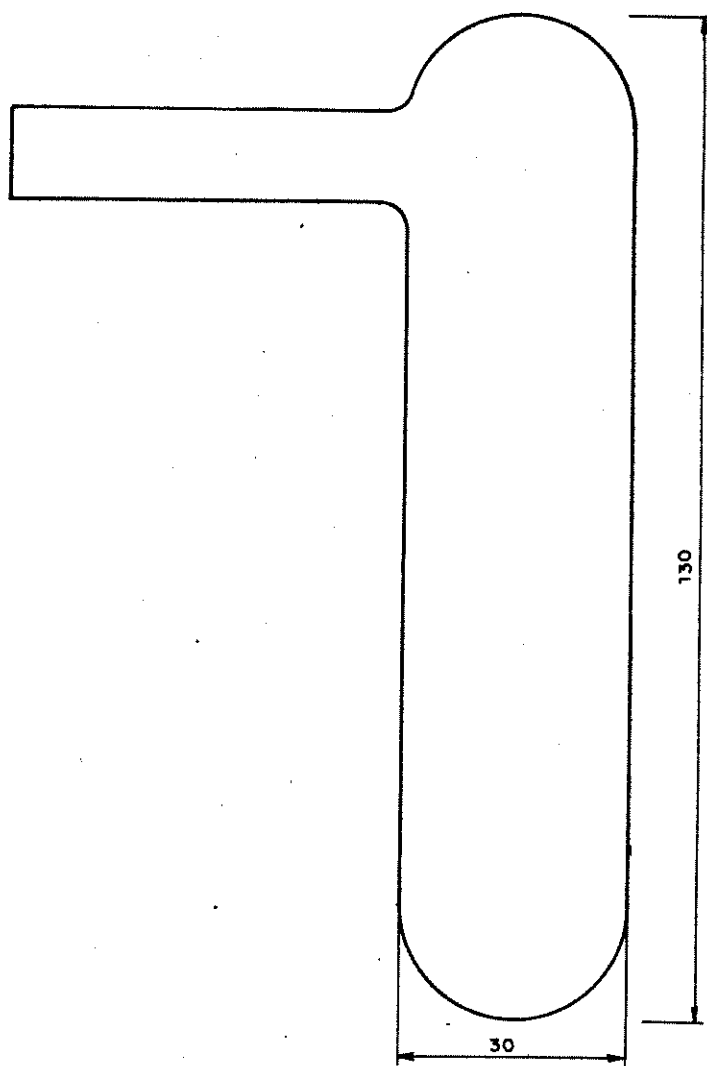


Fig. 1 - Recipiente para colocação da solução da amostra sólida.



### Regeneração do Material

Após o processo de troca iônica, o material carregado com o metal foi deixado em contato com uma solução de  $\text{HNO}_3$  6 M, sem agitação, durante 48 h. A seguir o material foi filtrado, lavado com água bidestilada, até pH constante e seco em estufa a  $45^\circ\text{C}$ . Redeterminando sua capacidade de troca, observamos que não houve alteração na sua capacidade.

### Espectro Infravermelho

O espectro infravermelho do HZPS foi obtido com emulsão em óleo mineral, entre  $4000-200\text{ cm}^{-1}$ , usando-se para tanto o espectrofotômetro infravermelho Perkin Elmer 180.

### Análise Termogravimétrica

A análise termogravimétrica foi realizada utilizando-se o equipamento 1090 B da DuPont. Cerca de 6 mg do material foi aquecido a uma velocidade de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , numa faixa de temperatura entre  $20-1000^\circ\text{C}$ .

## D) RESULTADOS, DISCUSSÃO E CONCLUSÃO

### 1. Características do Material

A capacidade de troca iônica determinada com  $\text{Na}^+$  (s) para as duas preparações do HZPS, uma realizada em pH-10 e a outra a pH-6, mostra, respectivamente, os valores 0,97 e 0,91 meq  $\text{g}^{-1}$ . Observe-se que apesar destas amostras terem sido preparadas em pH diferentes, as capacidades de troca não diferem muito entre si.

As análises termogravimétricas também demonstram que as amostras preparadas, segundo os dois procedimentos, são bastante semelhantes. Pelas Figuras 2 e 3, observamos que as perdas de massa que ocorrem até  $120^\circ\text{C}$  são devidas à água adsorvida na superfície (~10%) e as perdas que ocorrem a partir desta temperatura até  $1000^\circ\text{C}$  correspondem à decomposição da amostra, com liberação também de água. A perda total entre  $-20-1000^\circ\text{C}$  é da ordem de ~16%.

O espectro de infravermelho mostra que esta técnica não serve para identificar ou detectar as diferenças de propriedades observadas nas preparações (I) e (II). O espectro apresenta, como características básicas, uma banda intensa a  $\sim 1050 \text{ cm}^{-1}$  devido às vibrações das ligações Si-O-Si do silicato. Não é possível, por exemplo, identificar as vibrações de estiramento da ligação P-O, que deveriam aparecer na região de  $1000 \text{ cm}^{-1}$ , por ter sido, provavelmente, encoberta pela intensidade da banda Si-O-Si (Figura 4).

### 2. Cálculo das Constantes

O processo de troca iônica do metal divalente com o tro-

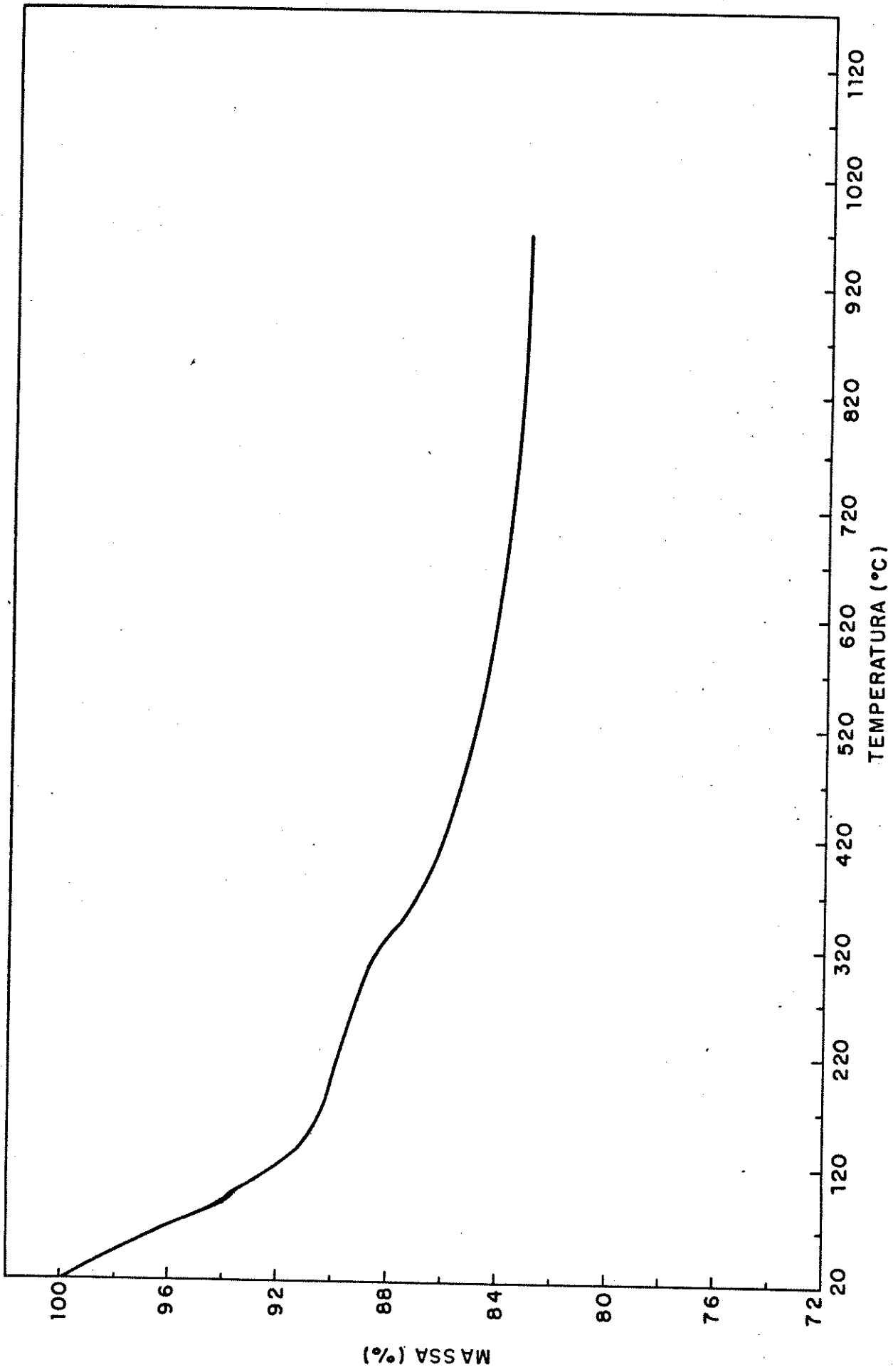
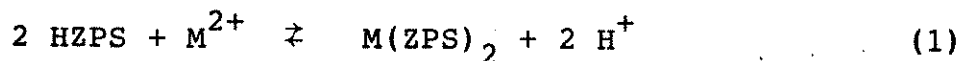


Fig. 3 - Análise termogravimétrica do HZPS preparado em pH-6.

cador pode ser representado através da equação:



Admitindo-se que não ocorra a invasão da fase sólida (adsorção de espécies neutras), o coeficiente de seletividade pode ser calculado através da equação:

$$K_d = \frac{\bar{X}_M}{\bar{X}_H^2} \cdot \frac{m_H^2}{m_M} \cdot \frac{\gamma_H^2}{\gamma_M} \quad (2)$$

onde  $\bar{X}_M$  e  $\bar{X}_H$  são as frações equivalentes do metal e do íon  $\text{H}^+$  na fase sólida e  $m_M$  e  $m_H$  são as molalidades definidas por:

$$m = \frac{n}{V \cdot d} \quad (3)$$

onde  $n$  é o número de moléculas do soluto,  $V$  o volume da solução e  $d$  a sua densidade. Como as soluções são bastante diluídas e a temperatura é a ambiente, a densidade da água é  $\sim 1$ , tornando então a molalidade e a molaridade praticamente iguais.

Os coeficientes de atividade  $\gamma$  podem ser calculados através da equação de Debye-Hückel [29],

$$-\ln \gamma_i = \frac{AZ_i^2 \sqrt{I}}{1 + Ba \sqrt{I}} \quad (4)$$

onde  $A$  e  $B$  são constantes,  $Z_i$  é a carga do íon  $i$ ,  $a$  é o parâmetro que mede o diâmetro do íon hidratado e  $I$  é a força iônica do meio, a qual foi calculada para cada ponto da curva da isoterma de troca iônica, através da equação:

$$I = \frac{1}{2} \sum C_i z_i^2 \quad (5)$$

onde  $C_i$  é a concentração molar do íon.

A constantes de seletividade  $K$ , pode ser calculada através da equação:

$$K = \frac{\bar{X}_M}{\bar{X}_H^2} \cdot \frac{m_H^2}{m_M} \cdot \frac{\gamma_H^2 f_M}{\gamma_M f_H^2} = K_d \cdot \frac{f_M}{f_H^2} \quad (6)$$

onde  $f_M$  e  $f_H$  são os coeficientes de atividade do metal e do íon  $H^+$  na fase sólida.

A avaliação da constante pode ser feita utilizando-se da aproximação de Gaines-Thomas [30]:

$$\ln K = -(z_M - z_H) + \int_0^1 \ln K_d d \bar{X}_M \quad (7)$$

Como a integração entre os limites de  $\bar{X}_M$  entre 0 e 1 torna-se muito difícil, como demonstram os dados experimentais, o valor de  $K$  pode ser estimado utilizando-se da aproximação:

$$\ln K = |\ln K_d|_{\bar{X}_M=0,5} \quad (8)$$

isto é,  $\ln K = \ln K_d$  quando o valor da fração equivalente do metal na fase sólida:  $\bar{X}_M = 0,5$ .

Tem -se observado que, mesmo que a função  $\lg K_d$  vs  $\bar{X}_M$  não seja uma função linear, o erro introduzido não é muito grande, se comparado com os erros experimentais cometidos no experimento [31,32].

### 3. Programa ISOTERMA - versão 120187

Os procedimentos para se calcular os valores das constantes são bastante extensos, tendo sido, devido a isso, elaborado um programa de computação, para uso no microcomputador da Itaotec I 7000, usando a reação:



O número de moles do metal trocado por grama do material é dado por:

$$N_f = (C_m^o \cdot V_a V_{al} - C_t V_t V) / W \cdot V_{al} \quad (9)$$

onde  $C_m^o$  = concentração do metal da solução estoque

$C_t$  = concentração do titulante

$V_a$  = volume adicionado

$V_t$  = volume do titulante gasto na determinação do metal na solução sobrenadante

$V_{al}$  = volume da alíquota de solução do metal retirado do recipiente de agitação

$W$  = massa do HZPS

$V$  = volume total da solução contida no frasco de agitação

#### Cálculo das frações equivalentes na fase sólida

Sendo  $N_o$  a capacidade total de troca do HZPS e, de acordo com a equação (1), temos que o número de equivalentes do metal trocado na superfície é dado por:

$$N_f \times Z_M \quad (10)$$

onde  $Z$  é a carga do metal. Portanto, a fração equivalente do metal é dada por:

$$\bar{X}_M = \frac{Z_M \times N_f}{N_o} \quad (11)$$

e

$$\bar{X}_M + \bar{X}_H = 1 \quad (12)$$

#### Cálculo das molalidades na solução

Como foi dito acima, desde que a densidade da solução seja muito próxima de 1, a molalidade do metal é calculada através da aproximação:

$$m_H \sim C_M = C_t \cdot V_t / V_{al} \quad (13)$$

O valor de  $m_H$  é determinado diretamente pela medida do pH.

#### Cálculo da força iônica

A força iônica é calculada em cada ponto da curva, conhecendo-se a concentração total das espécies presentes em solução.

Admitindo-se que todas as espécies em solução estão totalmente livres, desde que a solução seja diluída, a concentração destes íons é dada por:

$$\begin{aligned} C_M &= C_t \cdot V_t / V_{al} \\ C_A &= C_M \cdot Z_M / Z_A \end{aligned} \quad (14)$$

onde  $C_A$  é a concentração do ânion,  $Z_A$  é a sua carga e  $Z_M$  a carga do cátion.

Como as concentrações das demais espécies são conhecidas, a força iônica para cada ponto da curva é dada por:

$$I = \frac{1}{2} (C_M \cdot Z_M + C_A \cdot Z_A^2 + [H] \cdot Z_H^2) \quad (15)$$

portanto

$$I = (C_M Z_M + C_M Z_M Z_A + [H] \cdot Z_H^2 / 2) \quad (16)$$

A listagem do programa ISOTHERM encontra-se no Apêndice I.

4. As isotermas de troca iônica, apresentadas nas figuras 5 a 10 e Tabela 1 a 6 mostram que a afinidade do HZPS pelos metais apresenta uma grande variação entre eles.

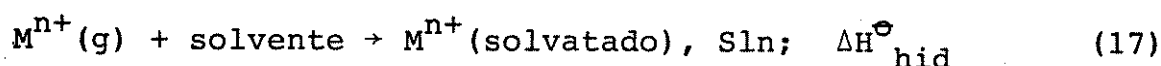
No limite de saturação, isto é, o valor de  $N_f$  quando  $C \rightarrow \infty$ , observamos que a capacidade de troca para cada metal aumenta na ordem  $Ni < Zn-Cd < Cu < Hg < Pb$ .

As constantes de seletividade foram calculadas usando-se a segunda aproximação (equação 8), desde que não dispomos de todos os valores de  $\bar{X}_M$  cobrindo a faixa de 0 a 1. Além disso, observamos pelas Figuras 11 a 16 que a função  $\log K_d$  vs  $\bar{X}_M$  é aproximadamente uma função linear para todos os cátions metálicos estudados.



Os valores calculados de K foram então: Ni(II) =  $0,25 \times 10^{-3}$ , Cu(II) =  $1,0 \times 10^{-3}$ , Zn(II) =  $0,40 \times 10^{-3}$ , Cd(II) =  $0,79 \times 10^{-3}$ , Hg(II) = 0,1 e Pb(II) = 0,16. A ordem das constantes de seletividade está em ordem crescente: Ni(II) < Zn(II) < Cd(II) < Cu(II) < Hg(II) < Pb(II). Observamos, portanto, que o paralelismo entre os valores de  $|N_f|_{C \rightarrow \infty}$  e os valores de K é bastante bom.

No processo de troca iônica, o mecanismo de difusão do cátion da solução para o interior do trocador depende da carga do íon e de como o íon se encontra solvatado na solução. Isto pode ser compreendido levando-se em consideração que a transferência do cátion solvatado, do solvente para a fase sólida, implica numa perda da energia de hidratação. Esta energia de hidratação do cátion é definida segundo a equação:



Torna-se evidente então que, quanto maior o valor de  $\Delta H_{\text{hid}}^{\ominus}$  (mais negativo) para um determinado cátion, maior será a sua preferência pela fase da solução.

Os valores de  $\Delta H_{\text{hid}}^{\ominus}$  obtidos da literatura para cada cátion são (em kJ/mol): Ni(II) = -2096, Cu(II) = -2099, Zn(II) = -2407, Cd(II) = -1809, Hg(II) = -1829 e Pb(II) = -1485 [33].

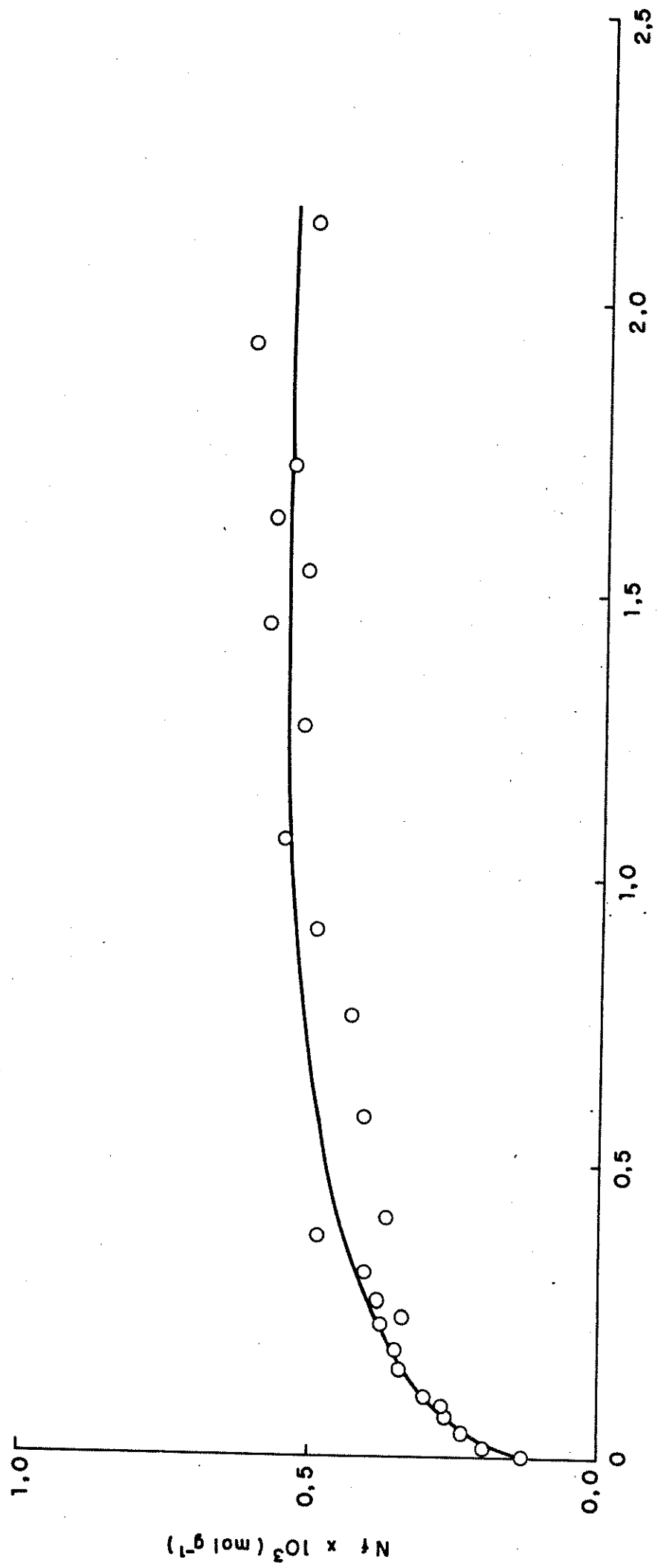
Observamos que o Ni(II) e Pb(II) possuem valores extremos de  $\Delta H_{\text{hid}}^{\ominus}$ , respectivamente, o maior e o menor. A correlação entre  $\log K$  e  $\Delta H_{\text{hid}}^{\ominus}$ , ao longo da série dos cátions metálicos, é mostrado na Figura 17. O paralelismo, como podemos observar, não é perfeito, mas indica claramente que  $\Delta H_{\text{hid}}^{\ominus}$  deve constituir um fator importante no processo de troca iônica para esta classe de

material.

Como o HZPS é um material constituído da impregnação do fosfato de zircônio(IV) sobre uma matriz rígida de sílica, a sua tendência de inchamento é desprezível, comprovada pela quantidade de água ocluída no seu interior, conforme mostrou a análise termogravimétrica. Apesar do volume médio dos poros não ter sido determinado no presente material, é presumível que a seletividade deva também depender do diâmetro das cavidades destes poros.

Um outro fator importante, quando se compara o HZPS com o fosfato de zircônio(IV) e outros óxidos inorgânicos, é no que diz respeito à dimensão das partículas e à sua estabilidade mecânica [16]. O HZPS é obtido como pequenos grânulos térmica e mecanicamente resistentes. Estes fatores fazem com que este material seja perfeitamente utilizável em colunas de cromatografia, como suporte para vários íons metálicos e como trocador iônico em geral [21,34-36].

A técnica de dispersão de diversos óxidos, ou sais de diversos cátions, sobre matrizes rígidas e relativamente inertes, abre imensas possibilidades para que vários materiais possam vir a ser estudados de uma maneira mais convincente e, quiçá, possam ser empregados para fins tecnológicos.



C x 10<sup>3</sup> (mol.l<sup>-1</sup>)

Fig. 5 - Isotherma de troca iônica do Ni(II) sobre HZPS a 25°C em solução aquosa.

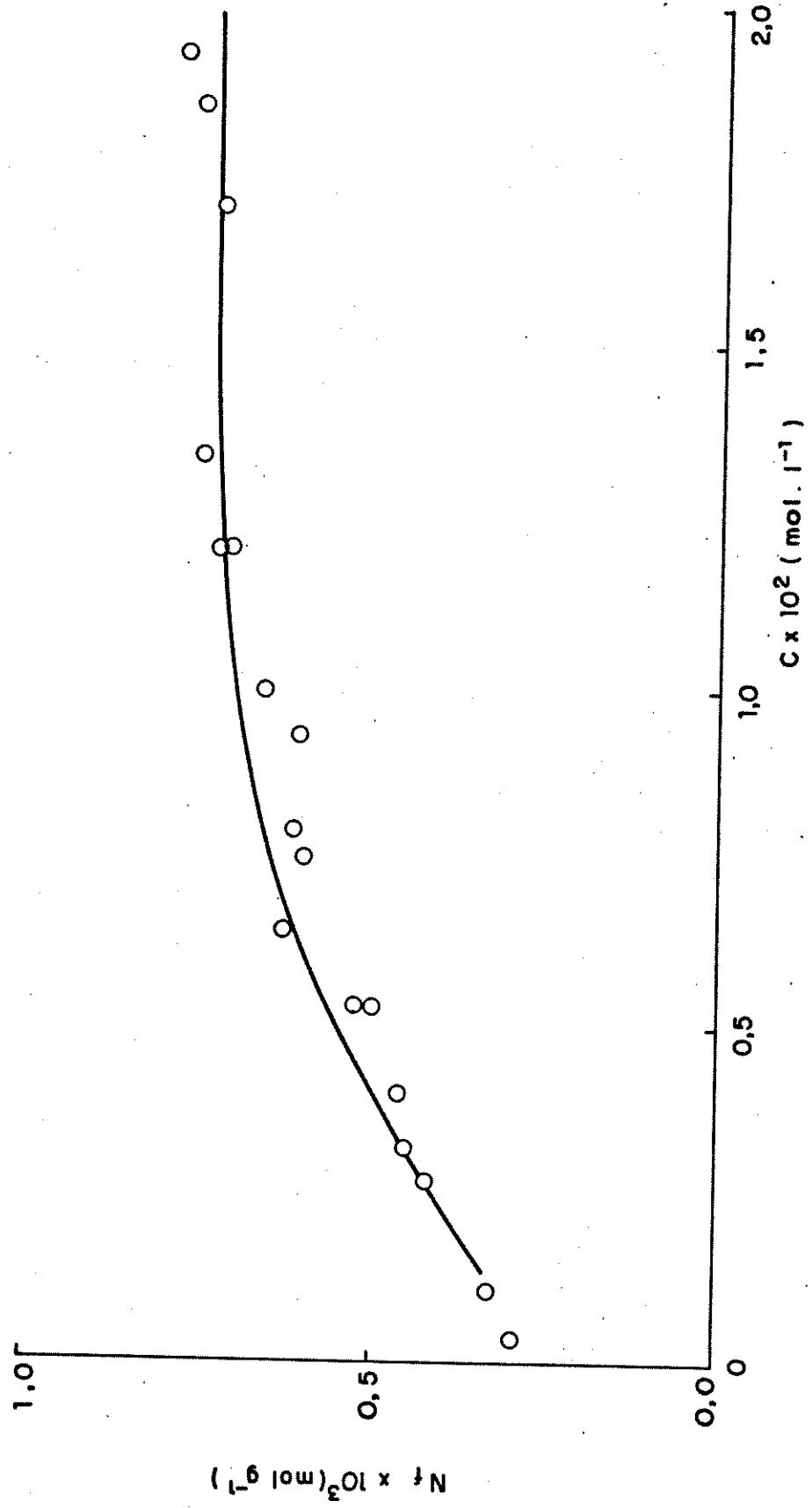


Fig. 6 - Isotherma de troca iônica do Cu(II) sobre HZPS a 25°C em solução aquosa.

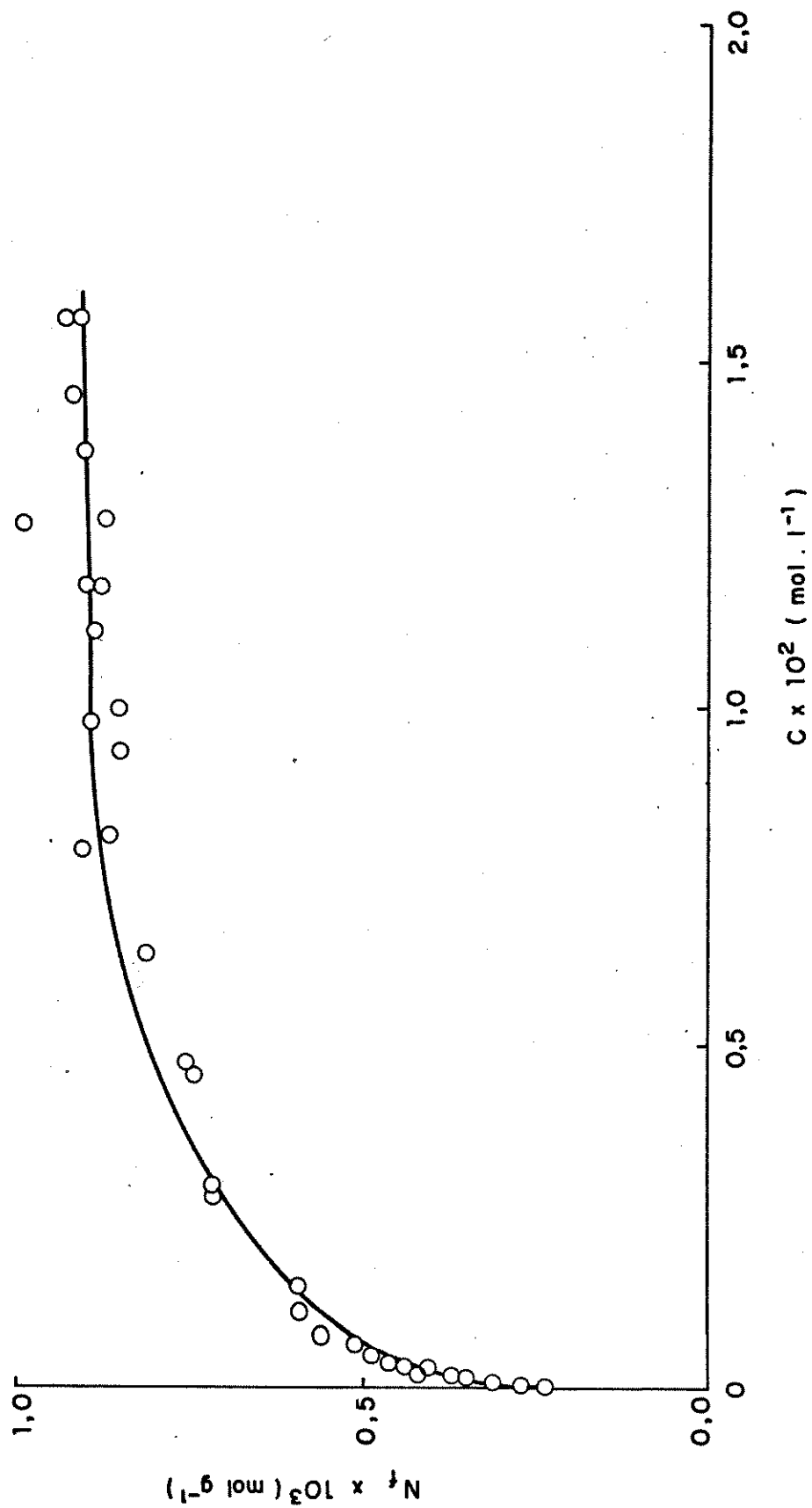


Fig. 7 - Isotherma de troca iônica do Zn(II) sobre HZPS a 25°C em solução aquosa.

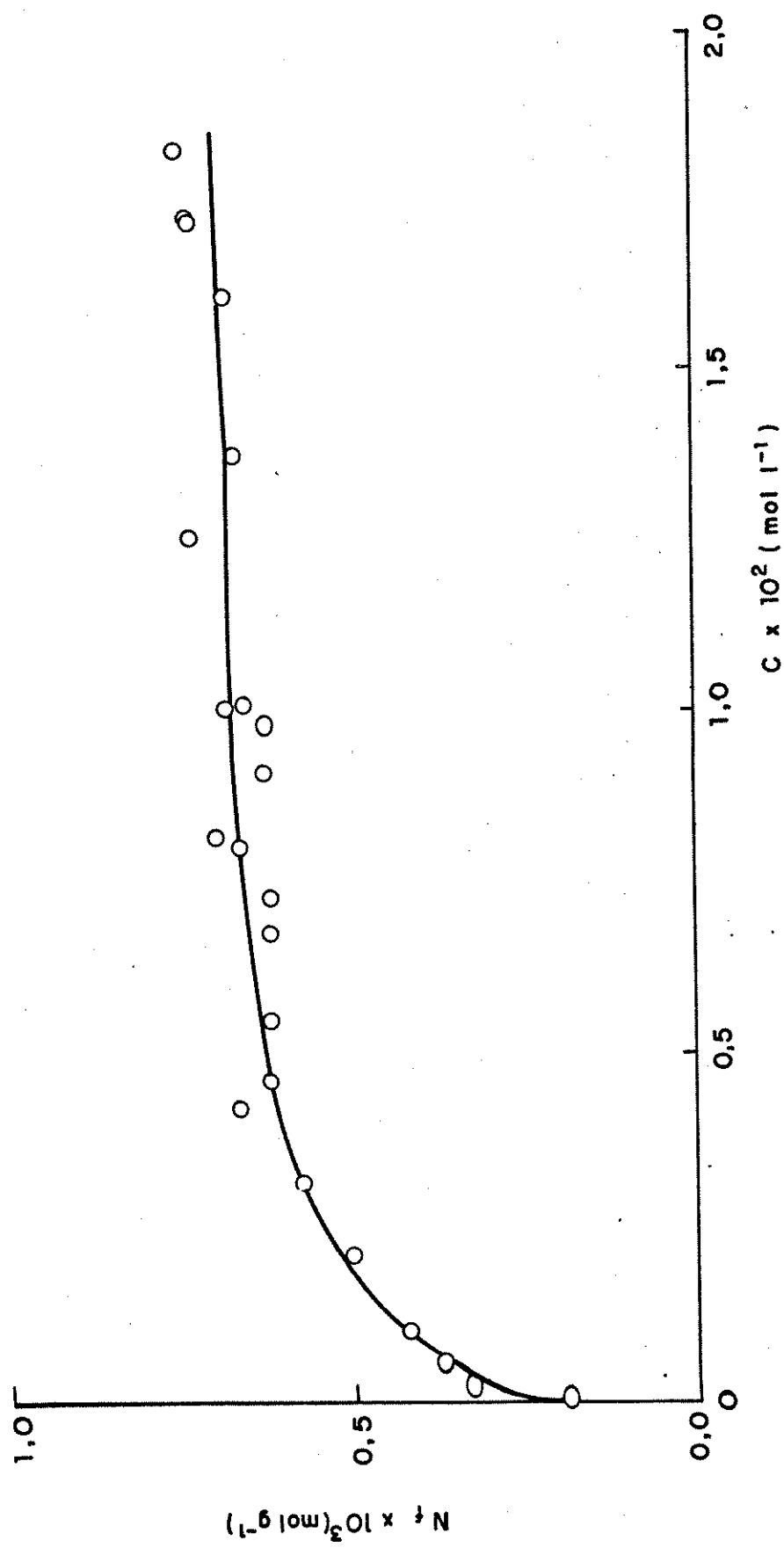


Fig. 8 - Isotherma de troca iônica do Cd(II) sobre HZPS a 25°C em solução aquosa.

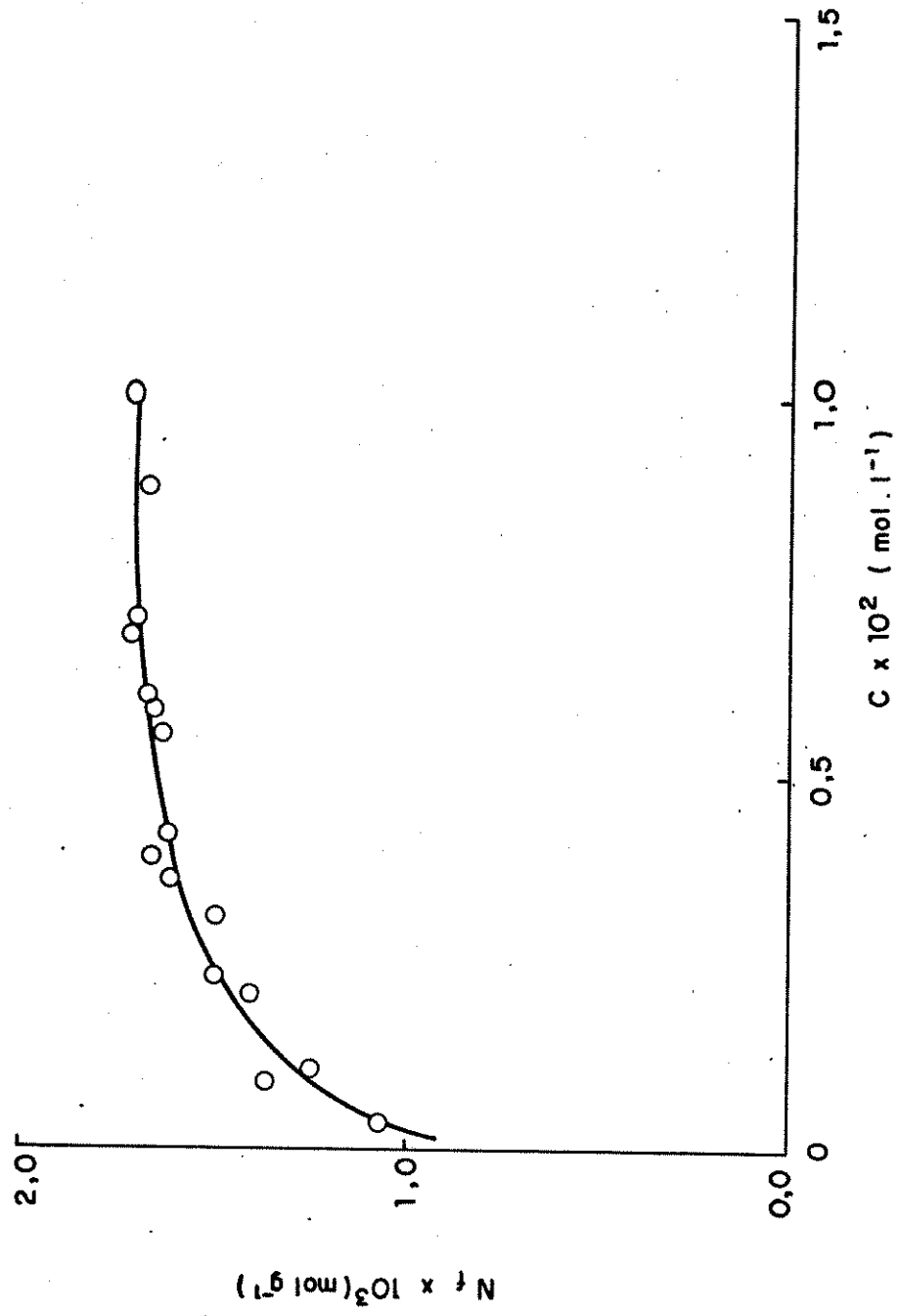


Fig. 9 - Isotherma de troca iônica do Hg(II) sobre HZPS a 25°C em solução aquosa.

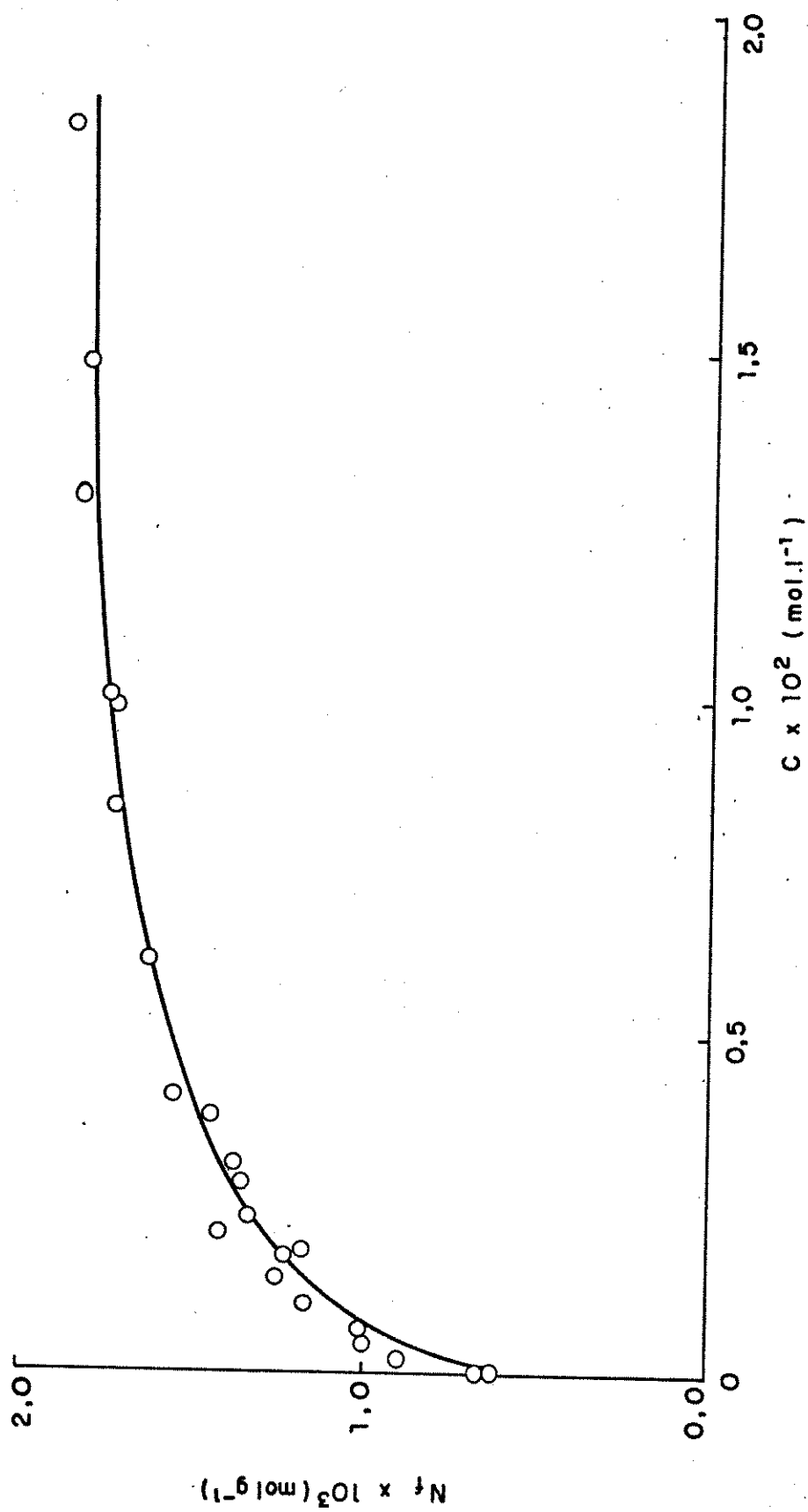


Fig. 10 - Isotherma de troca iônica do Pb(II) sobre HZPS a 25°C em solução aquosa.



## TABELAS 1 A 6

## Dados de Entrada

- $w$  = massa de HZPS (g)  
 $V_{ad}$  = volume adicionado do soluto (ml)  
 $V_{alig}$  = volume da alíquota para ser titulado (ml)  
 $V_{tit}$  = volume do titulante (Edta) (ml)  
 $pH$  = pH da solução sobrenadante após o equilíbrio

## Dados de Saída

- $X_H$  = fração equivalente do  $H^+$  por fase do trocador  
 $X_M$  = fração equivalente do metal na fase do trocador  
 $[H]$  = concentração do íon  $H^+$  na solução após o equilíbrio ( $mol.l^{-1}$ )  
 $[M]$  = concentração do metal na solução após o equilíbrio ( $mol.l^{-1}$ )  
 $K_d$  = coeficiente de distribuição ( $N_f/C$ )  
 $N_f$  = quantidade de metal trocado ( $mmol.g^{-1}$ )  
 $C$  = concentração do metal na solução após o equilíbrio ( $mol.l^{-1}$ )  
 $f_M$  = coeficiente de atividade do cátion  
 $f_h$  = coeficiente de atividade do íon  $H^+$   
 $u$  = força iônica da solução

Tabela 1a

Programa isoterma - versão 120187  
Campinas, 27 de Janeiro de 1988

Nome do soluto= NiCl<sub>2</sub>  
Nome ou sigla do material= HZPS  
Solvente utilizado= agua  
Temperatura =298K

Volume do vaso de reação= 50 ml  
Capacidade do material= 3.6 mmol/g  
Concentração do titulante= .01 mol/l  
Concentração do NiCl<sub>2</sub> = .0096 mol/l

W(g)	Vad(ml)	Valiq(ml)	Vtit(ml)	pH
.204320	3.000000	10.000000	.030000	2.850000
.206460	5.000000	10.000000	.150000	2.690000
.213140	7.000000	10.000000	.340000	2.610000
.212930	9.000000	10.000000	.625000	2.580000
.211330	12.000000	10.000000	1.020000	2.530000
.208380	15.000000	10.000000	1.455000	2.480000
.210570	17.000000	10.000000	1.760000	2.430000
.209570	20.000000	10.000000	2.245000	2.460000
.211640	22.000000	10.000000	2.605000	2.470000
.208720	25.000000	10.000000	3.095000	2.240000
.211740	30.000000	10.000000	3.685000	2.410000

XH	XM	[H]sln	[M]sln	Kd	-log Kd
.925770	.074230	.001413	.000030	.006258	-2.203566
.891020	.108980	.002042	.000150	.004245	-2.372172
.869152	.130848	.002455	.000340	.003482	-2.458121
.856108	.143892	.002630	.000625	.002509	-2.600531
.831228	.168772	.002951	.001020	.002461	-2.608975
.810043	.189957	.003311	.001455	.002625	-2.580940
.801597	.198403	.003715	.001760	.002951	-2.530021
.788588	.211412	.003467	.002245	.002250	-2.647889
.787506	.212494	.003388	.002605	.001884	-2.724883
.773088	.226912	.005754	.003095	.005183	-2.285445
.727785	.272215	.003890	.003685	.002718	-2.565812

Nf(mmol/g)	Cx10**3(mol/l)	fm	fh	u
.133614	.030000	.851757	.961942	.001342
.196164	.150000	.814685	.952070	.002281
.235526	.340000	.786101	.944346	.003251
.259005	.625000	.761526	.937621	.004293
.303790	1.020000	.732483	.929567	.005820
.341923	1.455000	.707389	.922508	.007446
.357126	1.760000	.691576	.918010	.008642
.380541	2.245000	.674939	.913234	.010064
.382489	2.605000	.663716	.909986	.011128
.408442	3.095000	.638548	.902620	.013867
.489988	3.685000	.628796	.899734	.015075

Tabela 1b

Programa isoterma - versão 120187  
Campinas, 27 de janeiro de 1988

Nome do soluto= NiCl<sub>2</sub>  
Nome ou sigla do material= HZPS  
Solvente utilizado= agua  
Temperatura =298K

Volume do vaso de reação= 50 ml  
Capacidade do material= 3.6 mmol/g  
Concentração do titulante= .01 mol/l  
Concentração do NiCl<sub>2</sub> = .0187 mol/l

W(g)	Vad(ml)	Valiq(ml)	Vtit(ml)	pH
.202210	5.000000	2.000000	.160000	2.590000
.202530	10.000000	2.000000	.470000	2.490000
.207990	30.000000	2.000000	1.835000	2.350000
.217100	35.000000	2.000000	2.135000	2.320000
.213300	40.000000	2.000000	2.540000	2.300000
.207050	45.000000	2.000000	2.935000	2.310000
.203780	47.000000	2.000000	3.090000	2.330000
.217320	50.000000	2.000000	3.240000	2.310000

XH	XM	[H]sln	[M]sln	Kd	log Kd
.853013	.146987	.002570	.000800	.001939	-2.712329
.809356	.190644	.003236	.002350	.001602	-2.795248
.726883	.273117	.004467	.009175	.001588	-2.799238
.691003	.308997	.004786	.010675	.002003	-2.698352
.705683	.294317	.005012	.012700	.001724	-2.763417
.710886	.289114	.004898	.014675	.001406	-2.851886
.709927	.290073	.004677	.015450	.001234	-2.908621
.680451	.319549	.004898	.016200	.001561	-2.806724

Nf(mmol/g)	Cx10**3(mol/l)	fm	fh	u
.264576	.800000	.752013	.934996	.004755
.343159	2.350000	.675002	.913252	.010058
.491610	9.175001	.538436	.872050	.031803
.556195	10.675000	.520347	.866277	.036833
.529770	12.700000	.501694	.860231	.042866
.520406	14.675000	.486255	.855151	.048629
.522132	15.450000	.480892	.853370	.050817
.575188	16.200001	.474529	.851245	.053549

Tabela 1c

Programa isoterma - versão 120187  
Campinas, 27 de Janeiro de 1988

Nome do soluto= NiCl<sub>2</sub>  
Nome ou sigla do material= HZPS  
Solvente utilizado= agua  
Temperatura =298K

Volume do vaso de reação= 50 ml  
Capacidade do material= 3.6 mmol/g  
Concentração do titulante= .01 mol/l  
Concentração do NiCl<sub>2</sub> = .02419 mol/l

W(g)	Vad(ml)	Valiq(ml)	Vtit(ml)	pH	
.202940	30.000000	2.000000	2.475000	2.030000	
.205240	35.000000	2.000000	2.895000	2.020000	
.207860	40.000000	2.000000	3.405000	1.960000	

XH	XM	[H]sln	[M]sln	Kd	log Kd
.707221	.292779	.009333	.012375	.006100	-2.214705
.667327	.332673	.009550	.014475	.007124	-2.147266
.689027	.310973	.010965	.017025	.007173	-2.144309

Nf(mmol/g)	Cx10**3(mol/l)	fm	fh	u
.527003	12.375000	.498686	.859247	.043930
.598811	14.475000	.481273	.853497	.050658
.559752	17.025000	.463049	.847379	.058884

Tabela 2a

Programa isoterma - versão 120187  
Campinas, 27 de Janeiro de 1988

Nome do soluto= CuCl2  
Nome ou sigla do material= HZPS  
Solvente utilizado= água  
Temperatura =298K

Volume do vaso de reação= 50 ml  
Capacidade do material= 3.6 mmol/g  
Concentração do titulante= .01 mol/l  
Concentração do CuCl2 = .01955 mol/l

W(g)	Vad(ml)	Valiq(ml)	Vtit(ml)	PH
.204140	5.000000	2.000000	.040000	2.510000
.210060	10.000000	2.000000	.280000	2.340000
.204890	15.000000	2.000000	.585000	2.310000
.205870	20.000000	2.000000	.940000	2.270000
.209360	25.000000	2.000000	1.260000	2.250000
.210440	30.000000	2.000000	1.580000	2.210000
.212640	35.000000	2.000000	1.937000	2.190000
.215950	40.000000	2.000000	2.360000	2.200000
.216890	45.000000	2.000000	2.730000	2.170000
.215860	50.000000	2.000000	3.095000	2.130000
.208390	15.000000	10.000000	2.860000	2.340000
.209710	20.000000	5.000000	2.320000	2.280000
.207910	25.000000	5.000000	3.190000	2.270000
.209640	30.000000	5.000000	4.045000	2.240000
.205730	33.000000	5.000000	4.690000	2.230000
.216290	35.000000	2.000000	1.995000	2.210000
.209110	38.000000	2.000000	2.220000	2.210000
.212790	40.000000	2.000000	2.360000	2.200000
.205420	43.000000	2.000000	2.535000	2.200000
.206800	45.000000	2.000000	2.760000	2.220000
.209860	47.000000	2.000000	2.890000	2.180000
.215070	50.000000	2.000000	3.120000	2.170000

XH	XM	[H]sln	[M]sln	Kd	log Kd
.761193	.238807	.003090	.000200	.022577	-1.646327
.668084	.331916	.004571	.001400	.013572	-1.867350
.601412	.398588	.004898	.002925	.011557	-1.937152
.579022	.420978	.005370	.004700	.010241	-1.989673
.538939	.461061	.005623	.006300	.010906	-1.962336
.494446	.505554	.006166	.007900	.013982	-1.854442
.477469	.522531	.006457	.009685	.014197	-1.847804
.506059	.493941	.006310	.011800	.009582	-2.018543
.480377	.519623	.006761	.013650	.011327	-1.945882
.475612	.524388	.007413	.015475	.012595	-1.899787
.599442	.400558	.004571	.002860	.010390	-1.983369
.578783	.421217	.005248	.004640	.009909	-2.003964
.546412	.453588	.005370	.006380	.009402	-2.026799
.517692	.482308	.005754	.008090	.010357	-1.984773
.524323	.475677	.005888	.009380	.009142	-2.038966
.523531	.476469	.006166	.009975	.009551	-2.019940
.500795	.499205	.006166	.011100	.009957	-2.001853
.498723	.501277	.006310	.011800	.010012	-1.999459
.440442	.559558	.006310	.012675	.013477	-1.870406
.490248	.509752	.006026	.013800	.008381	-2.076721
.480209	.519791	.006607	.014450	.010304	-1.986993
.489830	.510170	.006744	.015400	.009500	-2.000000

Tabela 2a (continuação)

Nf(mmol/g) Cx10**3(mol/l)	fm	fh	u	
.429852	.200000	.770228	.940011	.003900
.597448	1.400000	.687239	.916770	.008995
.717458	2.925000	.636086	.901893	.014164
.757760	4.700000	.595704	.889802	.019905
.829910	6.300000	.567094	.881029	.025187
.909998	7.900001	.543134	.873536	.030613
.940557	9.685000	.522199	.866872	.036283
.889095	11.800000	.503051	.860674	.042395
.935321	13.650001	.487145	.855446	.048275
.943899	15.475001	.473049	.850749	.054207
.721004	2.860000	.638520	.902612	.013870
.758190	4.640000	.596806	.890137	.019724
.816459	6.380001	.566932	.880979	.025220
.868155	8.090000	.542435	.873315	.030787
.856219	9.380001	.528026	.868738	.034607
.857645	9.975000	.520733	.866401	.036718
.898570	11.100001	.509763	.862858	.040141
.902298	11.800000	.503051	.860674	.042395
1.007204	12.675001	.494875	.857996	.045318
.917553	13.800000	.487317	.855503	.048208
.935623	14.450002	.481459	.853559	.050580
.918306	15.599999	.473219	.850806	.054130

Tabela 2b

Programa isoterma - versão 120187  
 Campinas, 27 de Janeiro de 1988

Nome do soluto= CuCl2  
 Nome ou sigla do material= HZPS  
 Solvente utilizado= água  
 Temperatura =298K

Volume do vaso de reação= 50 ml  
 Capacidade do material= 3.6 mmol/g  
 Concentração do titulante= .01 mol/l  
 Concentração do CuCl2 = .00983 mol/l

W(g)	Vad(ml)	Valiq(ml)	Vtit(ml)	pH
.202800	5.000000	10.000000	.015000	2.740000
.210110	6.000000	10.000000	.030000	2.660000
.205500	7.000000	10.000000	.080000	2.590000
.208720	8.000000	10.000000	.110000	2.570000
.209840	9.000000	10.000000	.180000	2.520000
.201080	10.000000	10.000000	.265000	2.490000
.208760	11.000000	10.000000	.315000	2.490000
.214470	12.000000	10.000000	.380000	2.400000
.209260	13.000000	10.000000	.500000	2.380000
.206250	14.000000	10.000000	.610000	2.360000
.195570	15.000000	10.000000	.755000	2.390000

XH	XM	[H]sln	[M]sln	Kd	log Kd
.867412	.132588	.001820	.000015	.042924	-1.367303
.848016	.151984	.002188	.000030	.037559	-1.425281
.824790	.175210	.002570	.000080	.029935	-1.620970
.805321	.194679	.002692	.000110	.022381	-1.650129
.789602	.210398	.003020	.000180	.019530	-1.709294
.765019	.234981	.003236	.000265	.018264	-1.738411
.754157	.245843	.003236	.000315	.016618	-1.779420
.743657	.256343	.003981	.000380	.022589	-1.646109
.727107	.272893	.004169	.000500	.021114	-1.675435
.711461	.288539	.004365	.000610	.021096	-1.675802
.688375	.311625	.004074	.000755	.017199	-1.764506

Nf(mmol/g) Cx10**3(mol/l)	fm	fh	u	
.238659	.015000	.827355	.955462	.001923
.273571	.030000	.812939	.951601	.002333
.315377	.080000	.797909	.947549	.002821
.350422	.110000	.789087	.945157	.003139
.378717	.180000	.776362	.941690	.003639
.422966	.265000	.765418	.938691	.004114
.442518	.315000	.759039	.936936	.004411
.461417	.380000	.745171	.933100	.005110
.491207	.500000	.735575	.930430	.005640
.519370	.610000	.726897	.928004	.006155
.560924	.755000	.721455	.926477	.006496

Tabela 3a

Programa isoterma - versão 120187  
Campinas, 27 de Janeiro de 1988

Nome do soluto= Zn(NO3)2  
Nome ou sigla do material= HZPS  
Solvente utilizado= agua  
Temperatura =298K

Volume do vaso de reação= 50 ml  
Capacidade do material= 3.6 mmol/g  
Concentração do titulante= .01 mol/l  
Concentração do Zn(NO3)2 = .01515 mol/l

W(g)	Vad(ml)	Valiq(ml)	Vtit(ml)	pH	
.206390	5.000000	2.000000	.060000	2.500000	
.206040	10.000000	2.000000	.235000	2.340000	
.206680	15.000000	2.000000	.555000	2.300000	
.214660	20.000000	2.000000	.815000	2.270000	
.216500	25.000000	2.000000	1.075000	2.230000	
.210180	30.000000	2.000000	1.285000	2.230000	
.212270	35.000000	2.000000	1.595000	2.240000	
.223780	40.000000	2.000000	1.875000	2.220000	
.215600	45.000000	2.000000	2.155000	2.190000	
.213970	50.000000	2.000000	2.410000	2.210000	

XH	XM	[H]sln	[M]sln	Kd	log Kd
.836475	.163525	.003162	.000300	.008907	-2.050271
.749914	.250086	.004571	.001175	.009536	-2.020625
.762112	.237888	.005012	.002775	.004683	-2.329443
.743134	.256866	.005370	.004075	.004292	-2.367322
.717732	.282268	.005888	.005375	.004736	-2.324587
.647789	.352211	.005888	.006425	.006190	-2.208291
.655837	.344163	.005754	.007975	.004643	-2.333242
.659264	.340736	.006026	.009375	.004327	-2.363856
.631519	.368481	.006457	.010775	.005187	-2.285090
.597555	.402445	.006166	.012050	.005235	-2.281068

Nf(mmol/g)	Cx10**3(mol/l)	fm	fh	u
.294346	.300000	.775000	.941318	.003696
.450155	1.175000	.704337	.921643	.007665
.428198	2.775000	.649597	.905868	.012601
.462359	4.075000	.615336	.895721	.016895
.508083	5.375000	.587690	.887363	.021269
.633980	6.425000	.568572	.881487	.024884
.619494	7.975001	.547975	.875061	.029432
.613326	9.375000	.530633	.869570	.033883
.663265	10.775000	.515175	.864610	.038413
.724400	12.050001	.503230	.860732	.042333



Tabela 3b

Programa isoterma - versão 120187  
Campinas, 27 de janeiro de 1988

Nome do soluto= Zn(NO3)2  
Nome ou sigla do material= HZPS  
Solvente utilizado= agua  
Temperatura =298K

Volume do vaso de reação= 50 ml  
Capacidade do material= 3.6 mmol/g  
Concentração do titulante= .01 mol/l  
Concentração do Zn(NO3)2 = .0252 mol/l

W(g)	Vad(ml)	Valiq(ml)	Vtit(ml)	pH
.207010	5.000000	2.000000	.230000	2.190000
.203880	10.000000	2.000000	.640000	2.220000
.212460	15.000000	2.000000	1.060000	2.240000
.210030	20.000000	2.000000	1.510000	2.220000
.213270	25.000000	2.000000	2.040000	2.070000
.209410	30.000000	2.000000	2.425000	2.200000
.213840	33.000000	2.000000	2.680000	2.200000
.209990	35.000000	2.000000	2.995000	2.110000
.210030	40.000000	2.000000	3.415000	2.210000
.204650	43.000000	2.000000	3.710000	2.190000
.210170	45.000000	2.000000	3.870000	2.210000
.210170	50.000000	2.000000	4.250000	2.200000

XH	XM	[H]sln	[M]sln	Kd	log Kd
.816166	.183834	.006457	.001150	.012115	-1.916675
.749308	.250692	.006026	.003200	.006492	-2.187596
.704520	.295480	.005754	.005300	.004977	-2.303063
.665392	.334608	.006026	.007550	.005049	-2.296776
.687407	.312593	.008511	.010200	.006787	-2.168308
.602720	.397280	.006310	.012125	.005290	-2.276550
.580164	.419836	.006310	.013400	.005536	-2.256803
.647470	.352530	.007762	.014975	.005134	-2.289503
.591990	.408010	.006166	.017075	.004003	-2.397609
.576241	.423759	.006457	.018550	.004485	-2.348217
.559880	.440120	.006166	.019350	.004342	-2.362267
.477936	.522064	.006310	.021250	.006848	-2.164407

Nf(mmol/g)	Cx10**3(mol/l)	fm	fh	u
.330902	1.150000	.699185	.920180	.008048
.451246	3.200000	.633731	.901197	.014453
.531865	5.300000	.589019	.887768	.021037
.602295	7.550000	.553265	.876721	.028193
.562667	10.200001	.518942	.865825	.037256
.715104	12.125000	.502675	.860551	.042525
.755705	13.400002	.491496	.856884	.046587
.634554	14.975000	.479335	.852851	.051471
.734419	17.075001	.466141	.848424	.057393
.762765	18.550001	.456855	.845275	.062000
.792216	19.350000	.452195	.843683	.064463
.939715	21.250000	.440960	.839815	.070855

Tabela 4a

Programa isoterma - versão 120187  
Campinas, 18 de Fevereiro de 1988

Nome do soluto= CdCl2  
Nome ou sigla do material= HZPS  
Solvente utilizado= agua  
Temperatura =298K

Volume do vaso de reação= 50 ml  
Capacidade do material= 3.6 mmol/g  
Concentração do titulante= .01 mol/l  
Concentração do CdCl2 = .01389 mol/l

W(g)	Vad(ml)	Valiq(ml)	Vtit(ml)	pH
.211060	3.000000	10.000000	.030000	2.450000
.201230	5.000000	10.000000	.170000	2.370000
.200180	7.000000	10.000000	.430000	2.290000
.210050	10.000000	10.000000	.950000	2.220000
.200850	15.000000	10.000000	2.120000	2.130000
.204090	20.000000	10.000000	3.185000	2.110000
.202930	25.000000	2.000000	.845000	2.090000
.225750	30.000000	2.000000	1.105000	2.040000
.189740	35.000000	2.000000	1.470000	2.050000
.202750	40.000000	2.000000	1.650000	2.040000
.209540	45.000000	2.000000	1.970000	2.040000
.199980	50.000000	2.000000	2.245000	2.040000

XH	XM	[H]sln	[M]sln	Kd	log Kd
.894264	.105736	.003548	.000030	.062457	-1.204417
.831729	.168271	.004266	.000170	.029996	-1.522931
.789828	.210172	.005129	.000430	.024323	-1.613985
.758259	.241741	.006026	.000950	.019557	-1.708687
.716898	.283102	.007413	.002120	.018201	-1.739895
.677294	.322706	.007762	.003185	.017506	-1.756814
.627677	.372323	.008128	.004225	.019968	-1.699656
.654362	.345638	.009120	.005525	.016904	-1.772020
.652595	.347405	.008913	.007350	.012613	-1.899179
.607891	.392109	.009120	.008250	.015570	-1.807720
.648569	.351431	.009120	.009850	.010496	-1.978984
.629824	.370176	.009120	.011225	.010477	-1.979751

Nf(mmol/g)	Cx10**3(mol/l)	fm	fh	u
.190325	.030000	.799673	.948774	.002667
.302887	.170000	.767390	.940253	.003862
.378310	.430000	.735607	.931772	.005369
.435134	.950000	.697770	.921545	.007691
.509584	2.120000	.645627	.907187	.012114
.580871	3.185000	.613173	.898075	.015807
.670182	4.225000	.587046	.890630	.019459
.622148	5.525001	.560449	.882941	.023944
.625329	7.350000	.536098	.875794	.028879
.705795	8.250000	.521981	.871600	.032172
.632576	9.850001	.504507	.866354	.036761
.666317	11.225000	.490523	.862110	.040900

Tabela 4b

Programa isoterma - versão 120187  
Campinas, 27 de Janeiro de 1988

Nome do soluto= CdCl<sub>2</sub>  
Nome ou sigla do material= HZPS  
Solvente utilizado= agua  
Temperatura =298K

Volume do vaso de reação= 50 ml  
Capacidade do material= 3.6 mmol/g  
Concentração do titulante= .01 mol/l  
Concentração do CdCl<sub>2</sub> = .02364 mol/l

W(g)	Vad(ml)	Valiq(ml)	Vtit(ml)	pH
.199030	15.000000	2.000000	.910000	2.100000
.209380	20.000000	2.000000	1.370000	2.070000
.202520	23.000000	2.000000	1.630000	2.060000
.206280	25.000000	2.000000	1.840000	2.050000
.201990	30.000000	2.000000	2.275000	2.030000
.199970	33.000000	2.000000	2.535000	2.050000
.206800	35.000000	2.000000	2.750000	2.030000
.209870	40.000000	2.000000	3.205000	2.020000
.205860	43.000000	2.000000	3.450000	2.020000
.211000	45.000000	2.000000	3.650000	2.020000
.203280	48.000000	2.000000	3.870000	2.020000
.209330	50.000000	2.000000	3.940000	2.000000

XH	XM	[H]sln	[M]sln	Kd	log Kd
.645224	.354776	.007943	.004550	.016045	-1.794662
.654270	.345730	.008511	.006850	.012123	-1.916395
.626319	.373681	.008710	.008150	.012862	-1.890677
.647189	.352811	.008913	.009200	.010715	-1.970016
.613705	.386295	.009333	.011375	.011934	-1.923197
.593356	.406644	.008913	.012675	.011173	-1.951850
.624167	.375833	.009333	.013750	.009553	-2.019840
.617885	.382115	.009550	.016025	.009133	-2.039373
.584346	.415654	.009550	.017250	.010454	-1.980719
.601633	.398367	.009550	.018250	.009019	-2.044851
.542995	.457005	.009550	.019350	.012114	-1.916697
.477168	.522832	.010000	.019700	.019438	-1.711354

Nf(mmol/g)	Cx10**3(mol/l)	fm	fh	u
.638597	4.550000	.582519	.889330	.020164
.622313	6.850000	.542898	.877800	.027412
.672625	8.150001	.524623	.872388	.031529
.635059	9.200000	.512161	.868660	.034676
.695331	11.375002	.488300	.861431	.041600
.731959	12.675001	.476842	.857916	.045409
.676499	13.750000	.467675	.855080	.048714
.687807	16.025000	.450193	.849617	.055737
.748178	17.250002	.441539	.846882	.059605
.717061	18.250002	.435345	.844913	.062551
.822609	19.350000	.428157	.842615	.066169
.941097	19.700003	.424608	.841474	.068040

Tabela 5a

Programa isoterma - versão 120187  
Campinas, 18 de Fevereiro de 1988

Nome do soluto= Hg(NO3)2  
Nome ou sigla do material= HZPS  
Solvente utilizado= agua  
Temperatura =298K

Volume do vaso de reação= 50 ml  
Capacidade do material= 3.6 mmol/g  
Concentração do titulante= .01 mol/l  
Concentração do Hg(NO3)2 = .01583 mol/l

W(g)	Vad(ml)	Valiq(ml)	Vtit(ml)	pH
.207140	15.000000	10.000000	.367000	1.690000
.214720	20.000000	5.000000	.525000	1.660000
.208660	25.000000	5.000000	1.037000	1.550000
.213820	30.000000	5.000000	1.570000	1.500000
.216270	33.000000	5.000000	1.760000	1.470000
.216540	35.000000	5.000000	1.990000	1.460000
.216180	40.000000	5.000000	2.790000	1.430000
.227090	43.000000	5.000000	3.000000	1.380000
.219540	45.000000	5.000000	3.390000	1.370000
.209640	50.000000	5.000000	4.400000	1.360000

XH	XM	[H]sln	[M]sln	Kd	log Kd
.412367	.587633	.020417	.000367	5.158436	.712518
.316681	.683319	.021878	.001050	4.194175	.622647
.222419	.777581	.028184	.002074	8.483641	.928582
.174020	.825980	.031623	.003140	12.605137	1.100548
.110191	.889809	.033884	.003520	35.175452	1.546240
.089083	.910917	.034674	.003980	51.495056	1.711766
.089750	.910250	.037154	.005580	42.624980	1.629664
.068676	.931324	.041687	.006000	88.644060	1.947650
.055222	.944778	.042658	.006780	130.209251	2.114642
.068509	.931491	.043652	.008800	68.790159	1.837526

Nf(mmol/g)	Cx10**3(mol/l)	fm	fh	u
1.057739	.367000	.614084	.898333	.015692
1.229974	1.050000	.587624	.890796	.019371
1.399645	2.074000	.549003	.879595	.026155
1.486765	3.140000	.524374	.872314	.031589
1.601655	3.520000	.513095	.868940	.034430
1.639651	3.980000	.505881	.866769	.036378
1.638449	5.580000	.485805	.860668	.042401
1.676384	6.000000	.473861	.856996	.046457
1.700601	6.780000	.466552	.854732	.049136
1.676684	8.800001	.451315	.849969	.055256

Tabela 5b

Programa isoterma - versão 120187  
Campinas, 18 de Fevereiro de 1988

Nome do soluto= Hg(NO3)2  
Nome ou sigla do material= HZPS  
Solvente utilizado= agua  
Temperatura =298K

Volume do vaso de reação= 50 ml  
Capacidade do material= 3.6 mmol/g  
Concentração do titulante= .01 mol/l  
Concentração do Hg(NO3)2 = .02152 mol/l

W(g)	Vad(ml)	Valiq(ml)	Vtit(ml)	pH
.208300	15.000000	10.000000	.850000	1.660000
.207450	20.000000	10.000000	2.350000	1.530000
.204770	25.000000	5.000000	2.100000	1.510000
.209450	30.000000	5.000000	2.980000	1.440000
.211870	33.000000	5.000000	3.540000	1.430000
.210390	40.000000	5.000000	5.030000	1.400000

XH	XM	[H]sln	[M]sln	Kd	log Kd
.252414	.747586	.021878	.000850	8.905086	.949638
.162047	.837953	.029512	.002350	16.846387	1.226507
.110113	.889687	.030903	.004200	24.579310	1.390570
.078009	.921991	.036308	.005960	51.221954	1.709456
.066094	.933906	.037154	.007080	64.724373	1.811068
.055194	.944806	.039811	.010060	78.746281	1.896230

Nf(mmol/g)	Cx10**3(mol/l)	fm	fh	u
1.345655	.850000	.589446	.891319	.019095
1.508315	2.350000	.539833	.876897	.028064
1.601797	4.200000	.512406	.868734	.034611
1.659584	5.960001	.484011	.860119	.042986
1.681031	7.080000	.472512	.856579	.046940
1.700651	10.060001	.446753	.848532	.057241

Tabela 6a

Programa isoterma - versão 120187  
Campinas, 18 de Fevereiro de 1988

Nome do soluto= Pb(NO3)2  
Nome ou sigla do material= HZPS  
Solvente utilizado= agua  
Temperatura =298K

Volume do vaso de reação= 50 ml  
Capacidade do material= 3.6 mmol/g  
Concentração do titulante= .01 mol/l  
Concentração do Pb(NO3)2 = .01005 mol/l

W(g)	Vad(ml)	Valiq(ml)	Vtit(ml)	pH	
.215060	15.000000	10.000000	.045000	2.060000	
.211010	20.000000	10.000000	.215000	1.970000	
.206830	25.000000	10.000000	.565000	1.870000	
.211000	30.000000	10.000000	1.090000	1.860000	
.205560	33.000000	10.000000	1.460000	1.860000	
.210390	35.000000	10.000000	1.710000	1.880000	
.211600	40.000000	10.000000	2.385000	1.880000	
.212810	43.000000	10.000000	2.885000	1.810000	
.215780	45.000000	10.000000	3.115000	1.830000	
.213150	50.000000	10.000000	3.840000	1.830000	

XH	XM	[H]sln	[M]sln	Kd	log Kd
.616386	.383614	.008710	.000045	2.084620	.319027
.499102	.500898	.010715	.000215	1.353777	.131547
.401011	.598989	.013490	.000565	1.562860	.193920
.349658	.650342	.013804	.001090	1.236921	.092342
.300961	.699039	.013804	.001460	1.355729	.132173
.296941	.703059	.013183	.001710	1.096190	.039886
.257640	.742360	.013183	.002385	1.123616	.050618
.248417	.751583	.015488	.002885	1.425536	.153978
.236620	.763380	.014791	.003115	1.352976	.131290
.190711	.809289	.014791	.003840	1.821810	.260503

Nf(mmol/g) Cx10**3(mol/l)	fm	fh	u	
.690505	.045000	.694763	.922452	.007460
.901616	.215000	.662718	.914055	.009808
1.078180	.565000	.628796	.905079	.012900
1.170616	1.090000	.608462	.899650	.015112
1.258270	1.460000	.597323	.896659	.016455
1.265507	1.710000	.592665	.895404	.017046
1.336248	2.385000	.575415	.890739	.019401
1.352850	2.885000	.557452	.885845	.022157
1.374085	3.115000	.554330	.884991	.022671
1.456721	3.840000	.540244	.881121	.025126

Tabela 6b

Programa isoterma - versão 120187  
Campinas, 18 de Fevereiro de 1988

Nome do soluto= Pb(NO3)2  
Nome ou sigla do material= HZPS  
Solvente utilizado= agua  
Temperatura =298K

Volume do vaso de reação= 50 ml  
Capacidade do material= 3.6 mmol/g  
Concentração do titulante= .01 mol/l  
Concentração do Pb(NO3)2 = .02613 mol/l

W(g)	Vad(ml)	Valiq(ml)	Vtit(ml)	pH	
.203490	5.000000	25.000000	.045000	2.170000	
.213580	10.000000	10.000000	.540000	1.960000	
.203160	15.000000	10.000000	2.105000	1.870000	
.201990	20.000000	2.000000	.835000	1.810000	
.211250	25.000000	2.000000	1.235000	1.820000	
.209640	30.000000	2.000000	1.680000	1.830000	
.211900	33.000000	2.000000	1.985000	1.790000	
.210910	35.000000	2.000000	2.175000	1.750000	

XH	XM	[H]sln	[M]sln	Kd	log Kd
.645765	.354235	.006761	.000018	2.589335	.413188
.390548	.609452	.010965	.000540	1.145989	.059180
.215998	.784002	.013490	.002105	1.993438	.299603
.136783	.863217	.015488	.004175	3.845456	.584948
.094017	.905983	.015136	.006175	5.735586	.758578
.035648	.964352	.014791	.008400	30.931667	1.490403
.040323	.959677	.016218	.009925	25.121257	1.400041
.023280	.976720	.017783	.010875	85.600360	1.932476

Nf(mmol/g)	Cx10**3(mol/l)	fm	fh	u
.637623	.018000	.718327	.928582	.006029
1.097013	.540000	.640137	.908090	.011788
1.411203	2.105000	.579680	.891895	.018794
1.553790	4.175000	.532665	.879028	.026546
1.630769	6.175001	.502521	.870627	.032983
1.735833	8.400000	.476014	.863125	.039874
1.727418	9.925000	.458478	.858097	.045205
1.758096	10.875000	.447429	.854900	.048932

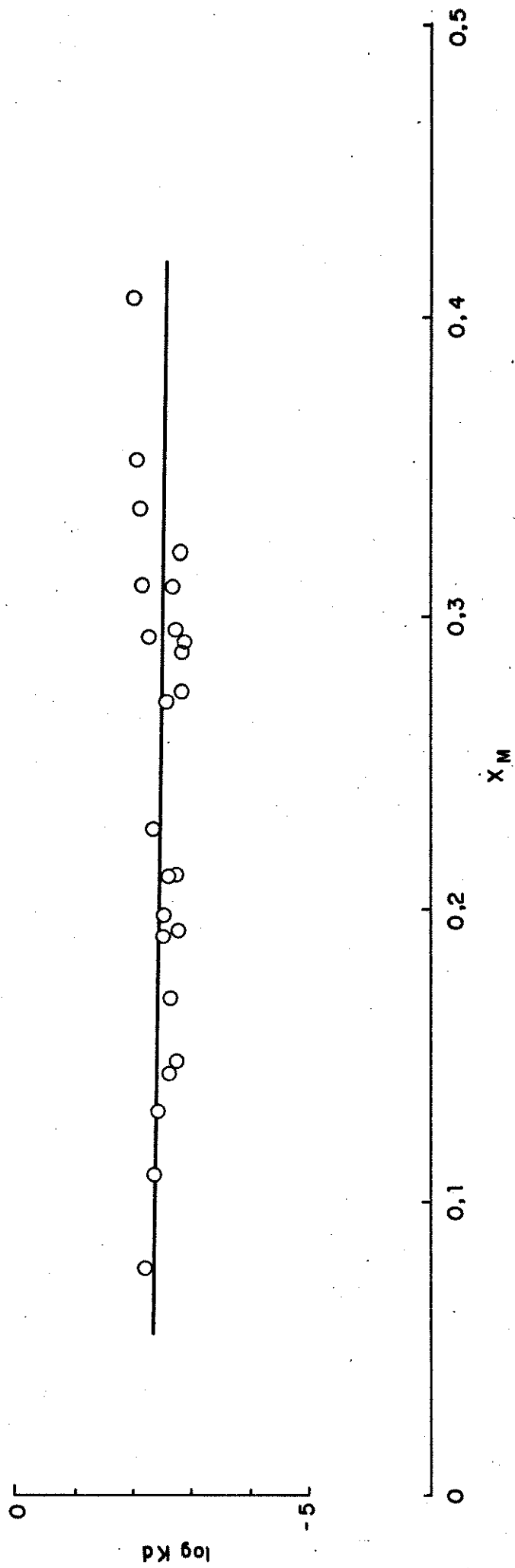


Fig. 11 -  $\log K_d$  vs  $\bar{X}_M$  da troca iônica do Ni(II) sobre HZPS.



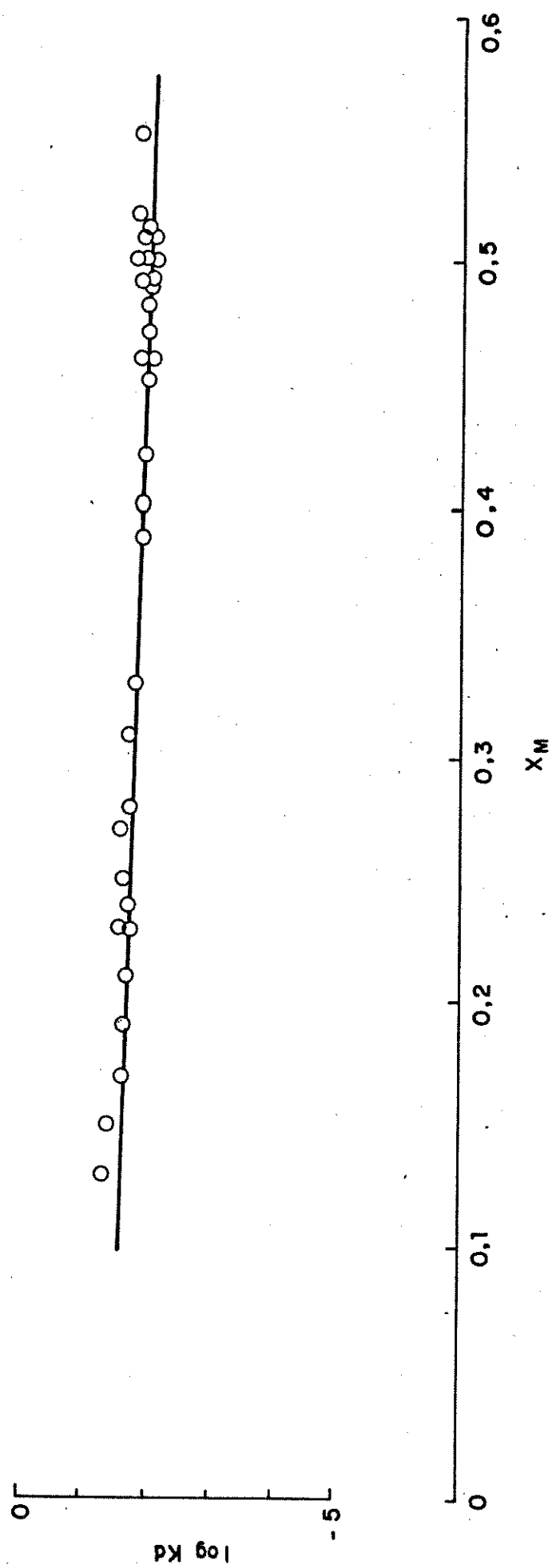


Fig. 12 -  $\log K_d$  vs  $\bar{X}_M$  da troca iônica do Cu(II) sobre HZPS.

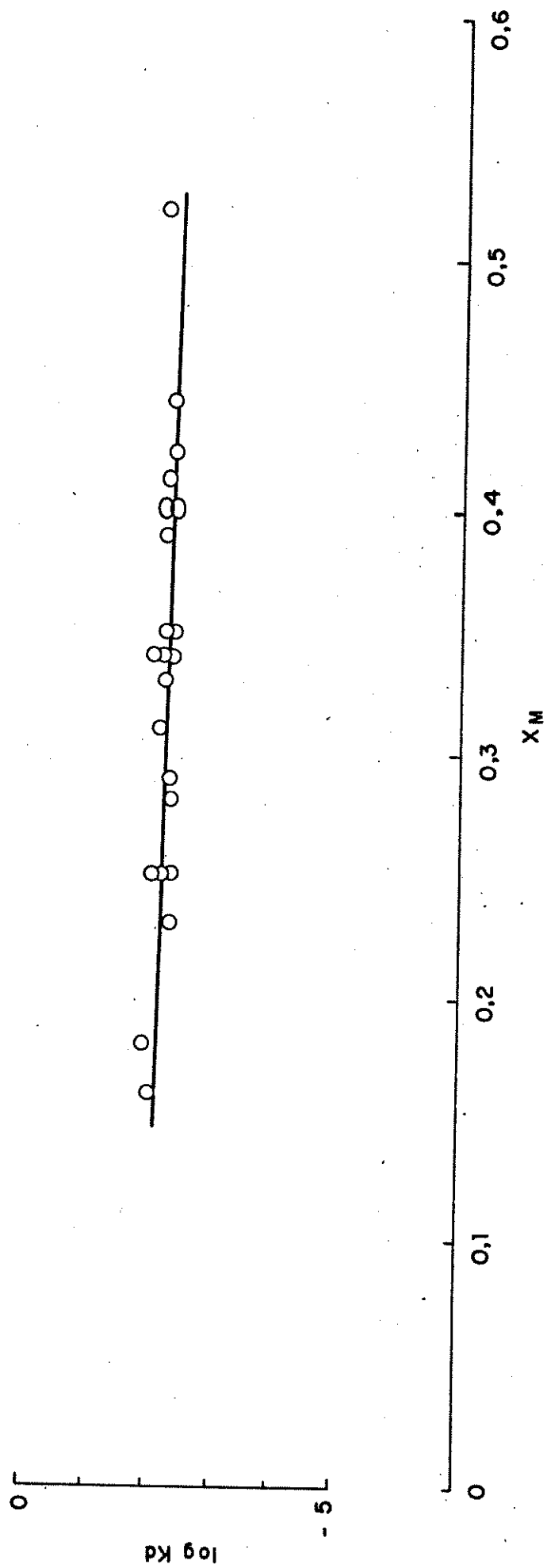


Fig. 13 -  $\log K_d$  vs  $\bar{X}_M$  da troca iônica do Zn(II) sobre HZPS.

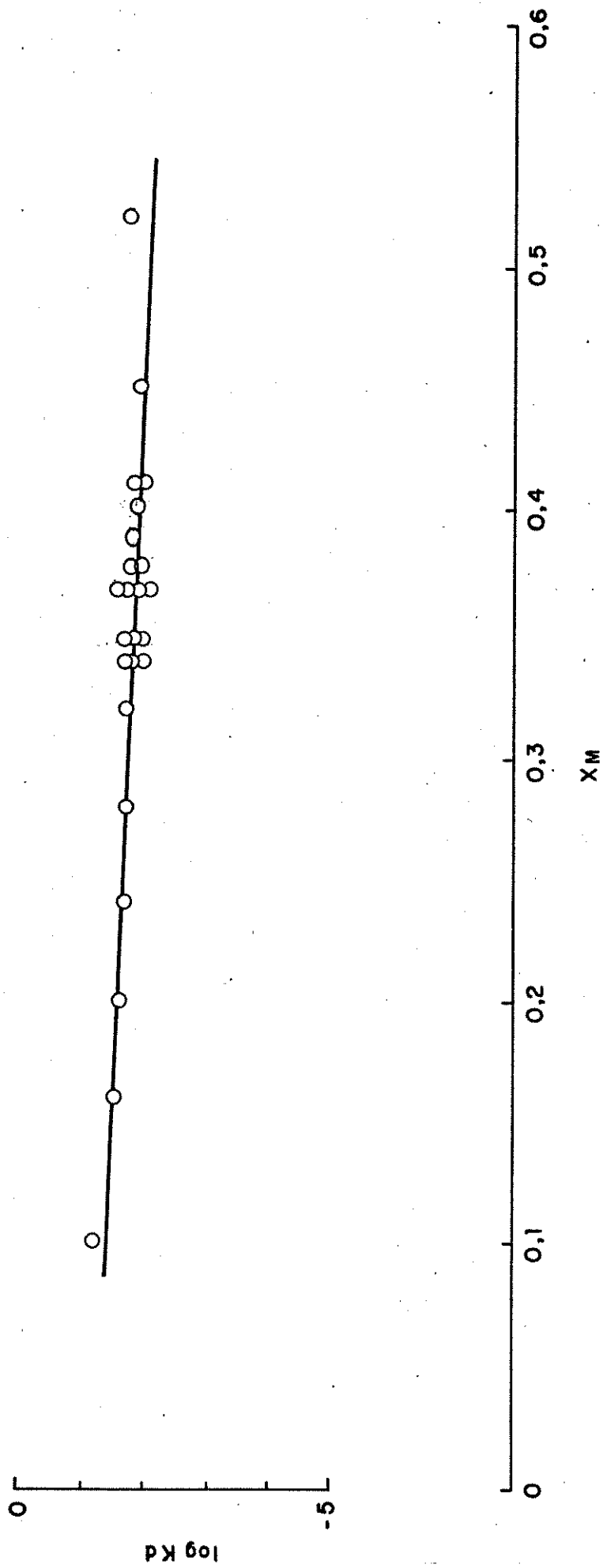


Fig. 14 -  $\log K_d$  vs  $\bar{X}_M$  da troca iônica do Cd(II) sobre HZPS.

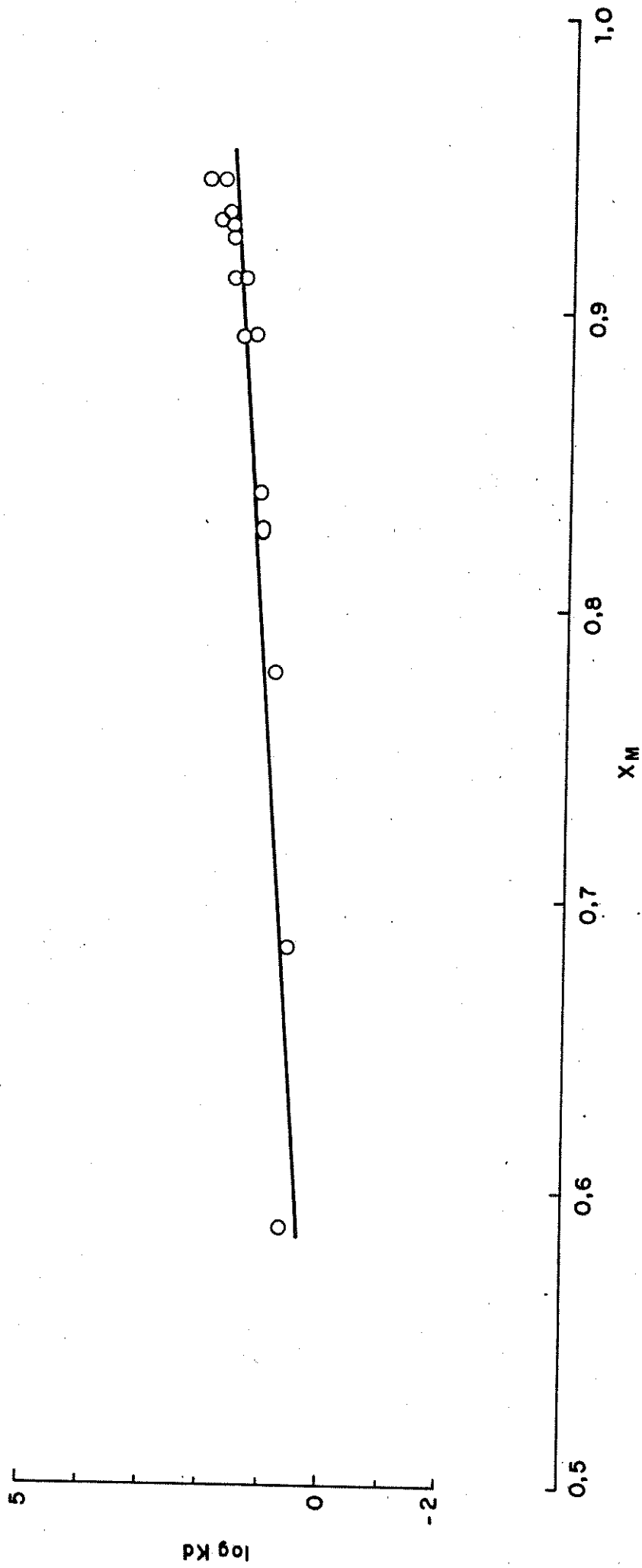


Fig. 15 -  $\log K_d$  vs  $\bar{X}_M$  da troca iônica do Hg(II) sobre HZPS.

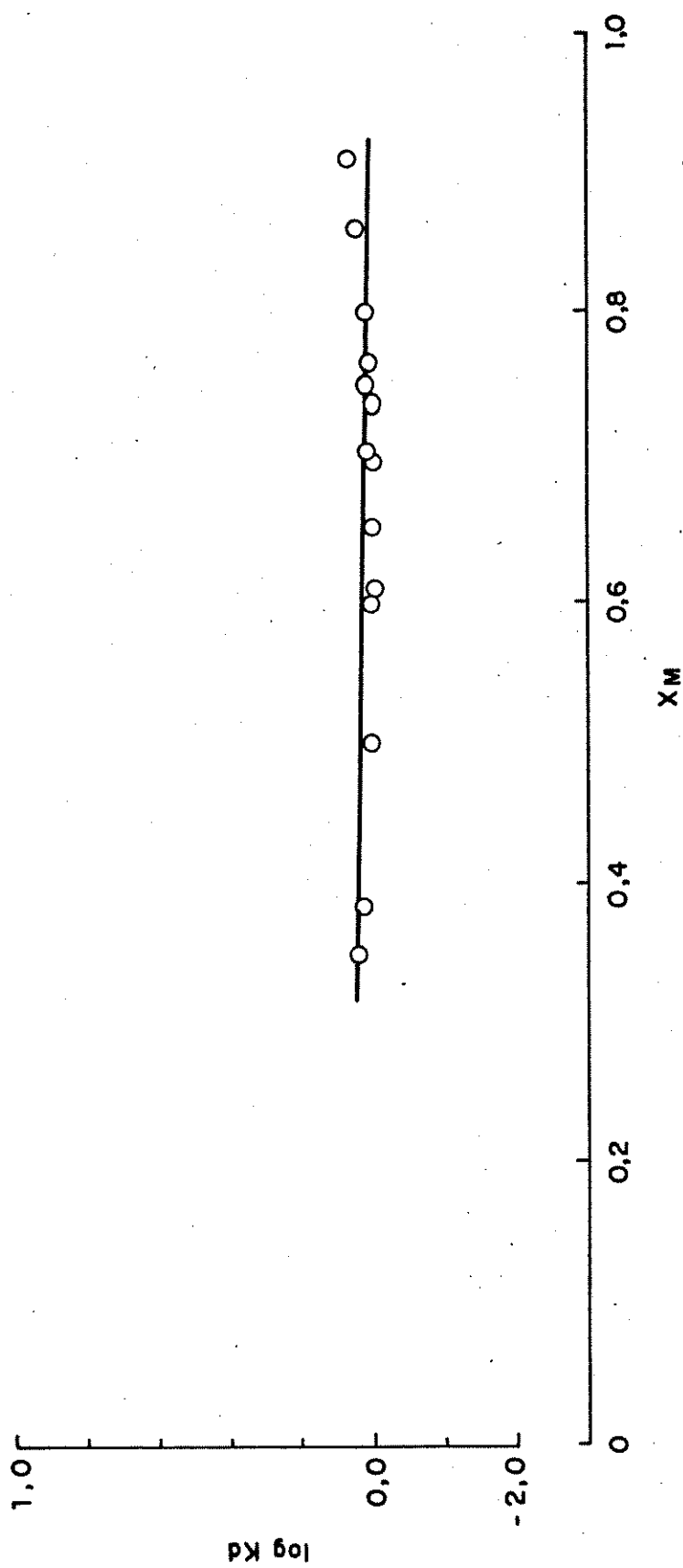


Fig. 16 -  $\log K_d$  vs  $\bar{X}_M$  da troca iônica do Pb(II) sobre HZPS.

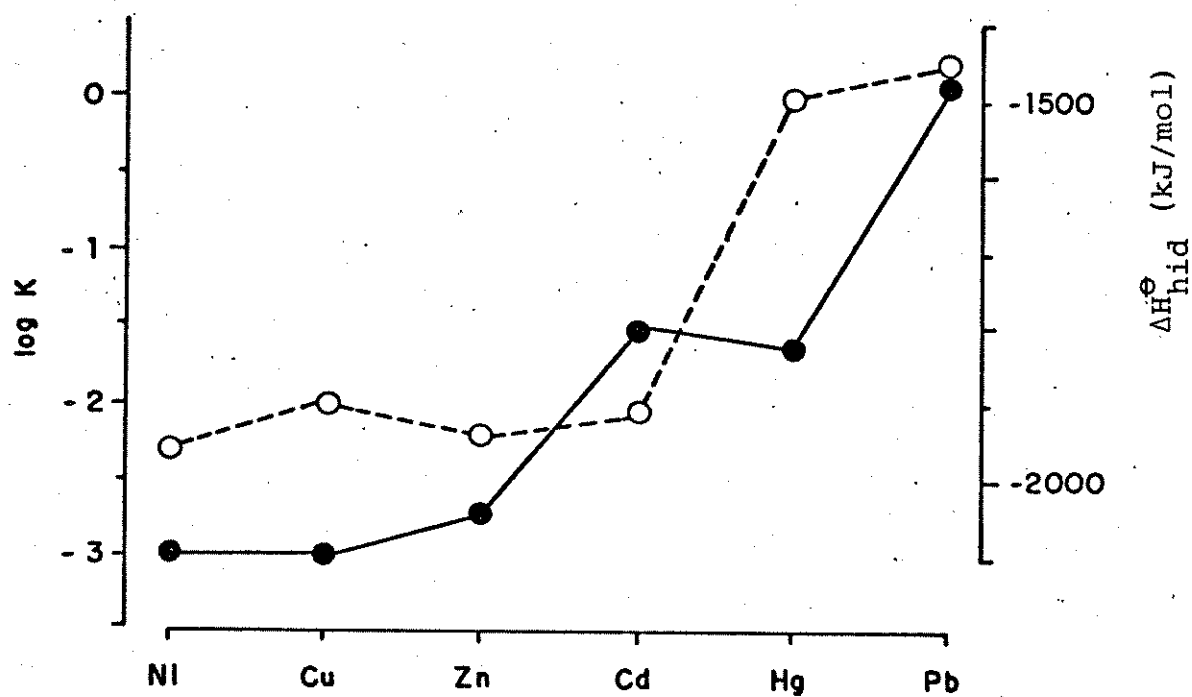


Fig. 17 -  $\log K$  e entalpia de hidratação do cátion ( $\Delta H_{\text{hid}}^{\ominus}$ ) ao longo da série dos metais M(II). ● ( $\Delta H_{\text{hid}}^{\ominus}$ ); ○  $\log K$ . Os valores de  $\Delta H_{\text{hid}}^{\ominus}$  foram obtidos da referência 9.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. B. Chu, D.C. Whitney e R.M. Diamond, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 24, 1405 (1962).
2. G.V. Samsonov e V.A. Pasechnik, *Russ. Chem. Rev.* 38(7) (1969).
3. Y. Inoue e H. Yamazari, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 60, 891 (1987).
4. T.N. Perekhozheva, L.M. Sharygin e G.P. Albantova, *Inorg. Materials* 21, 3, 364 (1985).
5. S. Fujii, Y. Sugie e C. Sakamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 59, 2611 (1986).
6. L.I. Bondarenko, N.I. Chechetkina e A.A. Chuiko, *Inorg. Materials* 21, 1, 49 (1985).
7. M. Abe e K. Sudoh, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 42, 1051 (1980).
8. J.P. Rawat e K.P.S. Muktawat, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 43, 2121 (1981).
9. K. Beneke e G. Lagaly, *Inorg. Chem.* 26, 2537 (1987).
10. S.A. Nabi e W.A. Siddqui, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 59, 2003 (1986).
11. S.Z. Qureshi e N. Rahman, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 60, 2627 (1987).
12. N.A. Kraus e H.O. Phillips, *J. Am. Chem. Soc.* 78, 644 (1956).
13. L.A. Benderskaya, E.S. Boichinova, R.B. Nicolaeva e I.K. Vinter, *J. Appl. Chem. USSR* 55, 3, 503 (1982).
14. A. Clearfield, "Inorganic Ion Exchange Materials", CRC Press Inc., Florida (1982) p. 1.
15. A. Ono e Y. Yayima, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 59, 2761 (1986).
16. O.P. Star, R.Y. Sheinfain e V.M. Chertov, *Soviet. Prog. Chem.* 47, 46 (1981).

17. J. Van, R. Smit e W. Robb, J. Inorg. Nucl. Chem. 26, 509 (1964).
18. L.V. So e C.M. Khoa, J. Techn. Sci. 11 (1983).
19. D. Naumann, Z. Chem. 1, 247 (1961).
20. V.L. Struzhko, T.A. Karaseva e V.V. Strelko, Soviet. Prog.
21. K.G. Varshney, R.P. Singh e U. Sharma, Colloids Surfaces 16, 207 (1985).
22. L.V. So, J. Radioanal. Nucl. Chem. 99, 17 (1986).
23. L.V. So, J. Radioanal. Nucl. Chem. 98, 2, 225 (1986).
24. L.V. So e L. Szirtes, J. Radioanal. Nucl. Chem. 99, 1, 15 (1986).
25. L.V. So e L. Szirtes, J. Radioanal. Nucl. Chem. 99, 1, 45 (1986).
26. A.I. Vogel, "A Text-Book of Quantitative Inorganic Analysis" 3ª Ed., Longman, London, 1961.
27. R.M. Assumpção e T. Morita, "Manual de Soluções, Reagentes e Solventes", Edgard Blücher Ltda, SP, Brasil, 1968.
28. I.M. Kolthoff, E.B. Sandell, E.I. Neehan e S. Bruckenstein, "Quantitative Chemical Analysis", 4ª Ed. MacMillan LTD, London (1971).
29. H. Freiser e Q. Fernando, "Ionic Equilibria in Analytical Chemistry", J. Wiley Inc., N. York (1963).
30. G.L. Gaines Jr. e H.C. Thomas, J. Chem. Phys. 21, 714 (1953).
31. D. Reichenberg, in J.A. Marinsky (Ed.), "Ion Exchange", Marcel Dekker, N. York (1966).
32. Y. Gushikem e W.C. Moreira, Colloids Surfaces 25, 155 (1987).
33. W.E. Dasent, "Inorganic Energetics. An Introduction",

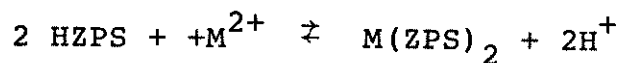


Cambridge University, Press, Cambridge (1982).

34. K.G. Varshney e A. Premadas, Sep. Sci. Technol. 16, 793 (1981).
35. K.G. Varshney, S. Agrawal e K. Varshney, Sep. Sci. Technol. 18, 59 (1983).
36. K. Gopal, S. Agrawal e K. Varshney, Colloids Surfaces 9, 189 (1984).

## APÊNDICE I

Procedimento para utilização do programa ISOTERMA versão 120187 para a reação:



Dados de entrada

1. Opção 4.
2. Nome da solução, nome ou sigla do material, nome do solvente utilizado, temperatura do banho (K).
3. Volume do vaso de reação (ml), capacidade do material (mmol.g<sup>-1</sup>), concentração do soluto (mol.g<sup>-1</sup>).
4. Dia, mês, ano.
5. Número de pontos experimentais.
6. Leitura em arquivo DATA:  
 massa do material (g), volume adicionado do soluto (ml), volume da alíquota (ml), volume do titulante (ml), pH da solução sobrenadante após o equilíbrio.
7. Carga do metal.
8. Seleção do valor do parâmetro a da equação de Debey-Hückel, opções 1, 2, 3 ou 4.
9. Saída dos resultados.

```

10 CLS
20 REM programa ISOTERMA - versao 120187
30 REM o programa possui quatro opcoes de calculo
40 REM dado o equilibrio: RA + B = RB + A
50 REM A) coeficiente de distribuicao Kd=Nf/C
60 REM B) C/Nf = 1/NoK + C/No
70 REM C) Kd = LAJRBJ/LRAJCBJ
80 REM para o equilibrio
90 REM 2RH + M = R2M + 2H
100 REM D) Kd = [R2MICHJ]**2/[MICHJ]**2
110 DEFDBL W(30),VAD(30),VALIQ(30),VT(30),PH(30),VTB(30),NA(30),NSA(30),CONC(30)
120 DEFDBL NS(30),NF(30),NFG(30),X(30),Y(30),DEL(30),FI(30),FM(30),FH(30)
130 DEFDBL CC,CD,V,CP,CT,P,A,B,NFC,DELTA,K,N0,KD,XA,XB,XC,XD,CS,S1,S2,S3
135 DEFDBL S4,S5,R,N,CL,COEFM,COEFH
140 PRINT"Caso voce deseje calcular"
150 PRINT"Kd=Nf/C"
160 PRINT"C/Nf=1/NoK + C/No"
170 PRINT"Kd=LAJRBJ/LRAJCBJ"
180 PRINT"Kd=[R2MICHJ]**2/[MICHJ]**2"
190 INPUT OPTAR
200 CLS
210 PRINT"Entre com:"
220 PRINT"A) nome do soluto"
230 PRINT"B) nome ou sigla do material"
240 PRINT"C) nome do solvente utilizado"
250 PRINT"D) temperatura do banho em Kelvin"
260 INPUT NSLTO$,NMAT$,NSOLV$,NTEMP$
270 CLS
280 PRINT"Entre com:"
290 PRINT"A) volume do vaso de reacao (ml)"
300 PRINT"B) capacidade do material (mmol/g)"
310 PRINT"C) concentracao do titulante (mol/l)"
315 PRINT"D) concentracao do soluto (mol/l)"
320 INPUT V,CP,CT,CS
330 CLS

```

```

340 PRINT"Entre com: DIA, MES, ANO"
350 INPUT DIA$,MES$,ANO$
360 CLS
370 LPRINT"Programa isoterma - versao 120187"
380 LPRINT"Campinas, ";DIA$," de ";MES$," de ";ANO$
390 LPRINT
400 LPRINT"Nome do soluto=";NSLTO$
410 LPRINT"Nome ou sigla do material=";NMAT$
420 LPRINT"Solvente utilizado=";NSOLV$
430 LPRINT"Temperatura =";NTEMP$
440 LPRINT
450 LPRINT"Volume do vaso de reacao=";V;" ml"
460 LPRINT"Capacidade do material=";CP;" mmol/g"
470 LPRINT"Concentracao do titulante=";CT;" mol/l"
475 LPRINT"Concentracao do ";NSLTO$," =";CS;" mol/l"
480 REM leitura em arquivo de: massa do material(gramas)
490 REM
495 REM
500 REM
510 REM
520 PRINT"Nº de pontos experimentais"
530 INPUT N
540 CLS
550 ON OPTAR GOTO 560,560,650,780
560 LPRINT
570 LPRINT
580 LPRINT"      W(g)      Vad(ml)      Valiq(ml)      Vtit(ml)"
590 LPRINT
600 FOR I=1 TO N
610 GET W(I),VAD(I),VALIQ(I),VT(I)
620 LPRINT ("4F12.6") W(I),VAD(I),VALIQ(I),VT(I)
630 NEXT I
640 GOTO 860
650 PRINT"Dada a reacao RA + B = RB + A"
660 PRINT"Se voce titulo só A - digite 1"

```

```

660 PRINT"Se voce titulouse só A - digite 1"
670 PRINT"Se voce titulouse A e B - digite 2"
680 INPUT CHOICE
690 ON CHOICE GOTO 560,700
700 LPRINT
710 LPRINT
720 LPRINT"      W(g)      Vad(ml)      Valiq(ml)      Va(ml)      Vb(ml)"
725 LPRINT
726 LPRINT
730 FOR I = 1 TO N
740 GET W(I),VAD(I),VALIQ(I),VTB(I),VT(I)
750 LPRINT ("5F12.6") W(I),VAD(I),VALIQ(I),VTB(I),VT(I)
760 NEXT I
770 CLS
775 GOTO 860
780 LPRINT
790 LPRINT
800 LPRINT"      W(g)      Vad(ml)      Valiq(ml)      Vtit(ml)      PH"
810 LPRINT
820 FOR I=1 TO N
830 GET W(I),VAD(I),VALIQ(I),VT(I),PH(I)
840 LPRINT ("5F12.6")W(I),VAD(I),VALIQ(I),VT(I),PH(I)
850 NEXT I
860 ON OPTAR GOTO 870,1000,1340,1650
870 GOSUB 1915
871 PRINT"Qual o nome do eletrólito?"
872 INPUT NELETR$
873 CLS
874 PRINT"Entre com as concentrações do eletrólito"
875 FOR I=1 TO N
876 PRINT"Ponto N= ";I
877 INPUT CEL(I)
878 NEXT I
879 CLS
880 LPRINT
890 LPRINT"      Nf      Cx10**3      Kd      LogKd      Nf/Na",NELETR$

```

```

900 LPRINT"      mmol/g      mol/l      ml/g      %      mol/l"
910 LPRINT
920 FOR I=1 TO N
930 CC=(NS(I)/V)*1000
940 CD=NFG(I)/CC
950 LCD=LOG(CD)
960 PCT=(NF(I)/NA(I))*100
970 LPRINT ("6F12.6") NFG(I),CC,CD,LCD,PCT,CEL(I)
980 NEXT I
990 GOTO 1912
1000 GOSUB 1920
1010 LPRINT
1020 LPRINT
1030 LPRINT"      Nf      Cx10**3      C/Nf"
1040 LPRINT"      mmol/g      mol/l      g/l"
1050 LPRINT
1060 FOR I=1 TO N
1070 X(I)=(NS(I)/V)*1000
1080 Y(I)=X(I)/NFG(I)
1090 LPRINT ("3F12.6") NFG(I),X(I),Y(I)
1100 NEXT I
1110 GOSUB 2070
1120 N0=1/B
1130 K=(1/(A*N0))*1000
1140 LPRINT
1150 LPRINT
1160 LPRINT"No =";N0;" mmol/g"
1170 LPRINT"K =";K;" 1/mol"
1180 LPRINT"Coefficiente de correlação =";R
1190 REM Calculo da melhor curva
1200 REM Tomando como base a equação P=A+BX
1210 LPRINT
1220 LPRINT"Cálculo da melhor curva"
1230 LPRINT
1240 LPRINT"      Nf(calc.)      C      delta"

```

```

1250 LPRINT"      mmol/g      mol/l      (obs.-calc.)"
1260 LPRINT
1270 FOR I=1 TO N
1280 P=A+B*X(I)
1290 NFC=X(I)/P
1300 DELTA=NFG(I)-NFC
1310 LPRINT ("3f12.6") NFC,X(I),DELTA
1320 NEXT I
1330 GOTO 1912
1340 ON CHOICE GOSUB 2380,1990
1350 LPRINT
1360 LPRINT
1370 LPRINT"      XA      XB      XA(sln)      XB(sln)      Kd      logKd"
1371 LPRINT
1380 FOR I=1 TO N
1390 XB=NFG(I)/CP
1395 IF XB>1 THEN GOTO 1510
1400 XA=1-XB
1410 IF CHOICE=2 THEN GOTO 1440
1420 XC=NS(I)/(NS(I)+NF(I))
1430 GOTO 1450
1440 XC=NS(I)/(NS(I)+NSA(I))
1450 XD=1-XC
1460 KD=(XB/XA)*(XD/XC)
1470 LKD=LOG(KD)
1480 Y(I)=CP/NFG(I)
1490 X(I)=V/NS(I)
1495 REM XA refere ao Cl na fase sólida e XD em solução
1496 REM XB refere ao outro anion na fase sólida e XC em solução
1500 LPRINT ("6F12.6") XA,XB,XD,XC,KD,LKD
1510 NEXT I
1520 REM Equação da reta e a melhor curva
1530 GOSUB 2070
1540 LPRINT
1550 LPRINT

```

```

1555 LPRINT " Nf(calc.)      C      delta"
1556 LPRINT " mmol/g      mol/l      (obs. - calc.)"
1557 LPRINT
1560 FOR I=1 TO N
1570 P=A+B*X(I)
1580 NFC=CP/P
1590 CC=NS(I)/V
1600 DELTA=NFG(I)-NFC
1610 LPRINT ("3f12.6") NFC,CC,DELTA
1620 NEXT I
1630 LPRINT
1640 LPRINT "Coeficiente de correlação =";R
1641 LPRINT "Coef. ang. B=";B,"Coef. lin. A=";A
1642 LPRINT "Capac. troca(em fração molar) No=";1/A
1645 GOTO 1912
1650 GOSUB 1920
1660 PRINT "Entre com a carga do metal"
1670 INPUT Z
1680 CLS
1690 LPRINT
1700 LPRINT
1710 LPRINT "      XH      XM      CHJsln      CMJsln      Kd      log Kd"
1720 LPRINT
1725 GOSUB 2250
1730 FOR I=1 TO N
1740 XB=NFG(I)*Z/CP
1750 XA=1-XB
1760 XD=10*(-PH(I))
1780 XC=NS(I)/V
1800 IF XB>1 THEN GOTO 1905
1801 C=NS(I)/V
1802 CL=NA(I)*Z/V
1803 FI(I)=(C*Z**2+CL+XD)/2
1804 COEFM=(0.51*SQR(FI(I))*Z**2)/(1+AB*SQR(FI(I)))
1805 COEFH=(0.51*SQR(FI(I)))/(1+2.97*SQR(FI(I)))

```



```

1806 FM(I)=10**(-COEFM)
1807 FH(I)=10**(-COEFH)
1810 KD=(XB/XC)*(XD/XA)**Z*(FH(I)**Z/FM(I))
1820 LKD=LOG(KD)
1825 CONC(I)=C*1000
1830 LPRINT ("6f12.6") XA,XB,XD,XC,KD,LKD
1840 NEXT I
1850 LPRINT
1855 LPRINT
1860 LPRINT "      Nf(mmol/g) Cx10**3(mol/l)      fm      fh      u"
1870 LPRINT
1880 FOR I=1 TO N
1900 LPRINT ("5f12.6") NFG(I),CONC(I),FM(I),FH(I),FI(I)
1905 NEXT I
1906 LPRINT
1907 LPRINT
1908 LPRINT
1909 LPRINT "Observação: [H] e [M] ( mol/litro) e XH e XM(fração equival.)"
1912 END
1915 REM subrotina 1
1920 FOR I=1 TO N
1930 NA(I)=VAD(I)*CS
1940 NS(I)=VT(I)*CT*(V/VALIQ(I))
1950 NF(I)=NA(I)-NS(I)
1960 NFG(I)=(NF(I)/W(I))
1970 NEXT I
1980 RETURN
1985 REM subrotina 2
1990 FOR I=1 TO N
2000 NA(I)=VAD(I)*CS
2010 NS(I)=VT(I)*CT*(V/VALIQ(I))
2020 NF(I)=NA(I)-NS(I)
2030 NFG(I)=(NF(I)/W(I))
2040 NSA(I)=VTB(I)*CT*(V/VALIQ(I))
2050 NEXT I

```

```

2060 RETURN
2065 REM subrotina 3
2070 S1=0
2080 S2=0
2090 S3=0
2100 S4=0
2110 S5=0
2120 FOR I=1 TO N
2130 S1=S1+X(I)
2140 S2=S2+Y(I)
2150 S3=S3+X(I)*X(I)
2160 S4=S4+Y(I)*Y(I)
2170 S5=S5+X(I)*Y(I)
2180 NEXT I
2190 B=(S5-S1*S2/N)/(S3-S1*S1/N)
2200 A=(S2-B*S1)/N
2210 R=ABS(B*SQR((S3-S1*S1/N)/(S4-S2*S2/N)))
2220 RETURN
2230 REM Subrotina 4
2240 REM Cálculo dos coeficientes de atividades(parâmetros)
2250 PRINT"Se o cátion é:"
2260 PRINT"Al(III),Fe(II),Cr(III) ou H(I):"
2270 PRINT"Cu(II),Zn(II),Ni(II) ou Co(II):"
2280 PRINT"Cd(II) ou Hg(II):"
2290 PRINT"Pb(II) ou Na(I):"
2300 INPUT COEF
2310 IF COEF=1 THEN AB=2.97
2320 IF COEF=2 THEN AB=1.98
2330 IF COEF=3 THEN AB=1.65
2340 IF COEF=4 THEN AB=1.32
2350 CLS
2360 RETURN
2370 REM subrotina 5
2380 FOR I=1 TO N
2390 NA(I)=VAD(I)*CS

```

```

digite 1:
digite 2:
digite 3:
digite 4:

```

2400 NF(I)=VT(I)\*CT\*(V/VALIQ(I))  
2410 NS(I)=NA(I)-NF(I)  
2420 NFG(I)=NF(I)/W(I)  
2430 NEXT I  
2440 RETURN