

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
NÚCLEO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

IATAANDERSON ALVES DE OLIVEIRA

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO HÍBRIDO
SÍLICA/QUITOSANA:
ESTUDO DA INTERAÇÃO COM CORANTE ANIÔNICO

São Cristóvão
Sergipe – Brasil

2009

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO HÍBRIDO
SÍLICA/QUITOSANA:
ESTUDO DA INTERAÇÃO COM CORANTE ANIÔNICO

IATAANDERSON ALVES DE OLIVEIRA

Dissertação apresentada ao Núcleo de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Sergipe, como um dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Antônio Reinaldo Cestari

São Cristóvão
Sergipe – Brasil
2009

Dedico este trabalho:

A minha esposa, Maria de Fátima e aos meus filhos, Daniel e Maria Letícia;

Aos meus pais, Ranulfo e Maria do Carmo e a toda a minha família.

Agradecimentos

- Ao Senhor Deus, causa primária de todas as coisas que existem, Sabedoria Onipresente do universo, Pai Amoroso, Senhor da Justiça Infinita, Bondade sem Limites e Infinita Misericórdia;
- A minha esposa Maria de Fátima, por estar comigo em todos os momentos, me apoiando e encorajando;
- Aos meus filhos Daniel e Maria Letícia, pelo imenso amor que sinto por vocês dois;
- Aos meus pais, Ranulfo e Maria do Carmo, por todos os sacrifícios realizados até hoje;
- Aos meus irmãos: Ivanilson, Denisson, Daniela, Izabela e Júnior. Em especial a Ivanilson e Denisson, pois onde pude chegar hoje, foi com o apoio e colaboração de vocês nos momentos mais difíceis de minha vida;
- Aos entes queridos que já partiram e até hoje deixam saudades;
- A toda a minha família;
- Aos meus grandes amigos/irmãos de longa data: Adriano Correa, Carlos Alberto, Gutenberg Araújo, Heribaldo Martucceli e Sérgio Brito;
- Aos meus grandes amigos de química: Luís Oliveira, Elias Barros, Hélio Magno, João Paulo, Maria José Xavier, Marcelo Leite e Weverton;

- Aos meus mestres que até hoje servem como exemplo de profissionalismo e dedicação, Prof^a MSc Djalma Andrade, Prof^o Dr Nivan Bezerra Costa Junior, Irmã Giselda, Irmã Arsênia (In Memoriam) e Irmã Maria Auxiliadora Graça Leite;
- Ao meu orientador Prof^o Pós-Doutor Antônio Reinaldo Cestari e Minha co-orientadora Prof^a Pós-Doutora Eunice Fragoso da Silva Vieira, pelo apoio e incentivo que me deram da iniciação científica até o mestrado, sempre me orientando com discernimento e segurança;
- Aos amigos técnicos do Departamento de Química da UFS, Elisa, Ednalva, Ricardo e Ismael (Marcelo);
- Ao CNPq pela bolsa de estudo concedida integralmente.

“A ciência incha, mas a caridade edifica. Se alguém se lisonjeia de saber alguma coisa, ainda não sabe como convém saber”

(1 COR 8, 1-2)

SUMÁRIO

Lista de Figuras.....	08
Lista de Tabelas.....	11
Lista de Abreviaturas e Símbolos.....	13
Resumo.....	17
Abstract.....	18
1-Introdução.....	19
1.1-Corantes Têxteis.....	21
1.2-Problemas Ambientais Causados Pelo Uso de Corantes Têxteis.....	26
1.3- Adsorventes Orgânicos - Quitina/Quitosa.....	27
1.4-Sílica Gel.....	30
1.5-Materiais Híbridos Orgânicos/Inorgânicos.....	34
1.6-Processos de Adsorção na Interface Sólido/Solução.....	36
1.7-Cinética de Adsorção na Interface Sólido/Solução.....	37
1.8- Modelos Cinéticos de Adsorção na Interface Sólido/Solução.....	38
1.9-Adsorção no Equilíbrio Químico.....	42
1.10-Termodinâmica de Adsorção.....	51
2-Objetivos.....	54
2.1-Objetivo Geral.....	54
2.2-Objetivos Específicos.....	54
3-Parte Experimental.....	55
3.1- Solventes e Reagentes.....	55
3.2-Preparo das Soluções Utilizadas.....	55
3.2.1- Preparo da Solução Tamponada pH 4,0.....	55
3.2.2-Preparo da Solução Estoque de Corante Azul de Remazol- AR.....	56
3.2.3-Ativação da Sílica Gel (SiO ₂).....	56
3.2.4-Modificação da Sílica Gel com 3-APTS.....	56
3.2.5-Reação da Sil-NH ₂ com Glutaraldeído.....	56

3.2.6-Reação da Sil-Glut com Quitosana.....	57
3.2.7-Reticulação da Sil-Quit.....	57
3.3-Characterização dos Materiais.....	58
3.3.1-Characterização por TG/DTG/DSC.....	58
3.3.2-Characterização por Difração de Raios-X.....	59
3.3.3-Characterização por Espectroscopia do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	59
3.3.4-Characterização por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	59
3.4-Cinética de Adsorção do Corante Azul de Remazol- AR.....	59
3.5-Adsorção do Corante Azul de Remazol no Equilíbrio Químico.....	60
4-Resultados e Discussão.....	62
4.1-Characterização dos Materiais.....	62
4.2-Estudos Cinéticos da Interação do Híbrido Sílica/Quitosana com Corante Azul de Remazol- AR.....	70
4.3 - Modelagem de Adsorção no Equilíbrio.....	86
4.3.1- Modelos de Isotermas com Dois Parâmetros.....	87
4.3.2- Modelos de Isotermas com Três Parâmetros.....	89
4.3.3- Modelos de Isotermas com Quatro Parâmetros.....	95
4.3.4- Modelos de Isotermas com Cinco Parâmetros.....	98
4.4- Estudo Termodinâmico da Interação do Corante Azul de Remazol com o Híbrido Sílica/Quitosana.....	100
5. Conclusão.....	103
6-Sugestões Para Trabalhos Futuros.....	105
7-Bibliografia.....	106

ANEXOS

ANEXO-I.....	116
ANEXO-II.....	122
ANEXO-III.....	128
ANEXO-IV.....	134

LISTA DE FIGURAS

Figura 01. Exemplo do processo de tintura de algodão com corante contendo o grupo sulfatoetilsufona como centro reativo da molécula.....	21
Figura 02. Exemplo da estrutura molecular do corante direto (corante Vermelho Congo) contendo grupos diazo como grupos cromóforo.....	22
Figura 03. Exemplo da estrutura molecular corante solubilizado temporariamente através de reação de hidrólise.....	22
Figura 04 Exemplo da estrutura molecular de corante genérico pré-metalizado cromo/corante 1:1 através do grupo amino como ligante e o centro metálico do corante.....	23
Figura 05. Exemplo da estrutura molecular de um corante básico genérico.....	23
Figura 06. Exemplo da estrutura molecular do corante ácido Violeta.....	24
Figura 07. Representação dos grupos que compõem o corante reativo Azul de Remazol- AR.....	25
Figura 08. Estrutura parcialmente desacetilada da quitosana. A numeração dos carbonos é mostrada entre parênteses. Valores de $n = 20 - 3.000.000$ unidades.....	28
Figura 09. Estrutura esquemática da sílica gel.....	31
Figura 10. Estruturas dos tipos de grupos silanóis.....	31
Figura 11. Modos de interação dos grupos silanóis com a água.....	32
Figura 12. Desidratação da superfície da sílica com a formação de grupos siloxanos.....	32
Figura 13. Esquema representativo de ancoramento de organossilanos na superfície da sílica gel.....	33
Figura 14. Rota heterogênea (A) e homogênea (B), utilizadas para imobilizar um grupo organofuncional sobre a superfície da sílica gel.....	34
Figura 15. Exemplo das etapas de difusão intrapartícula.....	41

Figura 16. Isotermas de Adsorção classificadas por Brunauer, onde P/Os, é a pressão total sobre a pressão parcial do gás, onde foi realizado o estudo de equilíbrio.....	42
Figura 17. Seqüência de reações para obtenção do material híbrido Sil-Quit-R.	58
Figura 18. Curvas de TG dos materiais	64
Figura 19. Curvas de DTG dos materiais.....	64
Figura 20. Curvas de DSC da Sil-Glut e Sil-Quit.....	65
Figura 21. Espectro do infravermelho para Sil-Quit-R.....	67
Figura 22. Difrátogramas de raios-X da Sil-Qui-R e da quitosana pura.....	68
Figura 23. Micrografia da Sil-Glut (x 20.000).....	69
Figura 24. Micrografia da Sil-Quit (x 20.000).....	69
Figura 25. Micrografia da Sil-Quit-R (x 20.000).....	70
Figura 26. Curvas de adsorção em relação às temperaturas na concentração de 23 mg.L ⁻¹	71
Figura 27. Curvas de adsorção em relação às temperaturas na concentração de 800 mg.L ⁻¹	71
Figura 28. Curvas linearizadas dos modelos cinéticos de pseudo primeira ordem, para concentração inicial do corante de 23 mg.L ⁻¹ a 35 °C.....	74
Figura 29. Curvas linearizadas dos modelos cinéticos de pseudo segunda ordem, para concentração inicial do corante de 23 mg.L ⁻¹ a 35 °C.....	74
Figura 30. Curvas linearizadas dos modelos cinéticos de pseudo primeira ordem, para concentração inicial do corante de 800 mg.L ⁻¹ a 35 °C.....	75
Figura 31. Curva linearizada do modelo cinético de pseudo segunda ordem, para concentração inicial do corante de 800 mg.L ⁻¹ a 35 °C.....	75
Figura 32. Confrontação dos Modelos cinéticos de 1ª e 2ª ordem, na concentração inicial do corante de 23 mg/L a 35 °C.	76

Figura 33. Confrontação dos Modelos cinéticos de 1ª e 2ª ordem, na concentração inicial do corante 800 mg/L a 35 °C.....	76
Figura 34. Confrontação do Modelo cinético de Avrami, na concentração inicial do corante 23 mg/L a 35 °C.....	80
Figura 35. Confrontação do Modelo cinético de Avrami, na concentração inicial do corante 800 mg/L a 35 °C.....	81
Figura 36. Confrontação do Modelo cinético de difusão intrapartícula, na concentração inicial do corante 23 mg/L a 35 °C.....	84
Figura 37. Modelo cinético de difusão intrapartícula, na concentração inicial do corante 800 mg/L a 35 °C.....	85
Figura 38. Valores de equilíbrio do corante A.R nas temperaturas de 25, 35, 45 e 55 °C.....	87
Figura 39. Valores para o modelo de Langmuir a 35 °C.....	88
Figura 40. Valores para o modelo de Freundlich a 35 °C.....	89
Figura 41. Confrontação dos valores de Langmuir-Freundlich a 35 °C.....	91
Figura 42. Confrontação dos valores de Redlich-Peterson I a 35 °C.....	92
Figura 43. Confrontação dos valores de Sips a 35°C.....	92
Figura 44. Confrontação dos valores de Fritz-Schlunder I a 35 °C.....	93
Figura 45. Confrontação dos valores de de Radke-Prausnitz I a 35 °C.....	93
Figura 46. Confrontação dos valores de Radke-Prausnitz II a 35 °C.....	94
Figura 47. Confrontação dos valores de Radke-Prausnitz III a 35 °C.....	94
Figura 48. Confrontação dos valores de Tóth a 35 °C.....	95
Figura 49. Confrontação dos valores de Fritz-Schlunder II a 35 °C.....	96
Figura 50. Confrontação dos valores de Fritz-Schlunder III a 35 °C.....	97
Figura 51. Confrontação dos valores de I a 35 °C.....	97
Figura 52. Confrontação dos valores de Baudu II a 35 °C.....	98
Figura 53. Confrontação dos valores de Fritz-Schlunder IV a 35 °C.....	99
Figura 54: Gráfico $\ln K$ versus $1/T(K)$	101

LISTA DE TABELAS

Tabela 01: Características físico- química dos despejos no processamento do algodão.....	19
Tabela 02: Relação entre as quantidades utilizadas dos corantes e as descartadas. Fixação estimada entre combinações corante/fibra e descarte no efluente.....	24
Tabela 03: Principais fontes de obtenção de quitina e quitosana.....	28
Tabela 04: Principais aplicações da quitina e quitosana.....	28
Tabela 05: Modelos Cinéticos Utilizados.....	40
Tabela 06: Modelos de Adsorção no Equilíbrio.....	49
Tabela 07: Equações para a Termodinâmica de Adsorção.....	53
Tabela 08: Dados das perdas de massa dos materiais.....	62
Tabela 09: Valores de FTIR para o material híbrido Sil-Quit-R.....	66
Tabela 10: Parâmetros cinéticos dos modelos de pseudo 1 ^a e pseudo 2 ^a ordem em relação à temperatura e à concentração inicial do corante.....	73
Tabela 11: Constante Cinética de Avrami em diversas concentrações Azul de Remazol/Sil-Quit-R.....	77
Tabela 12: Valores de n de Avrami em diversas concentrações corante Azul de Remazol/Sil-Quit-R.	79
Tabela 13: Constantes Cinéticas do modelo de difusão intrapartícula, para as adsorções do corante Azul de Remazol em Sil-Quit-R, em relação à temperatura e à concentração inicial do corante.....	83
Tabela 14: Modelos de Langmuir e Freundlich.....	88
Tabela 15: Valores dos parâmetros ajustáveis dos modelos Não-Lineares.....	90
Tabela 16: Valores dos parâmetros ajustáveis dos modelos de não-Lineares.....	95
Tabela 17: Valores dos parâmetros calculados dos modelos com Cinco Parâmetros.....	98

Tabela 19. Parâmetros termodinâmicos da adsorção do corante AR no material híbrido sílica/quitosana.....	101
---	-----

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

$\Delta_{\text{ads}}G$ = Variação da Energia Livre de Gibbs de Adsorção

$\Delta_{\text{ads}}H$ = Variação da Entalpia de Adsorção

$\Delta_{\text{ads}}S$ = Variação da Entropia de Adsorção

$\Delta Q_e(\%)$ = Normalização do desvio padrão

$1/m_s$ = Expoente de Sips (adimensional)

A = Energia de Helmholtz ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$)

A_{FS2} e B_{FS2} = Parâmetros de Fritz-Schlunder II

$A_{\text{FS3}}/B_{\text{FS3}}$ = Parâmetros K_F do modelo de Fritz-Schlunder III

APTS = aminopropiltrimetoxissilano

AR = Corante Azul de Remazol

A_{RP1} = Fator de interação de Redlich-Peterson, I ($\text{L}\cdot\text{g}^{-1}$),

$A_{\text{RP2}}/B_{\text{RP2}}$ = Parâmetros de afinidade de Freundlich

b_0 = Constante de equilíbrio de Baudu ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$)

B_{RP1} = Constante de interação de Redlich-Peterson, I ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$)

C_0 = Concentração inicial de adsorbato em solução ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)

C_e = Concentração do corante presente em equilíbrio ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)

C_i = Concentração inicial do corante ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)

CMC = Carboximetilcelulose

C_t = Concentração do corante presente em um tempo determinado t ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)

DBO = Demanda Biológica de Oxigênio

DL_{50} = Dose Letal a 50%

DQO = Demanda Química de Oxigênio

DRX = Difractometria de Raios-X

DSC = Análise Calorimétrica Diferencial de Varredura

DTG = Análise Termogravimétrica Diferencial

FTIR = Espectroscopia do Infravermelho com Transformada de Fourier

G.D = Grau de Desacetilação (%)

HAc/NaAc=Solução tampão ácido acético/acetato de sódio

HDL = High Density Lipoproteins

I = Constante relacionada com a resistência à difusão intrapartícula (mg g^{-1})

k_1 = Constante Cinética de Pseudo-Primeira Ordem de Lagergren (min^{-1})

$K_{1FS4}, K_{2FS4} = (\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$

k_2 = Constante Cinética de Pseudo-Segunda Ordem de Ho e McKay (g.

k_{Av} = Constante Cinética de Avrami (min^{-1})

k_{dif} = Constante Cinética de Difusão Intrapartícula ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2}$)

K_F = Constante equilíbrio de Freundlich indicadora da capacidade relativa de adsorção ($\text{mg}^{1-1/n} \cdot \text{L}^{1/n} \cdot \text{g}^{-1}$)

K_{FS1} = Constante de equilíbrio de Fritz-Schlunder ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$)

K_L = Constante de Langmuir ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$)

K_{LF} = Constante de equilíbrio de Langmuir-Freundlich para um sólido com sítios de adsorção heterogêneos ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$)

K_{RP1}, K_{RP2} e K_{RP3} = Constantes de equilíbrio dos modelos de Radke-Prausnitz, I, II e III ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$)

K_S = Constante de equilíbrio de Sips ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$)

K_T = Constante de equilíbrio de Tóth ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$)

LDL = Low Density Lipoproteins

m = Massa do adsorvente (g).

M = Massa molar do corante ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)

m_{1FS4} e m_{2FS4} = Parâmetros de ajuste de Fritz-Schlunder IV (adimensional)

MEV = Microscopia Eletrônica de Varredura

m_{FS1} = Expoente de Fritz-Schlunder (Adimensional)

m_{LF} = Parâmetro de heterogeneidade de Langmuir-Freundlich ($1 \leq m_{LF} \leq 0$)
 $\text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)

m_{RP1}, m_{RP2} e m_{RP3} = Expoentes dos modelos de Radke-Prausnitz, I, II e III

m_T = Expoente do Modelo de Tóth ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)

N = Número de pontos experimentais de um gráfico de adsorção
 n_{Av} = Constante Relacionada com Mudanças nos Mecanismos de Adsorção (adimensional)
 n_F = Constante de Freundlich indicadora da intensidade de adsorção (adimensional)
PVA = Polivinilacetato
PVC=Polivinilcloro
 q_e = Quantidade de Corante Adsorvido no Equilíbrio (mg.g^{-1})
 $Q_{e,cal}$ = Valores calculados através do modelo de adsorção de Sips
 $Q_{e,exp}$ = Valores experimentais através do modelo de adsorção de Sips
 $q_{e,max}$ = Quantidade máxima de soluto adsorvido para formar uma monocamada, calculada pelo modelo de Langmuir (mg.g^{-1})
 q_t = Quantidade de Corante Adsorvido a um Dado Tempo de Contato (mg.g^{-1})
 R = Constante dos gases ($8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$)
 R_L = Parâmetro de equilíbrio de Langmuir
Sil = Sílica Gel
Sil-Glut = Silica Gel com Glutaraldeído Quimicamente Imobilizado
Sil-NH₂ = Sílica Gel Aminada
Sil-Quit = Silica Gel recoberta com Quitosana
Sil-Quit-R = Sílica Gel recoberta com Quitosana e reticulada Glutaraldeído
 t = Tempo (min)
 T = Temperatura absoluta (K)
TG = Análise Termogravimétrica
 T_g = Temperatura de Transição Vítrea
UV = Ultravioleta
 V = Volume da solução (L)
 x = Parâmetro de ajuste do modelo de Baudu (adimensional)
 y = Parâmetro de ajuste do modelo de Bauru (adimensional)

α_{FS2} e β_{FS2} = Expoentes da equação de Fritz-Schlunder II

$\alpha_{FS3} - \beta_{FS3}$ = Parâmetro $1/n$ do modelo de Fritz-Schlunder III

β_{RP1} = Expoente adimensional de Redlich-Peterson ($1 \leq \beta_{RP1} \leq 0$)

RESUMO

Matrizes orgânicas e inorgânicas têm sido utilizadas como materiais para remoção de poluentes aquáticos, dada às suas boas capacidades de adsorção e estabilidades físicas e químicas. Neste trabalho, foi sintetizado e caracterizado o material híbrido orgânico/inorgânico Sílica/Quitosana Reticulado (Sil-Quit-R) através da formação de ligações cruzadas, sendo caracterizados por TG/DTG, DSC, FTIR, DRX e MEV e avaliada as suas interações com o corante Azul de Remazol (AR). Na avaliação da cinética de interação do corante (AR) na (Sil-Quit-R), foi feita entre 25 e 55°C, nas concentrações do corante entre 23 a 800 mg.L⁻¹. Os modelos de Difusão Intrapartícula e de Avrami mostraram os melhores ajustes. Evidenciaram-se também várias etapas cinéticas de difusão em relação ao tempo de contato. As adsorções nos equilíbrios químicos foram mais bem descritas pelos modelos de três parâmetros ajustáveis de Redlich-Peterson I, Sips, Tóth, Baudu I e para o modelo de cinco parâmetros ajustáveis de Fritz-Schlunder IV. Esses resultados evidenciaram a heterogeneidade dos sítios de adsorção da Sil-Quit-R. Os valores das entalpias de adsorção ($\Delta_{ads}H$) foram maiores que zero indicando processos endotérmicos e aumentaram com o aumento da temperatura de adsorção. Os valores negativos de $\Delta_{ads}G$ indicaram a espontaneidade dos processos de adsorção. As entropias das adsorções ($\Delta_{ads}S$) foram positivas e aumentaram com o aumento da temperatura de adsorção, sendo, termodinamicamente, a força motriz dos processos de adsorção. As capacidades de adsorção máximas do material podem ser consideradas bem evidenciadas com um q_{emax} em todas as concentrações e temperaturas, principalmente quando o corante Azul de Remazol estava presente em baixas concentrações em solução.

Palavras-chave: sílica gel, quitosana, azul de remazol, cinética de adsorção, adsorção no equilíbrio e termodinâmica química.

ABSTRACT

Organic and inorganic materials have been used as adsorbent materials of aquatic pollutants due to their both good adsorption capacities and physical and chemical stabilities. In this work, the ligand 3-aminopropytrimethoxysilane was immobilized on silica gel surface, with consecutive reactions with glutaraldehyde and chitosan. All materials were characterized by TG/DTG, DSC, FTIR, DRX and MEV, where the presence of the silica-immobilized chitosan was evidenced. The adsorption kinetics of the anionic dye remazol blue (AR) on the cross linked silica/chitosan (Sil-Quit-R) was studied in the temperature range of 25 - 55 °C and initial dye concentration of 23 - 800 mg L⁻¹. The results were best fitted to both the pseudo second-order Ho and McKay and the Avrami models. The AR dye adsorption at chemical equilibrium were best described using the three-parameter Redlich-Peterson I, Sips, Tóth, Baudu I and five-parameter Fritz-Schlunder IV models. From these results, the heterogeneity of the Sil-Quit-R adsorption sites was evidenced. The adsorption enthalpies ($\Delta_{\text{ads}}H$) were all endothermic and increased with the increasing of adsorption temperature. The negative values for $\Delta_{\text{ads}}G$ have indicated that the adsorption processes are spontaneous. The adsorption entropies ($\Delta_{\text{ads}}S$) were all positive and increased with the increasing of adsorption temperature. From the thermodynamic viewpoint, the positive $\Delta_{\text{ads}}S$ values were the adsorption driving force. The adsorption capacity of Sil-Quit-R was good, mainly related to the adsorption results at low dye concentrations in solution.

Keywords: Silica gel, chitosan, remazol blue dye, adsorption kinetics, adsorption equilibrium, chemical thermodynamics.

1-INTRODUÇÃO

As condições biológicas de um efluente são avaliadas por um parâmetro operacional denominado Demanda Biológica de Oxigênio (DBO), que mede a quantidade de oxigênio dissolvido em um corpo de água, consumido pela atividade bacteriana. Se a DBO for muito alta, o oxigênio da água é rapidamente consumido, ficando redutor e tendo início a decomposição anaeróbica da matéria orgânica. Este tipo de decomposição é responsável pela produção de subprodutos poluidores que degradam a qualidade da água, tais como o metano (CH_4), amônia (NH_3) e gás sulfídrico (H_2S). Por outro lado, a recalcitrância desta mesma carga orgânica pode ser avaliada por outro parâmetro denominado Demanda Química de Oxigênio (DQO), que mede indiretamente a carga de matéria orgânica contida no efluente, isto é, seu efeito poluidor.

A água na indústria têxtil é veículo para os produtos químicos utilizados durante o processo de beneficiamento das fibras e remoção do excesso de produtos considerados contaminantes para os fios ou tecidos. O tingimento tem como objetivo colorir os substratos têxteis de forma homogênea e permanente mediante a aplicação de corantes. Essa técnica consiste de uma modificação físico-química do substrato, de forma que a luz refletida provoque a percepção de cor. Cerca de 30 a 70% dos corantes reativos se ligam quimicamente a fibra e o restante se hidrolisa no banho de tingimento [01]. As qualidades de padronagem do processo de tingimento envolvem características importantes como, elevado grau de fixação em relação à luz, lavagem e transpiração, tanto inicialmente quanto após o uso prolongado. Na tabela 01, são apresentados as etapas de processamento das fibras de algodão e o consumo de água utilizado [01].

Tabela 01: Características físico- química dos despejos no processamento do algodão [02].

Processo	Composição	DBO (mg.L⁻¹)	pH	Consumo de água (L.kg⁻¹)
Engomagem	Amidos naturais, PVA e carboximetilcelulose (CMC)	620-2.500	7-9	0,5-7,8
Desengomagem	Glicose da hidrólise do amido, PVA solúvel e CMC solúvel	200-5.200	6-8	2,5-20,8
Cozimento	Ceras, pectinas, álcoois, gomas, óleos e graxas, detergente e NaOH	100-2.900	10-13	2,5-42,6
Mercerização	NaOH	50-800	5,5-14	16,7-309,0
Alvejamento	Agentes oxidantes: hipoclorito de sódio, H ₂ O ₂	100-1.700	8,5-12	2,5-124,5
Tingimento e Estamparia	Corantes e auxiliares de tingimento	60-600	6-12	41,8-250,6
Acabamento	Amidos, resinas, surfactantes, etc.	20-500	6-8	12,5

Cerca de 10.000 tipos diferentes de corantes e pigmentos são utilizados industrialmente, gerando um consumo anual de 700.000 toneladas no mundo e 26.500 toneladas no Brasil [01]. Estima-se que 2.000 tipos de corantes estão disponíveis para a indústria têxtil e que $1,0 \times 10^6$ kg.ano⁻¹ de corantes são descartados junto aos despejos dos efluentes da indústria têxtil [02]. Essa diversidade se justifica, pois cada tipo de fibra requer corantes com características próprias e bem definidas [03]. Os corantes são caracterizados por sua habilidade de absorver a luz no visível (400-700 nm), sendo este fato a razão principal da existência das cores [04]. Os corantes são classificados de acordo com sua estrutura química (antraquinina, azo e etc.) ou de acordo com o método pelo qual ele é fixado à fibra têxtil [05-07].

1.1-Corantes Têxteis

A forma de fixação da molécula do corante a essas fibras é feita em solução aquosa e pode envolver basicamente quatro tipos de interações: iônicas, de hidrogênio, de van der Waals e covalentes. As principais classes de corantes classificados pelo modo de fixação são:

- a. **Corantes reativos:** são corantes contendo um grupo eletrofílico (reativo) capaz de formar ligação covalente com grupos hidroxila das fibras celulósicas, com grupos amino, hidroxila e tióis das fibras protéicas e também com grupos amino das poliamidas, como mostra a figura 01. Existem numerosos tipos de corantes reativos, porém os principais contêm a função azo e antraquinona como grupos cromóforos e clorotriazinila e sulfatoetilsulfonila como grupos reativos [04].

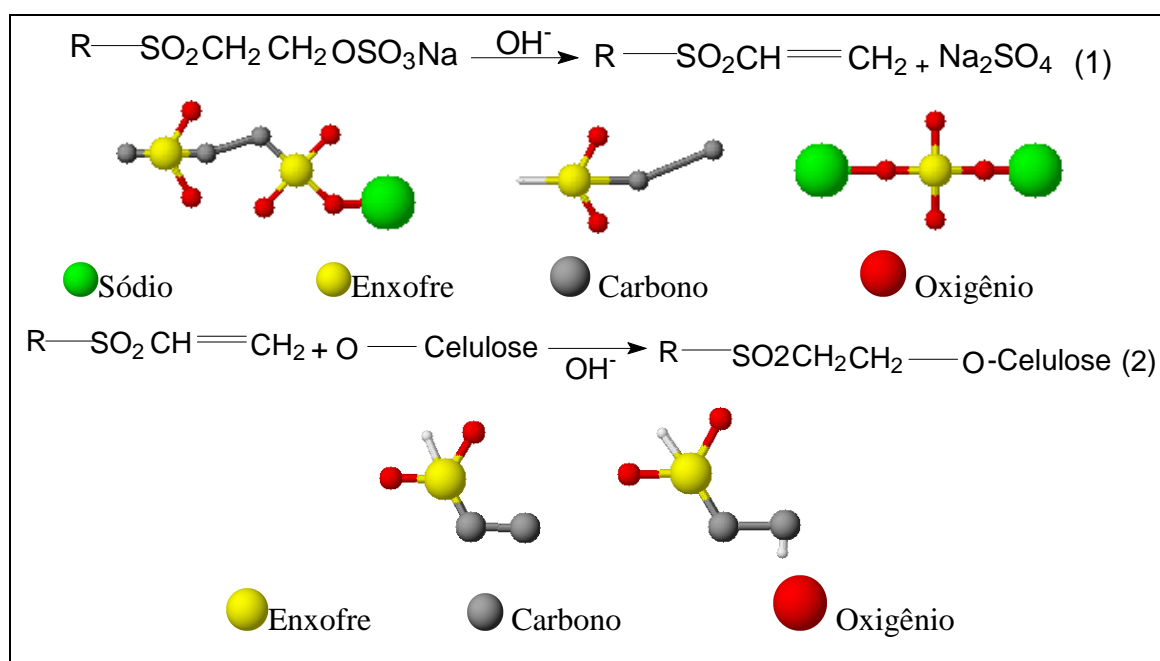


Figura 01. Exemplo do processo de tintura de algodão com corante contendo o grupo sulfatoetilsulfona como centro reativo da molécula.

- b. **Corantes diretos:** este grupo de corantes caracteriza-se como compostos solúveis em água capazes de tingir fibras de celulose (algodão, viscose, etc.) através de interações de Van der Waals. Esta classe de corantes é constituída principalmente por corantes

contendo mais de um grupo azo (diaz, triazo e etc.) ou pré-transformados em complexos metálicos, conforme a figura 02 [04].

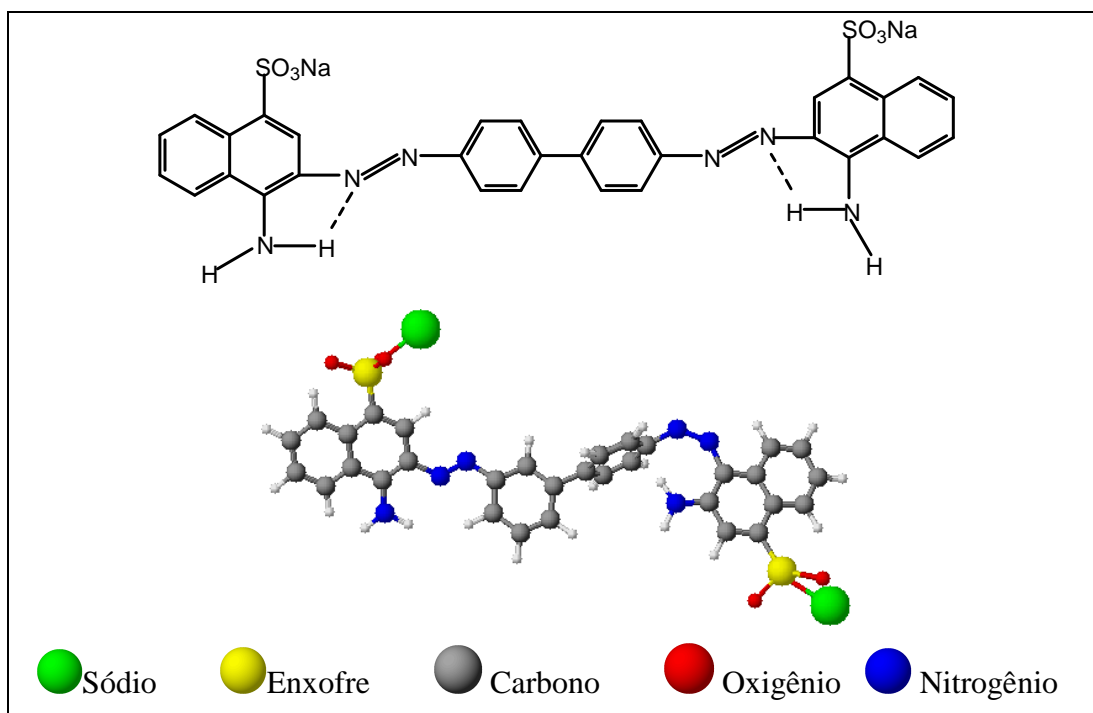


Figura 02. Estrutura molecular do corante direto (Vermelho Congo) contendo grupos diazo como grupos cromóforo.

c. **Corantes disperso:** constitui uma classe de corantes insolúveis em água aplicados em fibras de celulose e outras fibras hidrofóbicas através de suspensão (partículas entre 1 a 4 micra), na figura 03, temos um exemplo de um corante disperso [04].

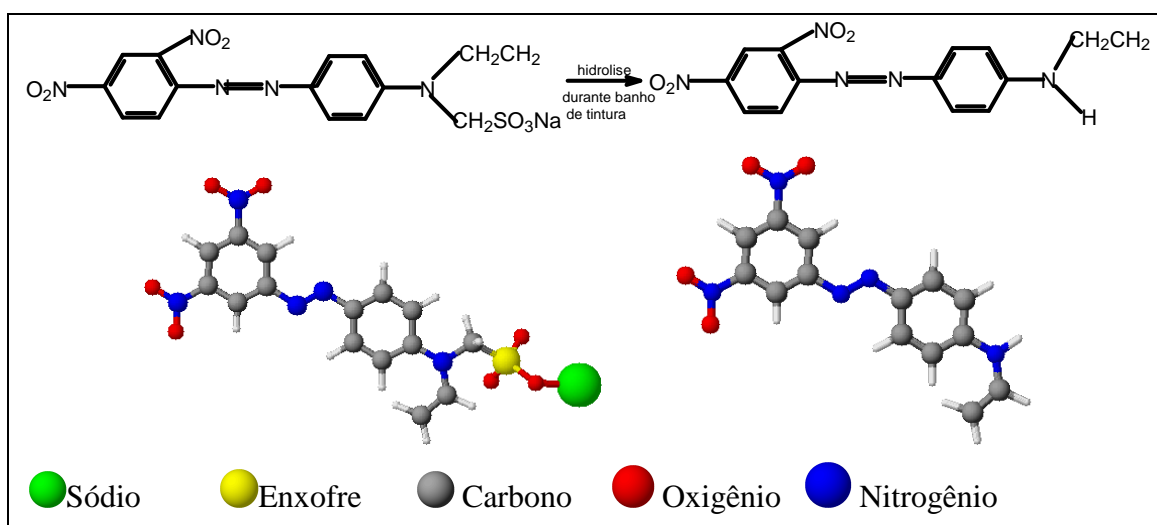


Figura 03. Reação de hidrólise de um corante (Vermelho de Lonamina) durante a tintura.

d. **Corantes metal-complexo:** estes corantes são caracterizados pela presença de um grupo hidroxila ou carboxila na posição orto em relação ao cromóforo azo, permitindo a formação de complexos com íons metálicos. Na figura 04, é mostrado um exemplo genérico de um corante pré-metalizado [04].

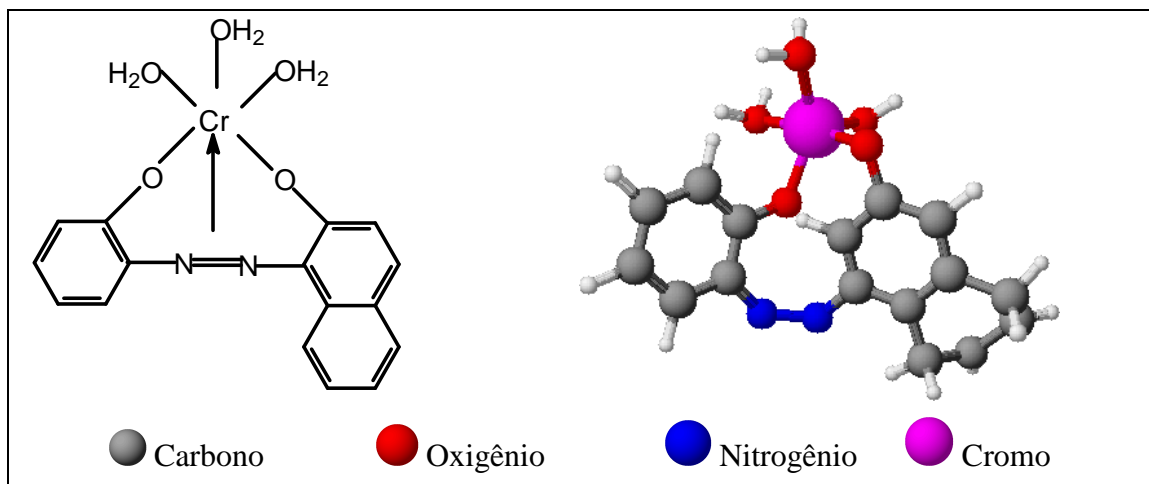


Figura 04. Estrutura molecular de corante genérico pré-metalizado cromo/corante 1:1 através do grupo amino como ligante e o centro metálico do corante.

e. **Corantes básicos:** são sensíveis ao pH, e a maioria destes corantes apresenta boa estabilidade à hidrólise. Os cátions do corante, em estado dissociado no banho de tingimento, podem migrar para sítios aniônicos da fibra e são adsorvidos na sua superfície. Na figura 05 é mostrado um exemplo genérico de um corante básico [04].

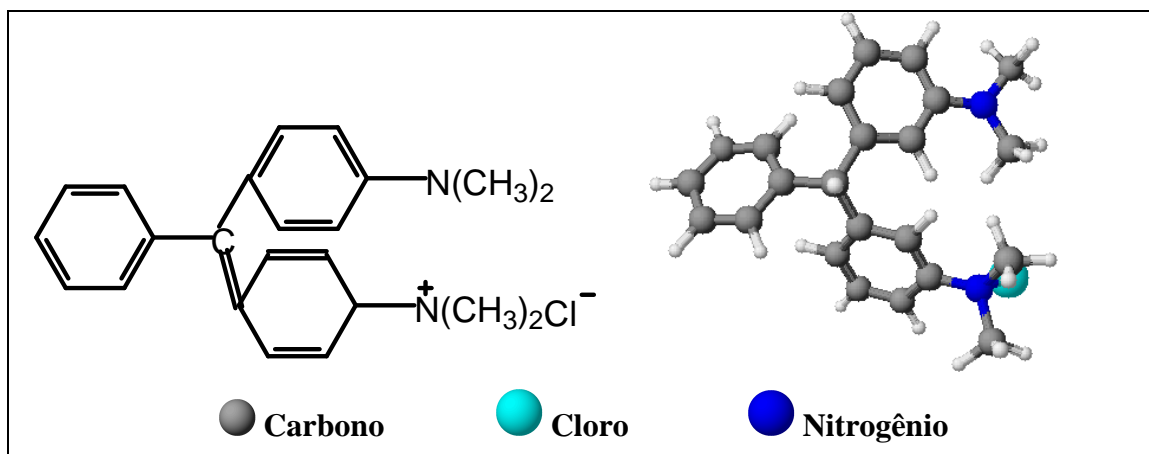


Figura 05. Estrutura molecular de um corante básico genérico.

f. **Corantes ácidos:** o termo corante ácido corresponde a um grande grupo de corantes aniônicos portadores de um a três grupos sulfônicos. Estes corantes caracterizam-se por substâncias com estrutura química baseada em compostos azo, antraquinona, triarilmetano, azina, xanteno, quetonimina, nitro e nitroso, que fornecem uma ampla faixa de coloração e grau de fixação, conforme mostra a figura 06 [04].

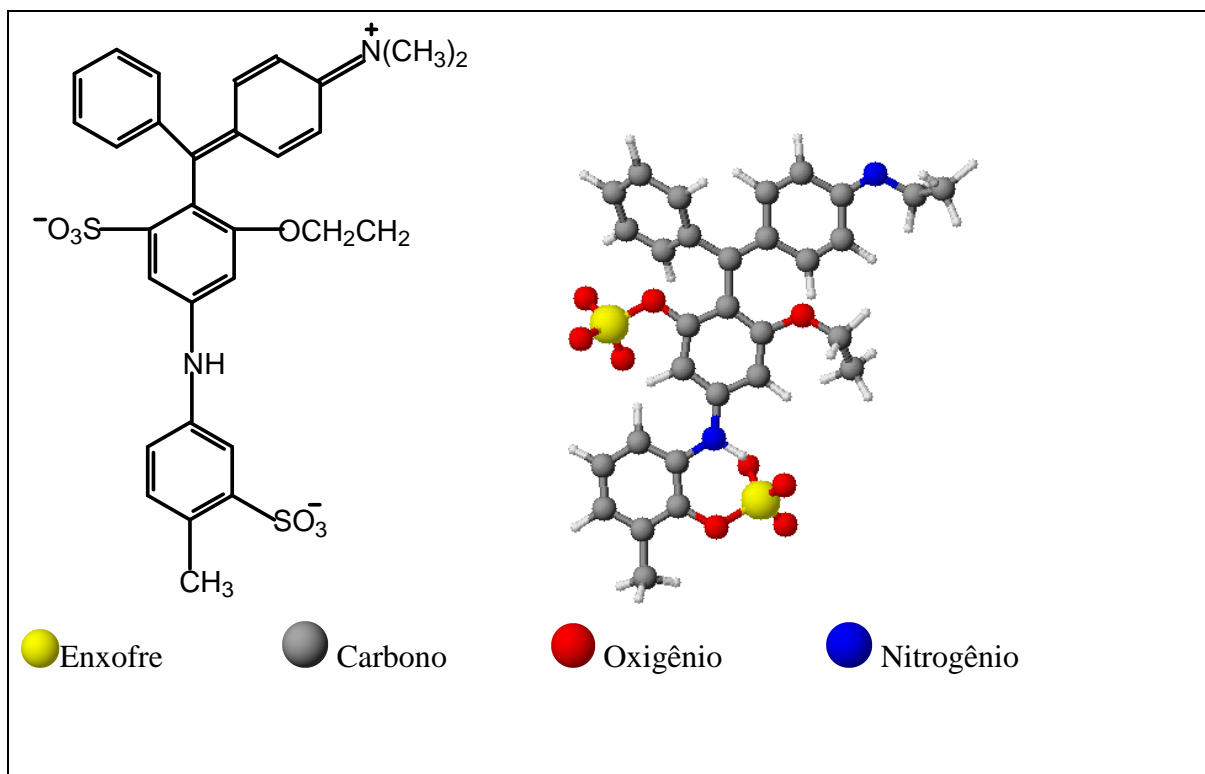


Figura 06. Estrutura molecular do corante Ácido Violeta.

O tingimento usando compostos contendo sulfatoetilsulfona, cuja adição do corante à fibra requer apenas a prévia eliminação do grupo sulfonato em meio alcalino gerando um grupo vinilsulfona. Na tabela 02, é apresentada a interação entre o tipo de fibra têxtil com o tipo de corante específico. No processo de tintura, o corante previamente neutralizado (solução contendo cloreto, acetato, hidrogenossulfato, etc.) se liga à fibra através de uma troca iônica envolvendo o par de elétrons livres dos grupos amino e carboxilato das fibras protéicas, na forma não-protonada.

Tabela 02: Relação entre as quantidades utilizadas dos corantes e as descartadas. Fixação estimada entre combinações corante/fibra e descarte no efluente [05].

Classe do Corante	Tipo de Fibra	Grau de Fixação (%)	Descarte no Efluente (%)
Ácido	Celulose	89-95	5-11
Básico	Acrílico	95-100	0-5
Direto	Celulose	70-95	5-30
Disperso	Poliéster	90-100	0-10
Metal-Complexo	Lã	90-98	2-10
Reativo	Poliamida, Lã, Seda, Celulose	50-90	10-50

Sendo solúveis no meio de aplicação (água), os corantes são aplicados a vários substratos (materiais têxteis, couro, papel, etc) e comercialmente estão nas formas de pó, micropó, grãos e em pasta [09]. Na figura 07, têm-se a representação da molécula do corante reativo Azul de Remazol-AR (C.I. Reactive Blue 89).

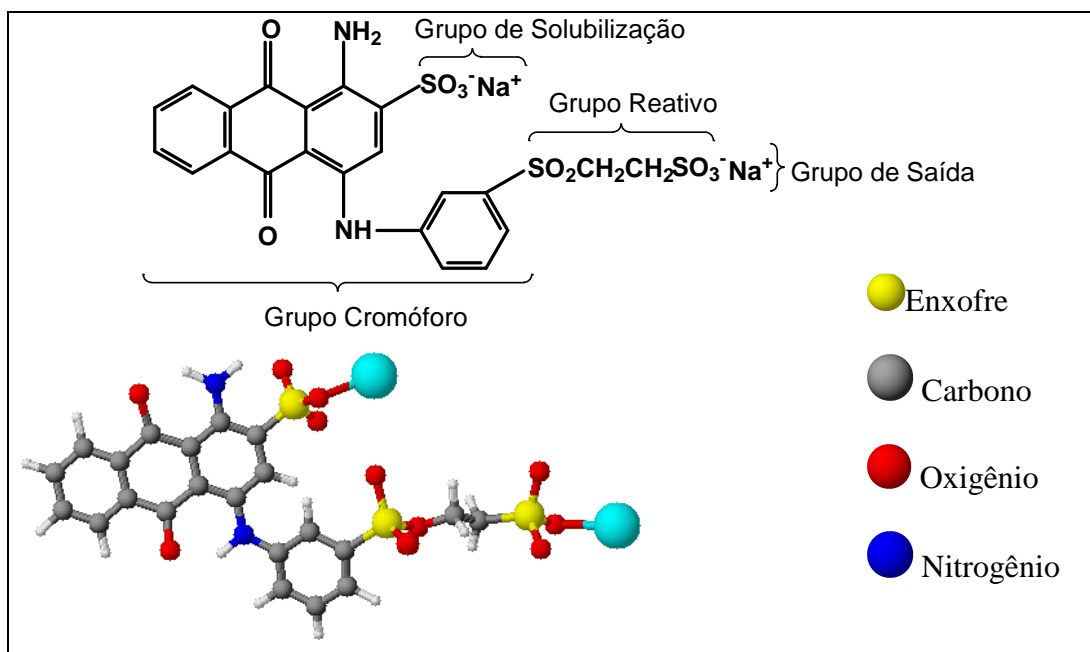
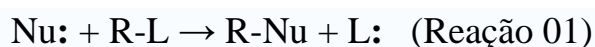


Figura 07. Estrutura da molécula que compõem o corante reativo Azul de Remazol- AR.

A molécula do corante utilizada para tingimento da fibra têxtil pode ser dividida em três partes principais: o grupo cromóforo _ responsável pelo aparecimento da cor; o grupo reativo_ intensificador da cor no substrato têxtil; e o grupo solubilizante _ responsável pela solubilização do corante em meio aquoso. Neste tipo de corante, a reação química se processa diretamente através da substituição do grupo nucleofílico pelo grupo hidroxila da celulose [10]. Se ignoramos as cargas formais, a reação geral de substituição nucleofílica consiste em:



O nucléofilo Nu, mediante seu par de elétrons (:), substitui no substrato R-L, onde R é o eletrófilo, ao grupo saliente L, o qual leva consigo um par de elétrons. O nucléofilo pode ser uma espécie neutra ou um ânion, ainda que o substrato pode ser neutro ou têm carga positiva. Um exemplo de substituição nucleofílica é a hidrólise de um brometo de alquilo, R-Br, sob condições alcalinas, onde o nucleófilo é o OH⁻ e o grupo saliente é o Br⁻.



Este grupo de corante apresenta como característica uma alta solubilidade em água e o estabelecimento de uma ligação covalente entre o corante e a fibra.

1.2-Problemas Ambientais Causados Pelo Uso de Corantes Têxteis

O excesso de corantes nos efluentes além de se um problema óptico é também um problema de saúde pública, pois quando descartados de maneira inadequada, eles interferem diretamente nos processos de fotossíntese dos ambientes aquáticos [10]. Além disso, suas estruturas químicas podem sofrer degradações originando subprodutos carcinogênicos

que afetam a saúde dos animais e das populações ribeirinhas [11]. Nas indústrias têxteis, os diversos processamentos e produtos utilizados tornam os efluentes quimicamente complexos, dificultando o tratamento. A remoção quantitativa dos corantes de efluentes é considerada difícil, pois a maioria deles é estável à luz, calor e agentes de oxidação, sendo muitos deles biologicamente não degradáveis [12].

O desenvolvimento de tecnologias adequadas para o tratamento de efluentes tem sido objeto de grande interesse nos últimos anos devido ao aumento da conscientização e ao maior rigor das leis ambientais. Processos que visam economia no consumo de água reutilizando-a, bem como a melhoria das características das fibras têxteis, proporcionam menores consumos de corantes e agentes auxiliares de fixação de cor [12]. Recentemente, um grande número de estudos tem reportado remoções de compostos orgânicos perigosos, corantes têxteis e metais pesados de efluentes por diversas técnicas [13].

As principais técnicas citadas são: borbulhamento de ar (para COV-Composto Orgânico Volátil), oxidação catalítica, processos fotocatalíticos, oxidação avançada (oxidação química direta e oxidação catalítica por ozônio) e adsorção. A adsorção vem-se mostrando como uma técnica eficiente e economicamente viável. Os principais adsorventes utilizados são o carvão ativado, sílica gel, bauxita, resinas de troca-iônica, derivados de celulose e quitosana, dentre outros. Em geral esta técnica oferece um método lento, porém efetivo para utilização de volumes em pequena escala [13].

1.3- Adsorventes Orgânicos - Quitina/Quitosana

A quitina é um biopolímero extraído de carapaças de crustáceos, algas, fungos e insetos, cuja estrutura química consiste de unidades monoméricas do tipo β -(1 \rightarrow 4)-2-acetamido-2-desoxi-D-glicopiranosose, apresentando grande similaridade estrutural com a celulose. A reação de

desacetilação alcalina da quitina em elevadas temperaturas conduz a um novo biopolímero denominado quitosana, o qual possui unidades monoméricas do tipo β -(1 \rightarrow 4)-2-amino-2-desoxi-D-glicopiranosose [14, 15]. Assim, durante a reação de desacetilação algumas ligações N-acetil da quitina são quebradas com formação de unidades que contêm um grupo do tipo amina primária. No entanto, o processo de desacetilação raramente é completo e a maioria dos produtos comerciais é composta, na verdade, de copolímeros de quitosana e quitina [16]. Na figura 08, é mostrada a representação da estrutura parcialmente desacetilada da quitosana [17].

A quitosana é de baixa toxicidade, com uma dose letal (DL_{50}) calculada para ratos de 16g/kg [18]. O processo de biodegradação da quitosana ocorre via hidrólise enzimática através de um mecanismo de despolimerização, similar à hidrólise enzimática das paredes celulares das bactérias e fungos.

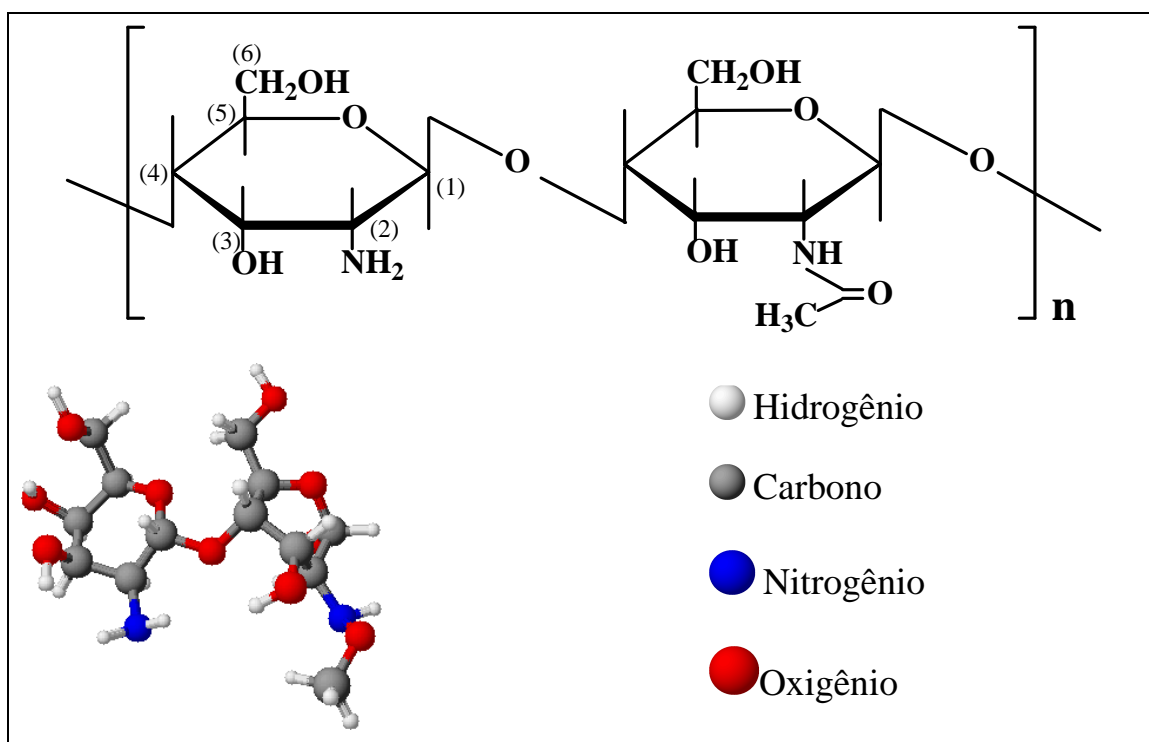


Figura 08. Estrutura parcialmente desacetilada da quitosana. A numeração dos carbonos é mostrada entre parênteses. Valores de $n = 20 - 3.000.000$ unidades.

As enzimas responsáveis pela biodegradação são a lisozima e a quitinase. A tabela 03 mostra as principais fontes de obtenção de quitina e quitosana.

Tabela 03: Principais fontes de obtenção de quitina e quitosana [16].

Animais Marinhos	Insetos	Microorganismos
Anelídeos	Besouros	Algas Marrons
Crustáceos		Algas Verdes
Celenterados		Esporos
Krill		Fungos
Moluscos		Leveduras

A quitosana tem sido empregada na remoção de uma grande variedade de substratos, como íons metálicos, espécies iônicas aromáticas, corantes sulfonados e reativos, ácidos inorgânicos e orgânicos dentre outros [19-21]. Na tabela 04, são apresentadas as principais aplicações da quitina e quitosana.

Tabela 04: Principais aplicações da quitina e quitosana

Industrial	Saúde/Nutricional
<ul style="list-style-type: none"> • Purificação de águas residuais de indústrias; • Estabilizantes de gorduras em preparações de alimentos; • Estabilizante de aromas; • Meio de troca iônica; • Aditivos de cosméticos e Shampoos; • Adsorvente na remoção de metais pesados; • Proteção bactericida de sementes; • Estabilizantes de frutas e de verduras perecíveis; • Agente imobilizante de microorganismos. 	<ul style="list-style-type: none"> • Agente absorvedor de gorduras; • Redução do colesterol LDL; • Regeneração de ferimentos; • Auxiliar no controle da pressão arterial; • Regenerador de estrutura óssea; • Redução do nível de ácido úrico; • Promoção de perda de peso; • Auxilia o colesterol HDL; • Bactericida/Antiviral; • Inibe a formação de placas dentárias; • Aumenta a absorção de cálcio; • Membranas artificiais.

Contudo, seu uso como adsorvente é severamente restrito, pois ela apresenta a tendência de se dissolver em meios fortemente ácidos. Todavia, se a quitosana sofrer reações apropriadas com compostos orgânicos que contenham dois ou mais grupos funcionais reativos, separados por uma cadeia n-alquílica, a estrutura polimérica da quitosana pode ser estabilizada por ligações reticuladas cruzadas (“crosslinking”) [23]

A reticulação da quitosana pode ser feita utilizando-se diferentes agentes reticulantes bifuncionais como, glutaraldeído, 1,1,3,3-tetrametoxipropano, etilenoglicol, glicerolpoliglicidileter, hexametilenediisocianato, epiclorigrina e o clorometiloxirano [23, 24]. O tripolifosfato também é usado como agente reticulante, pois o mesmo induz a uma reticulação iônica entre os grupos fosfatos e os grupos amina protonados da quitosana [23, 25]. A epiclorigrina tem sido muito utilizada como agente reticulante, pois ela promove reações de reticulação preferenciais com os grupos hidroxila da estrutura da quitosana, preservando os grupos amina do carbono 2, os quais são os principais grupos responsáveis pelas propriedades de adsorção da quitosana [24, 26, 27]. No entanto, apenas algumas dessas moléculas reticulantes citadas, como o glutaraldeído, podem ser efetivamente utilizadas em reações seqüenciais na superfície da quitosana, devido a sua capacidade de deixar a outra extremidade livre do seu grupo funcional (aldeído) formar outras reações [28].

1.4-Sílica Gel

O termo sílica refere-se aos compostos de dióxido de silício com formula geral SiO_2 ou $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, nas suas várias formas naturais amorfas (principalmente quartzo e cristobalita) e sintéticas. A sílica gel é bastante utilizada em vários setores da ciência, devido ao fato de ser um suporte bastante rígido, estável termicamente e disponível comercialmente com alto

grau de pureza. Na figura 09 é apresentada uma representação esquemática da estrutura da sílica gel.

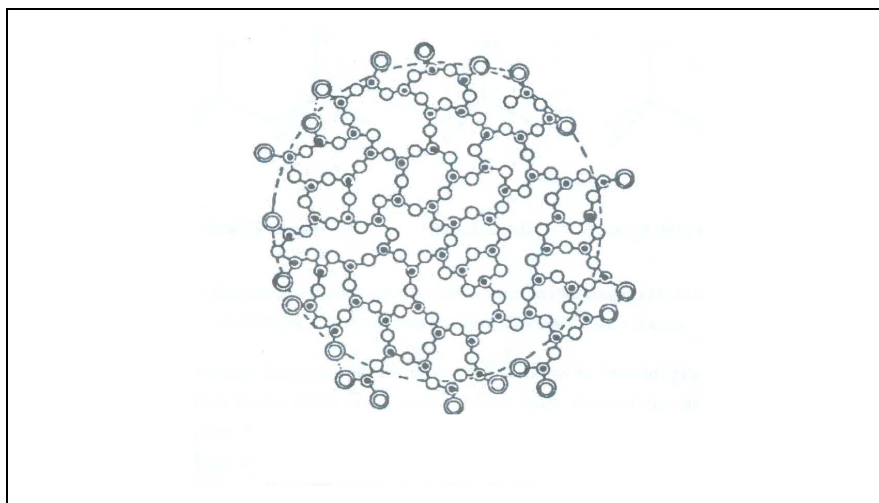


Figura 09. Estrutura esquemática da sílica gel.

A sílica gel apresenta grupos siloxanos, Si-O-Si, em seu interior e grupos silanóis, Si-OH, recobrendo toda a sua superfície. Os grupos silanóis podem ser classificados em três categorias, como mostrado na figura 10: silanóis livres (ou isolados), geminais e vicinais, sendo que estes últimos interagem entre si utilizando ligações de hidrogênio.

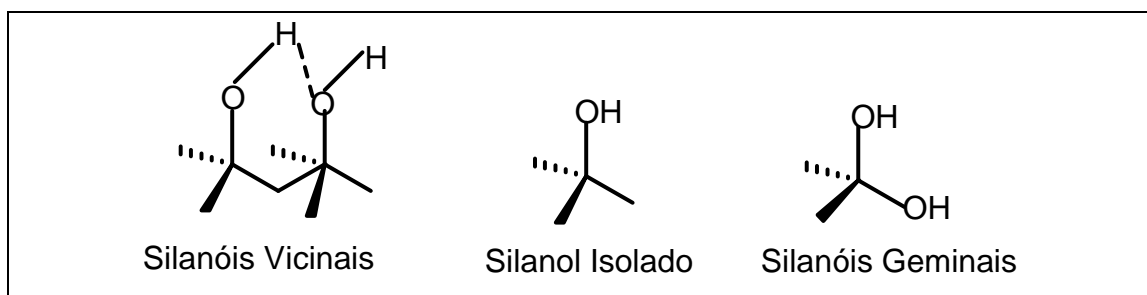


Figura 10. Estruturas dos tipos de grupos silanóis

Os silanóis apresentam um comportamento químico do tipo ácido de Brønsted e, como são os principais responsáveis pela reatividade da superfície da sílica [29, 30], é desejável que eles estejam livres de possíveis interações antes de participarem de reações químicas específicas. Nesse sentido, uma etapa importante consiste na ativação da superfície da sílica mediante aquecimento, a fim de remover as moléculas de água adsorvidas na superfície, como esquematizado na figura 11 [31].

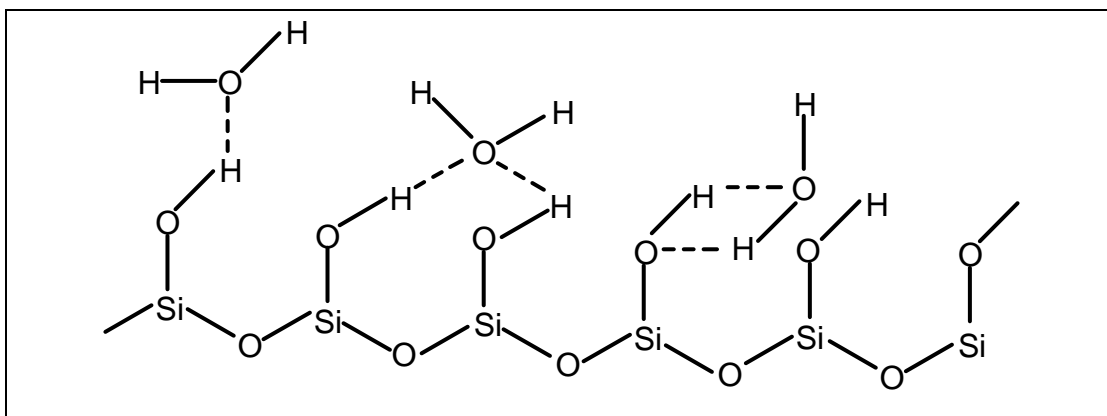


Figura 11. Modos de interação dos grupos silanóis com a água.

Cuidados devem ser tomados na ativação da sílica, pois processos de aquecimento superiores a 200 °C provocam reações de condensação dos grupos silanóis formando grupos siloxanos, como esquematizado na figura 12.

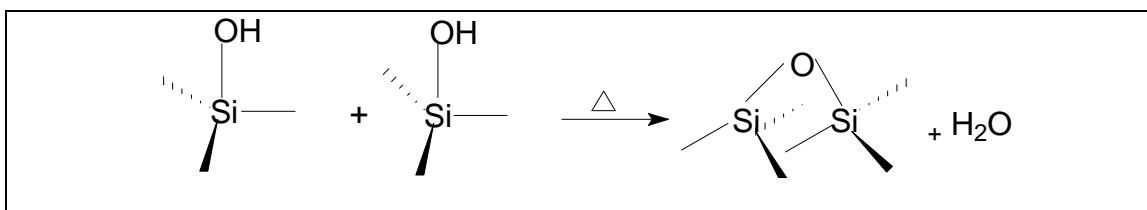


Figura 12. Desidratação da superfície da sílica com a formação de grupos siloxanos.

A superfície da sílica gel pode ser quimicamente modificada por agentes químicos orgânicos e inorgânicos [31]. Os compostos modificadores mais usuais são os n-propilalcóxissilanos, genericamente representados por $(RO)_3Si(CH_2)_3X$, onde RO representa o grupo alcóxido e X um grupo orgânico específico ($X=Cl, SH, NH_2$, etc). Essas moléculas possibilitam a introdução e imobilização de grupos orgânicos específicos, conferindo à sílica gel propriedades específicas diferenciadas da sílica original [32, 33]. Ao reagirem com a sílica gel, os alcóxissilanos podem se ligar a ela formando ligações monodentadas, bidentadas ou tridentadas, como mostrado na figura 13.

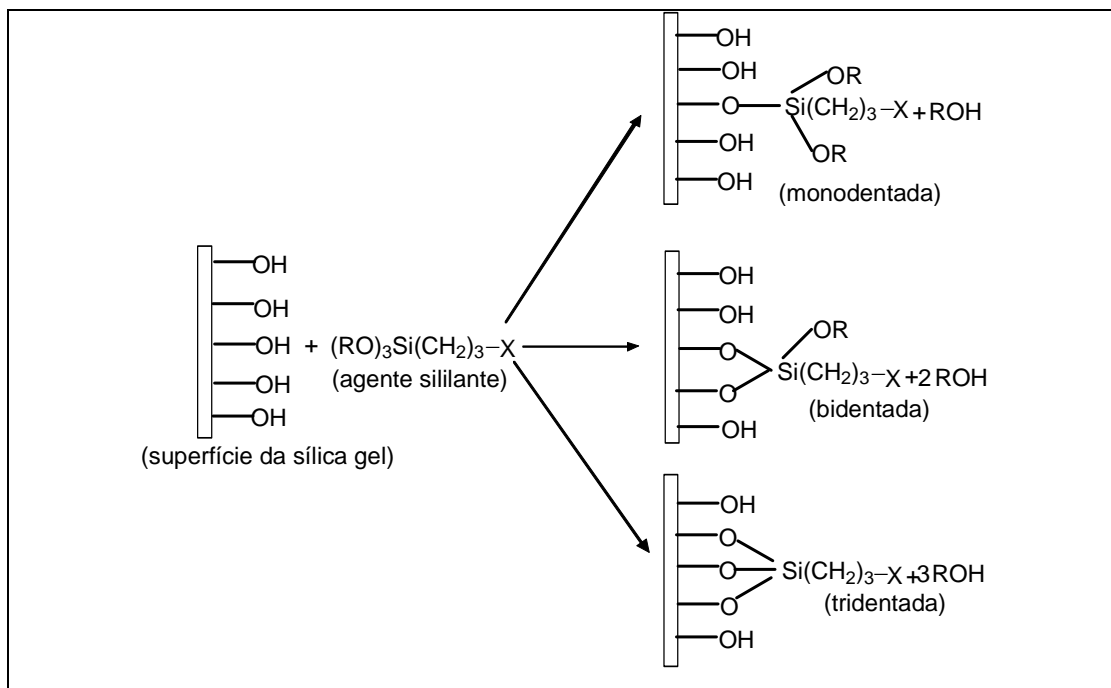


Figura 13. Esquema representativo de ancoramento de organossilanos na superfície da sílica gel.

A modificação para imobilização de grupos químicos orgânicos (organofuncionalização) pode ser feita por dois métodos específicos, como representado esquematicamente na figura 14 [32]. Na primeira rota (A), chamada heterogênea, o organossilano é ancorado a superfície, sofrendo posteriormente uma segunda reação para a imobilização de uma molécula orgânica específica (L). Na rota homogênea (B), o procedimento é inverso, isto é, primeiro ocorre à reação do silano com a molécula orgânica desejada (L), e só depois ocorre o ancoramento do silano modificado na superfície da sílica gel. Tipicamente, a primeira rota é a mais utilizada, devido principalmente às suas facilidades experimentais intrínsecas.

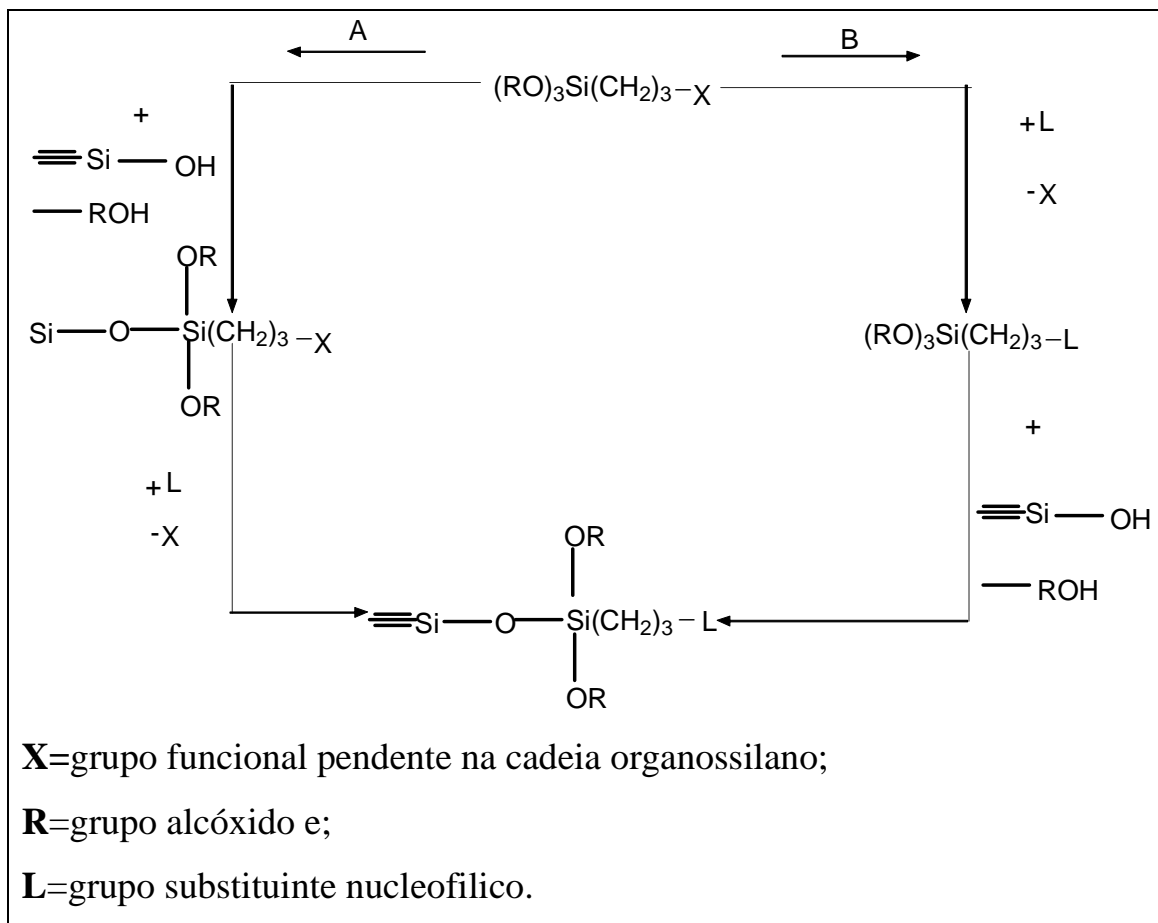


Figura 14. Rota heterogênea (A) e homogênea (B), utilizadas para imobilizar um grupo organofuncional sobre a superfície da sílica gel.

1.5-Materiais Híbridos Orgânicos/Inorgânicos

São materiais constituídos pela combinação de componentes orgânicos e inorgânicos, dando origem a materiais híbridos com características diferenciadas daqueles que lhe deram origem, mas que refletem a natureza química dos blocos formadores [34]. A fração majoritária do material híbrido é comumente denominada de matriz ou suporte e esses materiais são macroscopicamente homogêneos, pois a dispersão dos componentes ocorre em nível molecular, nanométrico e/ou submicrométrico. As propriedades desses materiais combinam as estabilidades térmicas e mecânicas dos materiais inorgânicos com as facilidades de processamento e as características químicas dos compostos orgânicos [35].

Os híbridos podem ser classificados de diversas formas, dependendo da composição relativa dos componentes constituintes e da natureza das interações ou ligações químicas envolvidas entre eles. A composição química é um importante parâmetro, uma vez que sua variação leva a formação de materiais com propriedades completamente diferentes. Conforme a natureza química da interface orgânico/inorgânico, os híbridos podem ser divididos em duas classes principais:

- i- Classe I: os componentes interagem entre si através de ligações de hidrogênio, forças de van der Waals ou ligações iônicas. Esses materiais podem ser preparados através da mistura homogênea dos precursores orgânicos e inorgânicos em um mesmo solvente. Durante o processo de policondensação da fase inorgânica, as moléculas dispersam-se de forma aleatória, ficando aprisionadas nos interstícios da matriz quando o gel é formado [36];
- ii- Classe II: a interface orgânico/inorgânico é predominantemente covalente. Esses materiais podem ser preparados por reações entre dois precursores hidrolisáveis do tipo $\text{Si}(\text{OR})_4$ e $\text{R}'\text{Si}(\text{OR})_3$. Outra maneira de preparar esses materiais é através da reação dos grupos silanóis na superfície da sílica gel com silanos bifuncionais, X_3SiR [37]. Nesses materiais, o componente orgânico imobilizado mostra-se mais resistente à lixiviação por solventes, além de ser mais estável termicamente [38].

A natureza dos compostos híbridos associadas às propriedades ópticas e a estabilidade químicas e termodinâmicas propiciam que esses materiais possam ser empregados em vários setores da ciência, como no desenvolvimento de sensores químicos [05-07], biomateriais [16-19] e revestimentos [20], em aplicações ópticas [21] e cromatográficas [39-43],

em catalise, bem como na confecção de membranas e materiais compósitos [44].

1.6-Processos de Adsorção na Interface Sólido/Solução.

No processo adsorptivo algumas espécies químicas da fase fluida (adsorbato) aderem e são ou não retidas na superfície da fase sólida (adsorvente) em dois principais níveis de interação. Um primeiro tipo, de natureza física, é dito adsorção física. Interações mais fortes, em nível energético de reações químicas, são identificadas como adsorções químicas. A liberação dos componentes adsorvidos no adsorvente recebe a denominação de dessorção [45]. O fenômeno de adsorção ocorre porque átomos da superfície apresentam números de coordenação inferiores aos dos átomos internos. O tipo de ligação que se forma pode ser energeticamente fraca ou forte. Quando o sólido é iônico e a molécula que adsorve é polarizável, a ligação formada é forte, ocorrendo adsorção química ou quimissorção. Na adsorção física podem formar-se camadas moleculares sobrepostas, enquanto que na adsorção química se forma uma única camada molecular adsorvida (monocamada) [45].

Vários fatores afetam a adsorção, tais como a estrutura molecular ou natureza do adsorvente, a solubilidade do soluto, o pH do meio e a temperatura. A estrutura molecular do adsorbato ou a natureza do adsorvente é particularmente importante no processo de adsorção, sendo que as localizações dos grupos funcionais no adsorvente afetam a razão de adsorção. Além desses fatores, o diâmetro molecular do adsorbato também é um fator importante. Compostos com diâmetros moleculares menores têm mais facilidade em difundir-se para o interior dos poros do material, aumentando conseqüentemente a adsorção [46].

Grupos polares têm alta afinidade pela água e isto geralmente diminui a adsorção a partir de soluções aquosas. Baixos valores de pH favorecem a adsorção de ácidos orgânicos enquanto que altos valores de

pH favorecem a adsorção de bases orgânicas [46]. No entanto, o valor ótimo do pH de adsorção deve ser determinado para cada caso. A temperatura também afeta a extensão da adsorção, que em geral, é um processo exotérmico, onde a quantidade de soluto adsorvido diminui com o aumento da temperatura. Baixas temperaturas são favoráveis ao aumento da adsorção, porém a velocidade e a extensão da adsorção sejam afetadas por outros fatores [46].

Na adsorção há uma diminuição da energia livre das espécies adsorvidas presentes no adsorbato sendo, portanto, um processo espontâneo, apresentando $\Delta_{\text{ads}}G < 0$. Entretanto, há uma diminuição do número de graus de liberdade do sistema, pois as moléculas do adsorbato só podem se deslocar sobre a superfície do adsorvente, com conseqüente diminuição da desordem do sistema, apresentando $\Delta_{\text{ads}}S < 0$. Assumindo-se a igualdade termodinâmica $\Delta_{\text{ads}}G = \Delta_{\text{ads}}H - T\Delta_{\text{ads}}S$, nota-se que $\Delta_{\text{ads}}H$ será negativo, mostrando que as adsorções nas interfaces sólido/solução tendem a ser processos exotérmicos [47].

1.7-Cinética de Adsorção na Interface Sólido/Solução

A dinâmica cinética de adsorção na interface sólido/solução possibilita o cálculo de parâmetros cinéticos intrínsecos, bem como pode auxiliar na avaliação de mecanismos ou etapas limitantes da adsorção. A adsorção na interface sólido/solução ocorre em três estágios distintos [48-50]:

- i- Transporte do adsorbato para a superfície externa do adsorvente;
- ii- Difusão do adsorbato para dentro dos poros do adsorvente;
- iii- Adsorção do adsorbato na superfície interna ou nos poros do adsorvente.

Em geral, a adsorção do adsorbato no interior da superfície de um adsorvente é relativamente rápida, comparada com outros dois processos. O

transporte do adsorbato até a superfície do adsorvente é facilitada pela agitação da solução [51]. A velocidade de adsorção é determinada assumindo-se que a etapa mais lenta governa o processo cinético de adsorção.

1.8- Modelos Cinéticos de Adsorção na Interface Sólido/Solução

Existem vários modelos cinéticos desenvolvidos para analisar dados de adsorção na interface sólido/solução. A força motriz desses processos de adsorção é a diferença existente entre as quantidades adsorvidas em um dado tempo de contato t e a quantidade adsorvida no equilíbrio. No processo cinético de adsorção, o termo pseudo, é utilizado para indicar que diversas reações estão acontecendo simultaneamente, no entanto o que é levado em consideração para efeitos de estudo, é o processo cinético de adsorção de maneira isolada. Nesse sentido, o modelo de pseudo primeira ordem, originalmente descrito por Lagergren, é mostrado na equação 01:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 \cdot (q_e - q_t) \quad (01)$$

onde q_t representa a quantidade adsorvida em um dado tempo t , k_1 é a constante de velocidade da reação de adsorção de pseudo primeira ordem e q_e representa a quantidade adsorvida no equilíbrio. Pela integração da equação 01, aplicando-se as condições de contorno em que $q_t = 0$ a $t = 0$ e $q_t = q_t$ a $t = t$, obtém-se a equação 02 [29, 30]:

$$q_t = q_e \cdot (1 - \exp^{-k_1 t}) \quad (02)$$

Essa equação pode ser convenientemente rearranjada para a equação de uma reta, mostrada na equação 03:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t \quad (03)$$

Dessa maneira, as constantes cinéticas q_e e k_1 são facilmente calculadas, respectivamente, utilizando-se os valores dos coeficientes lineares e angulares de gráficos de $\ln(q_e - q_t)$ versus t .

O modelo de pseudo segunda ordem, desenvolvido por Ho e McKay, pode ser expresso pela equação 04:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 \cdot (q_e - q_t)^2 \quad (04)$$

onde k_2 é a constante de velocidade de pseudo segunda ordem. Ao integrar a equação 04 nas mesmas condições de contorno do modelo cinético anterior obtém-se a equação 05:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (05)$$

As constantes cinéticas q_e e k_2 são calculadas utilizando-se, respectivamente, os valores dos coeficientes angulares e lineares da equação 05, a partir de gráficos de t/q_t versus t . A equação 05 apresenta a vantagem de não se precisar fazer uma estimativa do valor de q_e , como ocorre na equação 03, do modelo de pseudo primeira ordem. Na prática, fazer estimativas dos valores de q_e pode ser algo difícil de conseguir com boa exatidão, pois o adsorvente pode não ter atingido sua saturação, como verificado em muitos casos na literatura [29, 30].

Os modelos cinéticos de pseudo primeira e pseudo segunda ordem apresentam algumas limitações, principalmente quando ocorrem eventos com ordens cinéticas fracionárias, ou quando as constantes cinéticas se alteram em função do tempo de contato. Para tentar contornar esses problemas, o grupo de pesquisa de desenvolvimento e otimização de materiais da Universidade Federal de Sergipe desenvolveu um modelo cinético, adaptado do modelo cinético descrito inicialmente por Avrami [33, 50]. Este modelo, mostrado na equação 06, apresentou ajustes

excelentes em estudos de adsorção de Hg^{2+} sobre sílica-ditizona e em membranas de quitosana e de adsorção de corantes reativos em microesferas de quitosana [33].

$$q_t = q_e \cdot (1 - \exp^{-[k_{Av} \cdot t]^n}) \quad (06)$$

onde k_{Av} é a constante cinética de Avrami e n outra constante, associada à ordem cinética da reação de adsorção. Quando os valores de n são alterados de maneiras significativas em função do tempo de contato, assume-se que ocorrem mudanças nos mecanismos de adsorção [22]. A forma linearizada da equação de Avrami é representada pela equação 07:

$$\ln \left(\ln \left(\frac{q_e}{q_e - q_t} \right) \right) = n \ln k_{Av} + n \ln t \quad (07)$$

As constantes cinéticas n e k_{Av} são calculadas, respectivamente, a partir dos coeficientes angulares e lineares dos gráficos de $\ln(\ln(q_e/q_e - q_t))$ versus $\ln t$, em relação a uma dada temperatura constante de adsorção.

Além dos modelos citados anteriormente, existe o modelo proposto por Weber e Morris (1962), onde a fração aproximada para a mudança de equilíbrio está de acordo com a função de $(Dt/r^2)^{1/2}$ [22, 54, 55]. Neste, modelo, r é o raio da partícula adsorvente e D é a constante de difusão do soluto na partícula. A etapa limitante do processo de adsorção pode ser consequência da difusão intrapartícula muito lenta do adsorbato, sendo a etapa de adsorção sobre a superfície interna, de um modo geral, um processo rápido [50]. Neste caso, a adsorção será descrita pela equação 08 de maneira simplificada.

$$q_t = k_{dif} \cdot t^{1/2} + I \quad (08)$$

onde k_{dif} é a constante de difusão intrapartícula e I é uma constante relacionada com a resistência à difusão intrapartícula do adsorbato, como pode ser demonstrado na figura 15. Na primeira etapa, percebe-se a representação da aproximação das moléculas do adsorbato na superfície do adsorvente. Na segunda etapa, há a representação da adsorção na superfície

do adsorvente ao mesmo tempo em que ocorre a difusão para o interior do adsorvente, pelas moléculas do adsorbato. Na terceira etapa, percebe-se a reação de equilíbrio entre o adsorvente e o adsorbato, onde não ocorre mais a difusão para o interior do adsorvente.

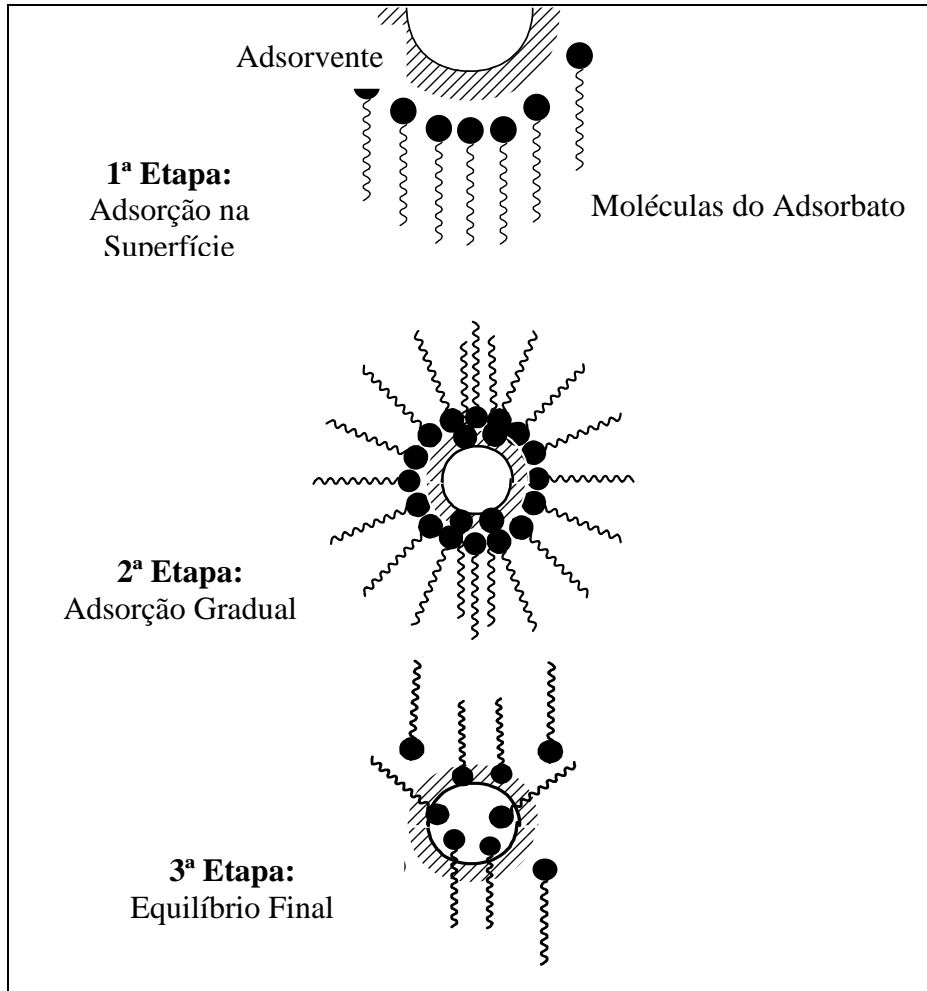


Figura 15. Exemplo das etapas de difusão intrapartícula.

Na tabela 05 apresentamos um resumo dos modelos cinéticos utilizados neste estudo com os seus parâmetros.

Tabela 05: Modelos Cinéticos Utilizados.

Modelos	Equação	Parâmetros
Modelo Cinético de Lagergren- Pseudo 1ª Ordem		
Lagergren – Pseudo 1ª Ordem	$\frac{dq_t}{dt} = k_1 \cdot (q_s - q_t) \quad (01)$	$q_b, k_1 \text{ e } q_e$
Lagergren- Condições de Contorno	$q_t = q_s \cdot (1 - \exp^{-k_1 t}) \quad (02)$	$q_t=0 \text{ a } t=0; q_t=q_t \text{ a } t=t$
Lagergren- Equação da Reta	$\ln(q_s - q_t) = \ln(q_s) - k_1 t \quad (03)$	$\ln(q_e - q_t) \text{ versus } x \text{ t}$

Modelo Cinético de Ho e McKay- Pseudo 2ª Ordem		
Ho e McKay - Pseudo 2ª Ordem	$\frac{dq_t}{dt} = k_2 \cdot (q_s - q_t)^2$ (04)	k_2
Ho e McKay - Condições de Contorno	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_s^2} + \frac{1}{q_s} t$ (05)	$q_t=0$ a $t=0$; $q_t=q_t$ a $t=t$
Modelo Cinético de Avrami		
Avrami	$q_t = q_s \cdot (1 - \exp^{-[k_{Av}t]^n})$ (06)	k_{Av}, n
Avrami- Forma Linearizada	$\ln\left(\ln\left(\frac{q_s}{q_s - q_t}\right)\right) = n \ln k_{Av} + n \ln t$ (07)	$\ln(\ln(q_s/(q_s - q_t)))$ versus $\ln t$
Modelo Cinético de Difusão Intrapartícula		
Difusão Intrapartícula	$q_t = k_{dif} \cdot t^{1/2} + I$ (08)	k_{dif}, I

1.9-Adsorção no Equilíbrio Químico.

Quando um adsorvente está em contato com um fluido, o qual possui uma determinada composição específica, o equilíbrio da adsorção acontece depois de um dado tempo de contato. Neste estado, existem vários tipos de isotermas que podem ser obtidas, sendo que a maioria das isotermas de adsorção física pode ser agrupada em cinco tipos, que foram classificadas segundo BRUNAUER (1940), freqüentemente chamada de classificação de BET [56], conforme a figura 16.

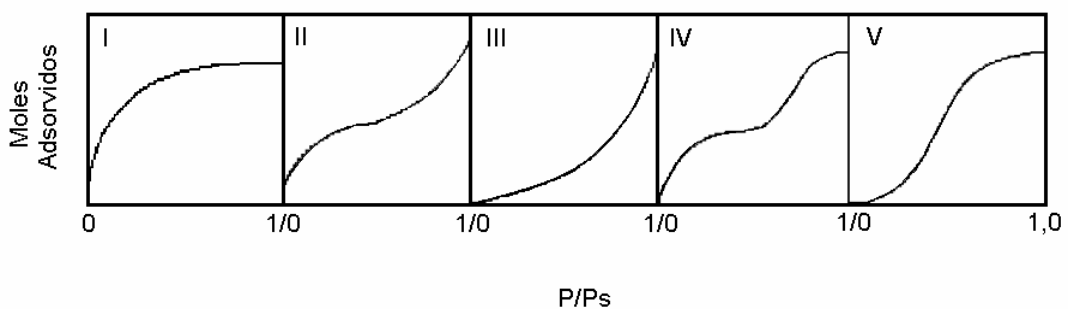


Figura 16. Isotermas de adsorção classificadas por Brunauer, onde P/Ps, é a pressão total sobre a pressão parcial do gás, onde foi realizado o estudo de equilíbrio.

As isotermas para sólidos microporosos (poros < 2nm), nos quais o tamanho dos poros não é muito maior do que o diâmetro da molécula do adsorbato, são normalmente representadas pelo tipo I. Isto acontece porque, utilizando-se estes adsorventes, há uma saturação limite correspondendo à

ocupação completa dos microporos. Ocasionalmente, se as atrações não forem muito grandes entre o adsorvente e o adsorbato existentes, a isoterma do tipo I é observada. Uma isoterma do tipo IV sugere a formação de duas camadas na superfície plana ou na parede do poro, muito maior do que o diâmetro molecular do adsorbato (poros entre 2 a 50 nm e macroporos > 50 nm). Isotermas do tipo II e III são geralmente observadas em adsorventes que apresentam tamanhos de poros acima de 50 nm. Nestes sistemas existe adsorção em multicamadas e depois condensação capilar. [45, 56, 57].

Vários modelos matemáticos vêm sendo utilizados para descreverem os comportamentos das isotermas de adsorção no equilíbrio químico. O principal modelo descrito e utilizado na literatura é o modelo de Langmuir. Este modelo baseia-se na hipótese de que as forças de interação entre as moléculas adsorvidas são desprezíveis e que cada sítio pode ser ocupado por apenas uma molécula do adsorbato. Todas as moléculas são adsorvidas sobre um número fixo e definido de sítios. Para altas concentrações de soluto, a equação prediz uma capacidade de adsorção teórica em monocamada. A equação do modelo de Langmuir pode ser representada pela equação 09 [58].

$$q_e = \frac{q_{emax} \cdot K_L \cdot C_{eq}}{1 + K_L \cdot C_{eq}} \quad (09)$$

onde q_e representa a quantidade de soluto adsorvido no equilíbrio, q_{emax} representa a quantidade máxima de soluto adsorvido para a formação de uma monocamada completa e C_{eq} , corresponde a concentração do adsorbato no equilíbrio. A linearização da equação de Langmuir é dada por:

$$\left(\frac{C_{eq}}{q_e}\right) = \left(\frac{1}{K_L q_{emax}}\right) + \left(\frac{1}{q_{emax}}\right) \quad (10)$$

A constante K_L , é a constante de Langmuir, a qual se relaciona com a constante de equilíbrio de adsorção e pode ser usada para determinar a entalpia de adsorção $\Delta_{ads}H$, usando-se a Equação de Clausius-Clapeyron, equação 11 [59]:

$$K_L = A \cdot e \left(\frac{-\Delta_{ads}H}{RT} \right) \quad (11)$$

onde $\Delta_{ads}H$, corresponde a entalpia de adsorção ($J \cdot mol^{-1}$), R é a constante dos gases ($8,314 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$), T é a temperatura em Kelvin e A é a energia de Helmholtz ($J \cdot mol^{-1}$), que num estado qualquer, relaciona-se intimamente com a "energia disponível pelo sistema para a realização de trabalho", decorrendo daí sua denominação "energia livre". A variação da entalpia de um sistema é o calor liberado ou absorvido quando uma transformação ocorre sob pressão constante. As características essenciais de uma isoterma de Langmuir podem ser expressas em termos de um fator de separação adimensional constante ou comumente chamado de parâmetro de equilíbrio, R_L , que é definido pela equação 12 [59].

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (12)$$

O modelo de Freundlich leva em consideração que as adsorções ocorrem em superfícies heterogêneas, podendo ser ou não em monocamadas. A equação de Freundlich é dada pela equação 13 [12, 59, 60]:

$$q_e = K_F \cdot C_{eq}^{1/n} \quad (13)$$

onde K_F é a constante de Freundlich que se relaciona com a capacidade de adsorção e n_F é a constante indicadora da intensidade de adsorção (número de moléculas por sítio de adsorção). A linearização da equação de Freundlich é dada por:

$$\ln q_e = \ln K_F + \left(\frac{1}{n} \right) \cdot \ln C_{eq} \quad (14)$$

Os modelos de equilíbrio químico de adsorção, mostrados a seguir, apresentam mais de dois parâmetros a serem determinados. Para isso, deve-se utilizar a metodologia não linear. Na metodologia não linear, utiliza-se mais de dois parâmetros, a fim de identificar o melhor ajuste matemático para os demais valores.

A equação de Langmuir-Freundlich é dada através da equação 15:

$$q_e = \frac{q_{emax}(K_{LF}.C_{eq})^{m_{LF}}}{1+(K_{LF}.C_{eq})^{m_{LF}}} \quad (15)$$

onde q_{emax} é a capacidade máxima de adsorção segundo esse modelo, K_{LF} é a constante de interação de Langmuir-Freundlich para um sólido heterogêneo e m_{LF} é o parâmetro de heterogeneidade, situado entre 0 e 1.

O modelo empírico de Redlich-Peterson também combina elementos dos modelos de Langmuir e de Freundlich, podendo ser descrito conforme a equação 16:

$$q_e = \frac{A_{RP1}.C_{eq}}{1+B_{RP1}.C_{eq}^\beta} \quad (16)$$

onde, A_{RP1} é a constante isotérmica de Redlich-Peterson, B_{RP1} é uma constante de ajuste e β é um expoente dimensional, que pode apresentar valores entre 0 e 1. Em altas concentrações de adsorbato na fase líquida, a isoterma de Redlich-Peterson, reduz-se a equação de Freundlich, mostrada na equação 17:

$$q_e = \frac{A_{RP2}}{B_{RP2}} C_{eq}^{1-\beta} \quad (17)$$

onde A_{RP2}/B_{RP2} e $(1-\beta)$ correspondem, respectivamente, os parâmetros K_F e $1/n$ da equação de Freundlich. Para $\beta=1$, a equação 15 reduz-se a equação 10, do modelo de Langmuir, com $b=B_{RP}$ e $A_{RP}=b.q_{ema}$, Para $\beta=0$, a equação

15 reduz-se a equação da Lei de Henry, com $A_{RP2}/(1+B_{RP})$ sendo a constante de Henry [59-62].

Sips propôs uma equação similar à equação de Langmuir-Freundlich, segundo a equação 18:

$$q_e = \frac{q_{emax} K_S (C_{eq})^{1/m_S}}{1 + K_S (C_{eq})^{1/m_S}} \quad (18)$$

onde q_{emax} é a capacidade máxima de adsorção de Sips, K_S é a constante de equilíbrio de Sips, relacionada com a energia de adsorção e $1/m_S$ é o parâmetro exponencial de Sips e está relacionado a intensidade de adsorção.

O modelo de Fritz-Schlunder I é dado pela equação 19:

$$q_e = \frac{q_{emax} K_{FS1} C_{eq}}{1 + q_{emax} C_{eq}^{m_{FS1}}} \quad (19)$$

onde q_e é a amostra de soluto adsorvida no equilíbrio, C_{eq} é a concentração do adsorbato no equilíbrio, q_{emax} é a capacidade máxima de adsorção de Fritz-Schlunder, K_{FS} é a constante de equilíbrio de Fritz-Schlunder e m_{FS} é o modelo exponencial de Fritz-Schlunder.

O modelo de Radke-Prausnitz possui três equações distintas, sendo representadas nas equações (20) a (22):

$$q_e = \frac{q_{emax} K_{RP1} C_{eq}}{(1 + K_{RP1} C_{eq})^{m_{RP1}}} \quad (20)$$

$$q_e = \frac{q_{emax} K_{RP2} C_{eq}}{1 + K_{RP2} C_{eq}^{m_{RP2}}} \quad (21)$$

$$q_e = \frac{q_{emax} K_{RP3} C_{eq}^{m_{RP3}}}{1 + K_{RP3} C_{eq}^{m_{RP3}-1}} \quad (22)$$

onde q_{emax} são as capacidades máximas de adsorção de Radke-Prausnitz (mg.g^{-1}), K_{RP1} , K_{RP2} e K_{RP3} , são as constante de equilíbrio de Radke-Prausnitz e m_{RP1} , m_{RP2} e, m_{RP3} , são os expoentes de Radke-Prausnitz.

O modelo de Tóth tenta reduzir o erro existente entre os dados dos valores experimentais e os valores calculados, para a adsorção em equilíbrio do modelo de Langmuir. Esse modelo aplica-se a adsorções em multicamadas ou similares às isothermas de BET, e possuindo uma validade restrita. O modelo de isoterma de Tóth é dado pela equação 23:

$$q_e = \frac{q_{emax} C_{eq}}{(1/K_t + C_{eq}^{m_T})^{1/m_T}} \quad (23)$$

Onde q_e é a amostra de soluto adsorvida no equilíbrio (mg.g^{-1}), C_{eq} é a concentração do adsorbato no equilíbrio (mg.L^{-1}), q_{emax} é a capacidade máxima de adsorção de Tóth (mg.g^{-1}), K_T é a constante de equilíbrio de Tóth e m_T é o modelo exponencial de Tóth. Outra equação, de quatro parâmetros do tipo Langmuir-Freundlich, foi desenvolvida empiricamente por Fritz e Schlunder. Ela é expressa através da equação 24:

$$q_e = \frac{A_{FS2} C_{eq}^\alpha}{1 + B_{FS2} \cdot C_{eq}^\beta} \quad \text{com } \alpha \text{ e } \beta \leq 1 \quad (24)$$

Onde q_e é a amostra de soluto adsorvida no equilíbrio (mg.g^{-1}), C_{eq} é a concentração do adsorbato no equilíbrio (mg.L^{-1}), A_{FS2} e B_{FS2} são os parâmetros de Fritz-Schlunder e α e β são os expoentes da equação de

Fritz-Schlunder. Em altas concentrações de adsorbato na fase líquida, a equação 24 de Fritz-Schlunder reduz-se à equação de Freundlich, conforme a equação 25:

$$q_e = \frac{A_{FS3}}{B_{FS3}} C_{eq}^{\alpha-\beta} \quad (25)$$

onde A_{FS3}/B_{FS3} e $(\alpha - \beta)$, são, respectivamente, os parâmetros K_F e $1/n$ do modelo de Freundlich. Para $\alpha=\beta=1$, a equação 23, reduz-se a equação 10 de Langmuir, com $K_L=B_{FS}$ sendo a constante de adsorção de Langmuir relacionado à energia de adsorção e $A=K_L q_{e\max}$, onde $q_{e\max}$ significa a capacidade de adsorção em monocamadas do adsorvente.

Em outra equação, Baudu observou que calculando os coeficientes de Langmuir, K_L e $q_{e\max L}$, os valores negativos das constantes de Baudu não tem sentido físico e indicam apenas que estes modelos não se ajustam para explicar o processo de adsorção, ou seja, não seguem as hipóteses formuladas no modelo. Suas variações podem ser escritas fazendo-se $b=K_L$, nas equações 26 e 27:

$$b = b_0 \cdot C_{eq}^x \quad (26)$$

$$q_{e\max} = q_{e\max} b_0 \cdot C_{eq}^y \quad (27)$$

O estudo gráfico de $\ln b_0 = f(\ln C_{eq})$ e $\ln q_{e\max L} = F(\ln C_{eq})$ dá acesso aos valores de b_0 , $q_{e\max}$, x , e Y . Baudu ainda transformou a equação de Langmuir para a seguinte expressão 28:

$$q_e = \frac{q_{e\max} b_0 C_{eq}^{(1+x+y)}}{1 + b_0 C_{eq}^{(1+x)}} \quad (28)$$

onde q_e é a amostra de soluto adsorvida no equilíbrio (mg.g^{-1}), C_{eq} é a concentração do adsorbato no equilíbrio (mg.L^{-1}), $q_{e\text{max}}$ é a capacidade máxima de adsorção de Baudu (mg.g^{-1}), b_0 é a constante de equilíbrio de Baudu e x e y são os parâmetros de Baudu. Na cobertura de superfícies com menores áreas, a equação 26, converte-se na equação de Freundlich, conforme a equação 29:

$$q_e = \frac{q_{e\text{max}} b_0 C_{eq}^{(1+x+y)}}{1 + b_0} \quad (29)$$

Fritz e Schlunder propuseram uma expressão empírica com cinco parâmetros que pode ser aplicada para uma ampla faixa de dados de equilíbrio, conforme a equação 30:

$$q_e = \frac{q_{e\text{max}} K_1 C_{eq}^{m_1}}{1 + K_2 C_{eq}^{m_2}} \quad (30)$$

onde $q_{e\text{max}}$ é a capacidade máxima de adsorção de Fritz-Schlunder e os termos K_1 , K_2 , m_1 e m_2 são os expoentes de ajuste de Fritz-Schlunder.

Para todos os valores encontrados de q_e (mg.g^{-1}), foram calculados os seus valores através do Δq_e , que é a diferença entre os valores de $q_{e\text{Cal}}$ e $q_{e\text{Exp}}$. Na tabela 06, estão listados os modelos de adsorção no equilíbrio utilizados neste estudo e os seus respectivos parâmetros.

Tabela 06: Modelos de Adsorção no Equilíbrio.

Modelos de Adsorção no Equilíbrio (até dois parâmetros)			
Modelos	Equação	Valor E_q	Parâmetros
Langmuir	$q_e = \frac{q_{e\text{max}} \cdot K_L \cdot C_{eq}}{1 + K_L \cdot C_{eq}} \quad (09)$	C_{eq}, q_e	$q_{e\text{max}}, K_L$
Langmuir-Equação da Reta	$\left(\frac{C_{eq}}{q_e}\right) = \left(\frac{1}{K_L q_{e\text{max}}}\right) + \left(\frac{1}{q_{e\text{max}}}\right) \quad (10)$	C_{eq}, q_e	-
Clausius-Clapeyron	$K_L = A \cdot e^{\left(\frac{-\Delta_{ads}H}{RT}\right)} \quad (11)$	$\Delta_{ads}H, R, A, T$	K_L
Fator de separação Adimensional	$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (12)$	C_0	R_L

Freundlich	$q_s = K_F \cdot C_{sq}^{1/n}$ (13)	C_{eq}, q_e	$1/n, k_F$
Freundlich-Equação da Reta	$\ln q_s = \ln K_F + \left(\frac{1}{n}\right) \cdot \ln C_{sq}$ (14)	-	-

Modelos de Adsorção no Equilíbrio (até três parâmetros)

Freundlich-Langmuir	$q_s = \frac{q_{smax}(K_{LF} \cdot C_{sq})^{m_{LF}}}{1 + (K_{LF} \cdot C_{sq})^{m_{LF}}}$ (15)	C_{eq}, q_e	q_{smax}, K_{LF}, m_{LF}
Redlich-Peterson	$q_s = \frac{A_{RP1} \cdot C_{sq}}{1 + B_{RP1} \cdot C_{sq}^\beta}$ (16)	C_{eq}, q_e	A_{RP1}, B_{RP1}, β
Redlich-Peterson/ Altas concentrações	$q_s = \frac{A_{RP2}}{B_{RP2}} C_{sq}^{1-\beta}$ (17)	C_{eq}, q_e	A_{RP2}, B_{RP2}, β
Sips	$q_s = \frac{q_{smax} K_S (C_{sq})^{1/m_S}}{1 + K_S (C_{sq})^{1/m_S}}$ (18)	C_{eq}, q_e	$q_{smax}, K_S, 1/m_S$
Fritz-Schlunder I	$q_s = \frac{q_{smax} K_{FS1} C_{sq}}{1 + q_{smax} C_{sq}^{m_{FS1}}}$ (19)	C_{eq}, q_e	$q_{smax}, K_{FS1}, m_{FS1}$
Radke-Prausnitz I	$q_s = \frac{q_{smax} K_{RP1} C_{sq}}{(1 + K_{RP1} C_{sq})^{m_{RP1}}}$ (20)	C_{eq}, q_e	$q_{smax}, K_{RP1}, m_{RP1}$
Radke-Prausnitz II	$q_s = \frac{q_{smax} K_{RP2} C_{sq}}{1 + K_{RP2} C_{sq}^{m_{RP2}}}$ (21)	C_{eq}, q_e	$q_{smax}, K_{RP2}, m_{RP2}$
Radke-Prausnitz III	$q_s = \frac{q_{smax} K_{RP3} C_{sq}^{m_{RP3}}}{1 + K_{RP3} C_{sq}^{m_{RP3}-1}}$ (22)	C_{eq}, q_e	$q_{smax}, K_{RP3}, m_{RP3}$

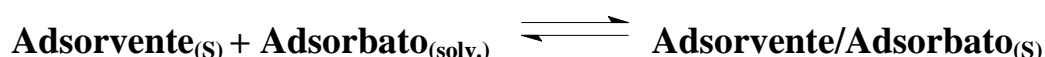
Modelos de Adsorção no Equilíbrio (até quatro parâmetros)

Tóth	$q_s = \frac{q_{smax} C_{sq}}{(1/K_c + C_{sq}^{m_T})^{1/m_T}}$ (23)	C_{eq}, q_e	$q_{smax}, 1/K_T, m_T, 1/m_T$
Fritz-Schlunder II	$q_s = \frac{A_{FS2} C_{sq}^\alpha}{1 + B_{FS2} \cdot C_{sq}^\beta}$ com $\alpha \neq \beta \leq 1$ (24)	C_{eq}, q_e	$A_{FS2}, B_{FS2}, \alpha, \beta$
Fritz-Schlunder III	$q_s = \frac{A_{FS3}}{B_{FS3}} C_{sq}^{\alpha-\beta}$ (25)	C_{eq}, q_e	$A_{FS3}, B_{FS3}, \alpha, \beta$
Baudu I	$b = b_0 \cdot C_{sq}^x$ (26)	C_{eq}	b, b_0, x
Baudu II	$q_{smax} = q_{smax} b_0 \cdot C_{sq}^y$ (27)	C_{eq}	$q_{smax} b_0, q_{smax}, y$
Baudu III	$q_s = \frac{q_{smax} b_0 C_{sq}^{(1+x+y)}}{1 + b_0 C_{sq}^{(1+x)}}$ (28)	C_{eq}, q_e	$q_{smax} b_0, b_0, x, y,$
Baudu IV	$q_s = \frac{q_{smax} b_0 C_{sq}^{(1+x+y)}}{1 + b_0}$ (29)	C_{eq}, q_e	$q_{smax} b_0, b_0, x, y,$

Modelos de Adsorção no Equilíbrio (até cinco parâmetros)			
Fritz-Schlunder IV	$q_e = \frac{q_{e\max} K_1 C_{eq}^{m_1}}{1 + K_2 C_{eq}^{m_2}} \quad (30)$	C_{eq} q_e	$q_{e\max}, K_1, m_1,$ m_2

1.10-Termodinâmica de Adsorção

Uma reação de adsorção na interface sólido/solução pode ser genericamente representada de acordo com o equilíbrio mostrado a seguir:



A constante de equilíbrio aparente (K') pode ser expressa da seguinte maneira:

$$K' = \frac{\theta}{(1-\theta).C_{eq}} \quad (31)$$

Onde θ representa a fração de sítios de adsorção do adsorvente, efetivamente utilizados nas reações de adsorção, $(1-\theta)$ é a fração não utilizada e C_{eq} é a concentração do adsorbato na solução, em mol.L^{-1} . Os valores numéricos de θ podem ser encontrados pela expressão:

$$\theta = q_e/q_{e\max} \quad (32)$$

No entanto, essa expressão somente pode calcular os valores das constantes de equilíbrio, com boa precisão, para os primeiros sítios de adsorção ocupados. Em outras palavras, somente quando existe uma diferença considerável entre os valores numéricos de θ e $(1-\theta)$. Assim, a constante de equilíbrio (K_{eq}) pode ser encontrada pela expressão [63]:

$$K' = \frac{K_{eq}}{1000.M} \quad (33)$$

onde, M é a massa molar do corante (g.mol^{-1}) e o fator 1000 faz a correção da unidade da massa do adsorvente, de mg para g.

Os parâmetros termodinâmicos, nomeados neste trabalho de entalpia de adsorção ($\Delta_{ads}H$), energia Livre de Gibbs de adsorção ($\Delta_{ads}G$) e entropia de adsorção ($\Delta_{ads}S$), podem ser obtidos utilizando-se as equações 34 a 36, respectivamente:

$$\frac{\partial(\ln K)}{\partial\left(\frac{1}{T}\right)} = -\frac{\Delta_{ads}H}{R} \quad (34)$$

$$\Delta_{ads}G = -RT\ln K_{eq} \quad (35)$$

$$\Delta_{ads}G = \Delta_{ads}H - T\Delta_{ads}S \quad (36)$$

onde T é a temperatura da solução (K) e R é a constante dos gases (8,314 J.K⁻¹mol⁻¹).

As entalpias de adsorção ($\Delta_{ads}H$) entre o adsorbato e o adsorvente são tipicamente encontradas pelos coeficientes angulares do gráfico de van't Hoff, $\ln K$ versus $1/T$. Quando se obtém uma reta nos gráficos de van't Hoff, a entalpia de adsorção não varia na faixa de temperatura estudada. Porém, em muitos casos, notam-se curvaturas nos gráficos de van't Hoff, indicando dependência entre a entalpia e a temperatura de adsorção. Nesses casos, uma boa saída é tentar fazer ajustes das curvaturas utilizando-se uma equação polinomial do tipo $\ln K = A + B(1/T) + C(1/T)^2$, onde A, B e C são os coeficientes da regressão. Se o ajuste for satisfatório, a derivada dessa função será numericamente igual a $-(\Delta_{ads}H/R)$, como mencionado na eq. 34. Assim, a expressão final será dada por:

$$\frac{\partial \ln K}{\partial\left(\frac{1}{T}\right)} = B + 2.C\left(\frac{1}{T}\right) = -\left(\frac{\Delta_{ads}H}{R}\right) \quad (37)$$

Desta forma, estabelece-se uma relação entre as entalpias e a temperatura de adsorção. Na tabela 07, estão listados os modelos para obtenção da termodinâmica de adsorção no equilíbrio utilizados neste estudo.

Tabela 07: Equações para a Termodinâmica de Adsorção.

Modelos	Equação
Constante de Equilíbrio aparente	$K' = \frac{\theta}{(1-\theta) \cdot C_{eq}} \quad (31)$
Valor numérico de θ	$\theta = q_e/q_{emax} \quad (32)$
Constante de Equilíbrio para θ	$k' = \frac{K_{eq}}{1000 \cdot M} \quad (33)$
Equação de van't Hoff	$\frac{\partial(\ln K)}{\partial\left(\frac{1}{T}\right)} = \frac{\Delta_{ads}H}{R} \quad (34)$
Energia Livre de Gibbs	$\Delta_{ads}G = -RT \ln K_{eq} \quad (35)$
Energia Livre de Gibbs	$\Delta_{ads}G = \Delta_{ads}H - T\Delta_{ads}S \quad (36)$
Equação de van't Hoff em função do aumento da temperatura	$\frac{\partial \ln K}{\partial\left(\frac{1}{T}\right)} = B + 2 \cdot C \left(\frac{1}{T}\right) = -\left(\frac{\Delta_{ads}H}{R}\right) \quad (37)$

2-OBJETIVOS

2.1-Objetivo Geral

Sintetizar e caracterizar o material híbrido sílica/quitosana e utilizá-lo em estudos de adsorção de corante aniônico.

2.2- Objetivos Específicos

- Sintetizar o híbrido sílica/quitosana utilizando-se reações seqüenciadas via formação de bases de Schiff;
- Caracterizar os materiais obtidos por técnicas apropriadas de TG/DTG, DSC, infravermelho, difração de raios-X e microscopia eletrônica de varredura;
- Avaliar as interações do corante Azul de Remazol- AR (C.I. Reactive Blue 89) com o híbrido sílica/quitosana, em relação à temperatura, ao tempo de contato e à concentração inicial do corante, em solução tamponada;
- Realizar modelagens matemáticas apropriadas para calcular e avaliar parâmetros cinéticos, de equilíbrio e termodinâmicos nas interfaces híbrido/corante.

3-PARTE EXPERIMENTAL

3.1- Solventes e Reagentes

Utilizou-se água bidestilada para preparar as soluções. Etanol (Quimex-PA), éter Etílico (Vetec-PA), xileno (Synth-PA), o ligante 3-aminopropiltrimetoxissilano (3-APTS), pureza de 98% (Merck), glutaraldeído (solução 25% m/v em solução aquosa, da Sigma), acetato de sódio (Vetec), brometo de potássio (Merk) e ácido acético concentrado (Vetec), foram todos de grau analítico e utilizados sem purificação prévia. Utilizou-se sílica gel 60 (Merck) para cromatografia de coluna, com diâmetro de partículas entre 70-230 mesh. O corante Azul de Remazol (C. I. Reactive Blue 89), com pureza de 50%, da DyStar Dyes, foi cedido pela empresa Santista Têxtil (Nossa Senhora do Socorro/SE).

A quitosana, na forma de pó, foi obtida de carapaças frescas de camarão (*Pandalus borealis*) e cedida gentilmente pela indústria Primex Ingredientes A/S, da Noruega. O grau de desacetilação de 75% e massa molar do polímero de $5,0 \times 10^5 \text{ g.mol}^{-1}$ foram determinados em estudos anteriores por titulação potenciométrica e RMN de ^1H e de ^{13}C [61]. A quitosana foi armazenada em frasco escuro e fechado durante todo o tempo do estudo.

3.2-Preparo das Soluções Utilizadas

3.2.1- Preparo da Solução Tamponada pH 4,0

Pesaram-se aproximadamente 0,816g de acetato de sódio e transferiu-se para um balão de 1,0 L, sendo o mesmo preenchido até o menisco com água bidestilada. Em seguida, esta solução foi transferida para um béquer de 1,0 L, acoplado a um eletrodo de vidro de pH-metro e sob agitação magnética. Lentamente foram adicionadas algumas gotas de

ácido acético P.A, até obter o valor de pH da solução igual a 4,0. Esta solução foi guardada em frascos de polietileno de 1,0 L sob refrigeração.

3.2.2-Preparo da Solução Estoque de Corante Azul de Remazol- AR

Preparou-se solução estoque do corante no tampão de HAc/NaAc, de concentração de 800 mg L⁻¹. A partir dessa solução, prepararam-se outras soluções de concentrações de 23, 100, 200, 400 e 600 mg.L⁻¹ [62].

3.2.3-Ativação da Sílica Gel (SiO₂)

Colocaram-se 50g de sílica gel em uma estufa a 150 °C durante 8 h. Após resfriamento em dessecador a vácuo, a sílica gel ativada foi guardada em um béquer selado com filme de PVC transparente e mantida em um dessecador. Nos testes de caracterização, a sílica pura ativada será simbolizada pela sigla Sil.

3.2.4-Modificação da Sílica Gel com 3-APTS

Em um balão de 03 bocas de 500 ml, acoplado a um condensador de refluxo, colocaram-se 150 mL de xileno. Após atingir a temperatura de 60 °C adicionou-se a sílica gel ativada e 30 mL do ligante 3-APTS. Aqueceu-se sob leve refluxo sob agitação durante 6 h. A mistura reacional, após resfriada, foi filtrada sob vácuo em um funil de placa porosa, sendo primeiramente lavada com 50 mL de xileno para retirar o silano em excesso da solução e em seguida com 2 porções de 50 mL de éter etílico. A sílica modificada (simbolizada por Sil-NH₂) foi seca a 70 °C durante 4 h e guardada em um béquer selado com filme de PVC transparente em um dessecador.

3.2.5-Reação da Sil-NH₂ com Glutaraldeído

Em um béquer de 250 mL, adicionaram-se 150 mL de água bidestilada, 46,0 g sílica Sil-NH₂ e 20 mL da solução de glutaraldeído a

25%. A suspensão foi agitada lentamente sob agitação magnética na temperatura ambiente, durante 2 h. A suspensão foi filtrada sob vácuo em funil de placa porosa e lavada 5 porções de 250 mL de água bidestilada e 50 mL de éter etílico. A sílica obtida (simbolizada por Sil-Glut) foi seca a 70 °C durante 4 h e guardada em um béquer selado com filme de PVC transparente em um dessecador.

3.2.6-Reação da Sil-Glut com Quitosana

Em um béquer de 400 mL, colocaram-se 100 mL de solução de ácido acético 3% (m/v). Adicionaram-se 2,0 g de quitosana em pó, misturando-se a suspensão de forma contínua com um agitador magnético durante 6 h. O gel formado permaneceu no béquer por mais 48 horas para solubilização total do pó da quitosana. Em seguida, adicionaram-se 44,0 g da Sil-Glut, agitando-se a suspensão com um bastão de vidro até a mistura ficar homogênea, deixando-a no béquer por mais 24 h para assegurar uma impregnação efetiva do gel da quitosana sobre a sílica.

A sílica/quitosana (Sil-Quit) foi filtrada em um funil de placa porosa e lavada com água bidestilada e éter etílico, como descrito nos itens anteriores de preparação das sílicas. A Sil-Quit foi seca a 70 °C durante por 4 h e guardada em dessecador, como descrito anteriormente.

3.2.7-Reticulação da Sil-Quit

Em um béquer de 250 mL, adicionaram-se 150 mL de água bidestilada, 42,0 g da Sil-Quit e 2,0 mL de solução de glutaraldeído a 25%. Agitou-se a suspensão lentamente sob agitação magnética, na temperatura ambiente, por 2 horas. A suspensão foi filtrada sob vácuo em funil de placa porosa, seguida de sucessivas lavagens com água bidestilada e éter etílico. Em seguida secou-se o material obtido (Sil-Quit-R) a 70 °C por 4 h e guardou-se a Sil-Quit-R em um dessecador. Uma seqüência esquemática

das reações realizadas para obtenção do híbrido sílica/quitosana é mostrada na figura 17.

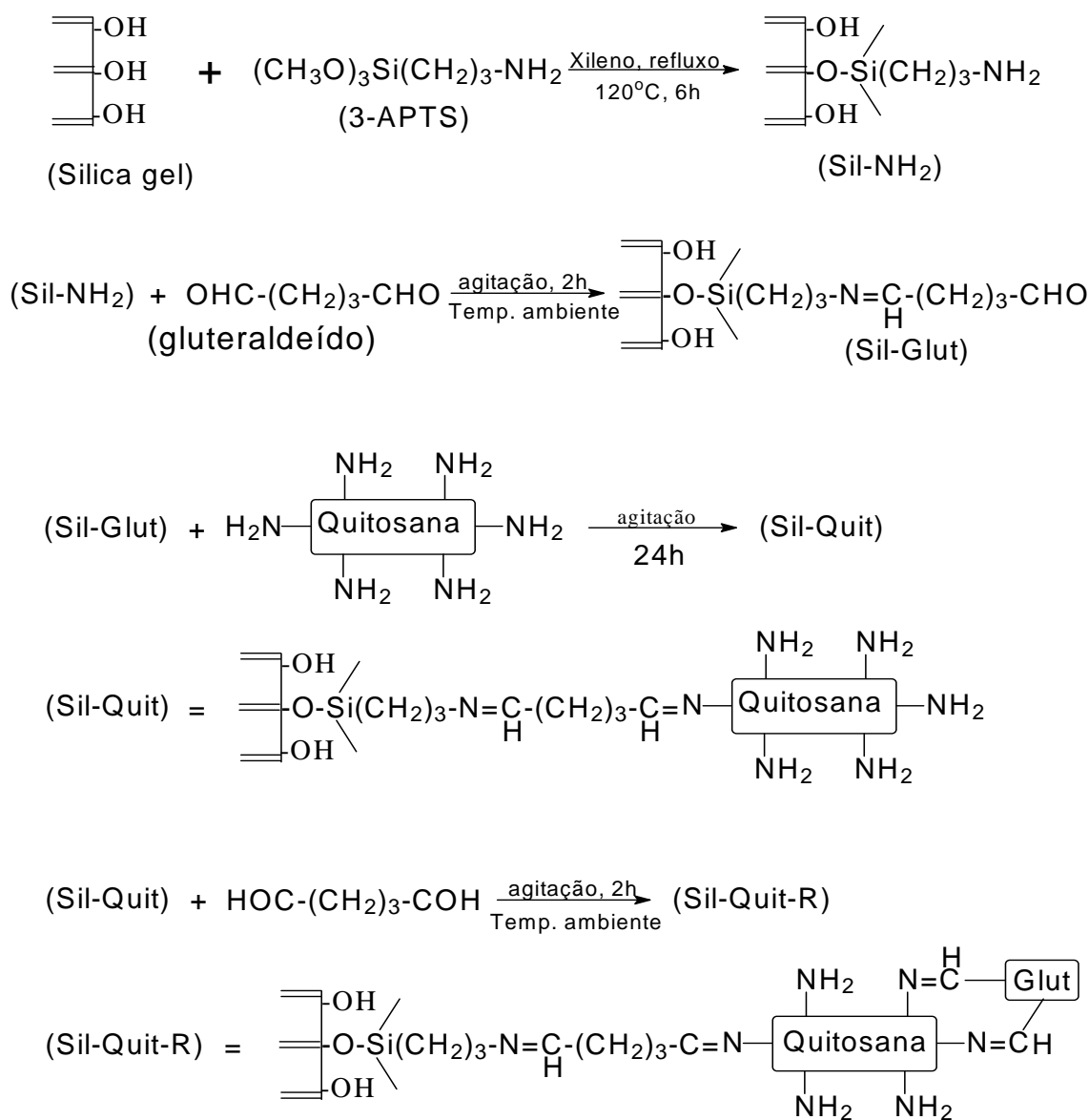


Figura 17. Sequência de reações para obtenção do material híbrido Sil-Quit-R.

3.3- Caracterização dos Materiais

3.3.1- Caracterização por TG/DTG/DSC

As análises térmicas dos materiais, por TG/DTG e DSC foram realizadas em uma termobalança 2960, da TA Instruments. As análises de TG/DTG foram feitas utilizando-se aproximadamente 10 mg dos materiais

da temperatura ambiente a 1000 °C. Em todas as análises realizadas, as atmosferas utilizadas foram de N₂, com fluxos de gás de 100 mL.min⁻¹ e taxas de aquecimento de 20 °C.min⁻¹. Para as análises de DSC, utilizaram-se massas de aproximadamente 10 mg dos materiais, colocadas em painéis de alumínio. As análises foram realizadas sob aquecimento contínuo da temperatura ambiente a 600 °C.

3.3.2- Caracterização por Difração de Raios-X

As análises de raios-x dos materiais foram feitas utilizando-se um difratômetro de raios-X da marca Rigaku, operado em modo de varredura, com radiação Cu-K α (1,5418 Å) e filtro de níquel, com voltagem de 40 Kv e corrente de 40 mA. A velocidade de aquisição foi de 3°·min⁻¹, no intervalo de 2 θ entre 5 a 80°.

3.3.3- Caracterização por Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros foram obtidos em um espectrômetro Spectrum BX, da Perkin Elmer. As amostras foram misturadas com KBr em pó na proporção de 1:2 e prensadas a uma pressão de 7.0 toneladas, utilizando-se uma prensa hidráulica da Bovenau. As análises foram feitas no intervalo de 400 a 4.000 cm⁻¹, com resolução de 4 cm⁻¹.

3.3.4- Caracterização Por Microscopia Eletrônica De Varredura (MEV)

Para a análise morfológica dos materiais, utilizou-se um microscópio Electron Probe Microanalyzer JXA-840A, da Jeol, operado sob vácuo, com aceleração de feixe de 20 kV. Antes das análises, as amostras foram recobertas com filme de ouro, de espessura média de 12 nm, utilizando-se um metalizador da Baltec Med 020, da Coating Systems.

3.4- Cinética de Adsorção do Corante Azul de Remazol- AR

Os estudos cinéticos foram realizados em um banho termoequilizador tipo Dubnoff, da Micronal. Em um experimento cinético

típico, colocaram-se 50 mL de solução do corante Azul de Remazol-AR tamponada (ácido acético/acetato de sódio) em pH 4,0, em um frasco de polietileno de capacidade de 100 mL. Após termostatização inicial das soluções por 30 min na temperatura desejada, adicionaram-se $100 \pm 0,1$ mg da Sil-Quit-R no frasco contendo a solução do corante. O frasco foi agitado continuamente na temperatura predeterminada. Após um dado tempo de contato, uma alíquota da solução sobrenadante foi retirada utilizando-se uma pipeta. As concentrações das soluções foram determinadas pela Lei de Beer-Lambert, utilizando-se um espectrofotômetro FEMTO 700 Plus, operado no comprimento de onda de máxima absorção do corante, em 600 nm. Os experimentos cinéticos foram realizados nas temperaturas entre 25 e $55 \pm 0,1$ °C, utilizando-se soluções do corante com concentrações iniciais entre 20 e 800 mg.L⁻¹. As quantidades adsorvidas de corante reativo Azul de Remazol nos estudos cinéticos foram calculadas utilizando a equação 37.

$$q_t = \frac{(C_i - C_t)v}{m} \quad (38)$$

onde q_t é a quantidade adsorvida do corante por grama do adsorvente Sil-Quit-R em um tempo predeterminado t , em mg.g⁻¹, C_i é a concentração inicial do corante, em mg.L⁻¹, C_t é a concentração do corante na solução após um tempo predeterminado t , em mg.L⁻¹, v é o volume da solução em L e m é a massa do adsorvente em g.

3.5- Adsorção do Corante Azul de Remazol no Equilíbrio Químico.

Os estudos de adsorção do corante no equilíbrio químico seguiram a mesma metodologia descrita no item 3.4. Os experimentos foram realizados entre 25 e $55 \pm 0,1$ °C, utilizando-se soluções do corante de concentrações iniciais entre 20 e 800 mg.L⁻¹. Fixou-se um tempo de

agitação de equilíbrio de 390 minutos, o qual foi determinado nos estudos cinéticos.

As quantidades adsorvidas do corante no equilíbrio foram calculadas pela expressão 38:

$$q_e = \frac{(C_i - C_e)v}{m} \quad (39)$$

onde, q_e é a quantidade adsorvida do corante no equilíbrio em mg.g^{-1} , C_i é a concentração inicial do corante na solução em mg.L^{-1} , C_e é a concentração do corante na solução presente no equilíbrio em mg.L^{-1} , v é o volume da solução em L e m é a massa do adsorvente em g.

4- RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesse trabalho, sintetizou-se um híbrido inorgânico/orgânico tentando-se utilizar as melhores características físicas e químicas da sílica e da quitosana. No entanto, uma das principais características dos materiais sintetizados nesse trabalho é que as reações químicas mostradas na figura 17, utilizando-se o silano e o glutaraldeído, ocorrem apenas com alguns grupos reativos da superfície da sílica gel. Assim, as características da sílica dificultam sobremaneira as análises dos grupos orgânicos imobilizados. Assim, as técnicas de caracterização utilizadas nesse trabalho forneceram informações mais evidentes da presença da quitosana na superfície da sílica gel.

4.1- Caracterização dos Materiais

As curvas de TG e DTG dos materiais são mostradas nas figuras 18 e 19 respectivamente. Os dados de perda de massa são mostrados na Tabela 05.

Tabela 08. Dados das perdas de massa dos materiais.

Material	1ª Perda de massa		2ª Perda de massa		3ª Perda de massa	
	Perda de massa (%)	Faixa de T (°C)	Perda de massa (%)	Faixa de T (°C)	Perda de massa (%)	Faixa de T (°C)
1-Sílica	0,7	50-70	3,4	200-800	-	-
2-Sil-NH ₂	2,8	95-150	12,0	460-620	13,5	580-710
3-Sil-Glut	3,0	90-150	16,3	370-590	16,0	550-710
4-Sil-Quit	10,0	75-150	11,0	170-340	17,0	450-650
5-Sil-Quit-R	6,5	70-115	18,0	410-550	15,0	430-650

Nota-se que os aspectos das curvas de TG e DTG são distintos entre si, sugerindo que os materiais apresentam diferenças em relação às suas composições químicas. Para todos os materiais analisados, as primeiras etapas de perda de massa ocorreram entre 50 a 150 °C. Elas são atribuídas

às perdas de água fisicamente adsorvida nas superfícies dos materiais [62]. Observa-se que a Sil-NH₂, Sil-Glut, Sil-Quit e Sil-Quit-R apresentam maior quantidade de água adsorvida em relação à sílica original. A Sil-Quit e Sil-Quit-R apresentam maior quantidade de perda de massa inicial em relação à Sil-NH₂ e a Sil-Glut. Isso se deve aos grupos oxigenados e nitrogenados presentes na quitosana, os quais interagem com a água via ligações de hidrogênio. No entanto, nota-se que a Sil-Quit-R apresenta uma quantidade um pouco menor dessa perda de massa inicial, em relação à Sil-Quit. Isso é atribuído à presença do glutaraldeído utilizado no processo final de reticulação, o qual introduz grupos hidrofóbicos na estrutura da Sil-Quit-R [63].

As curvas de DTG dos materiais são mostradas na figura 19. Os picos principais de perdas máximas de massa são observados entre 200 a 800 °C, os quais se relacionam com a decomposição térmica dos compostos orgânicos presentes na superfície da sílica gel. No entanto, observa-se que esses picos são muito largos, evidenciando-se que vários tipos de compostos são liberados simultaneamente, com o aquecimento progressivo dos materiais. Nota-se que os pontos de máximo desses picos se encontram em temperaturas diferentes entre si, sugerindo tratar-se de materiais de características distintas entre si.

As análises quantitativas das curvas de TG dos materiais, desconsiderando-se as perdas iniciais de massa, até 150 °C indicaram a presença de 5,10 mg de quitosana sobre a sílica gel calculados através da perda de massa para 100mg. Destaca-se também que a própria sílica gel pura também contribui nas curvas de perda de massa dos materiais. Isso se deve à presença dos grupos silanóis (Si-OH) residuais da superfície da sílica gel que não sofreram reação. Estes grupos sofrem condensação entre si, entre 300 a 600 °C, liberando água como produto volátil [64].

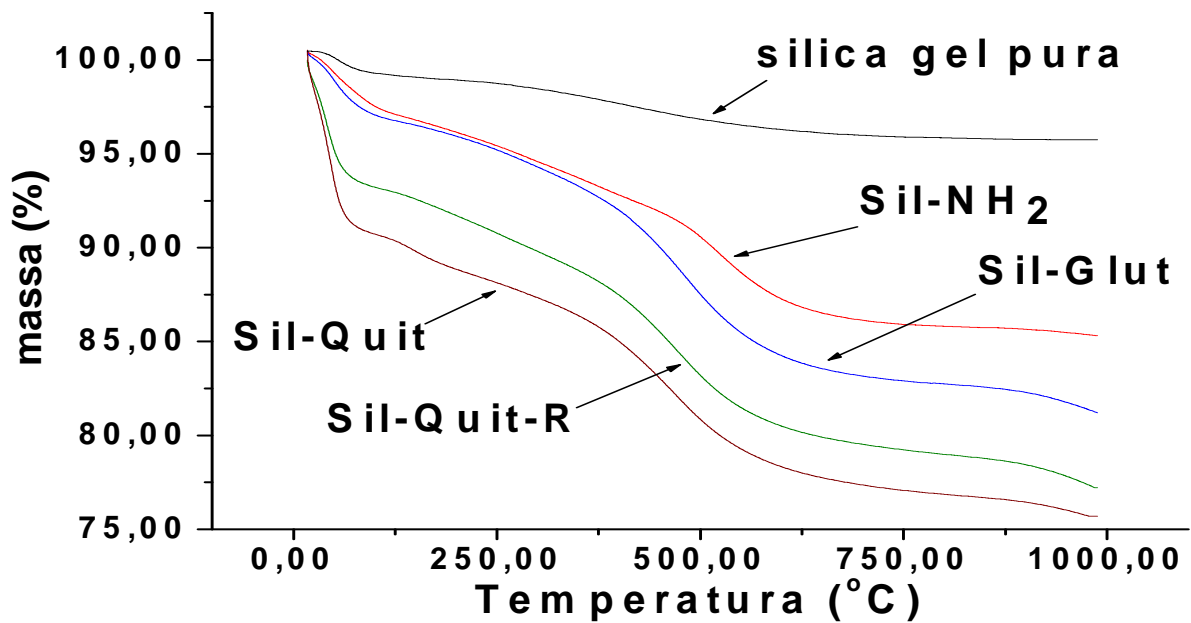


Figura 18. Curvas de TG dos materiais

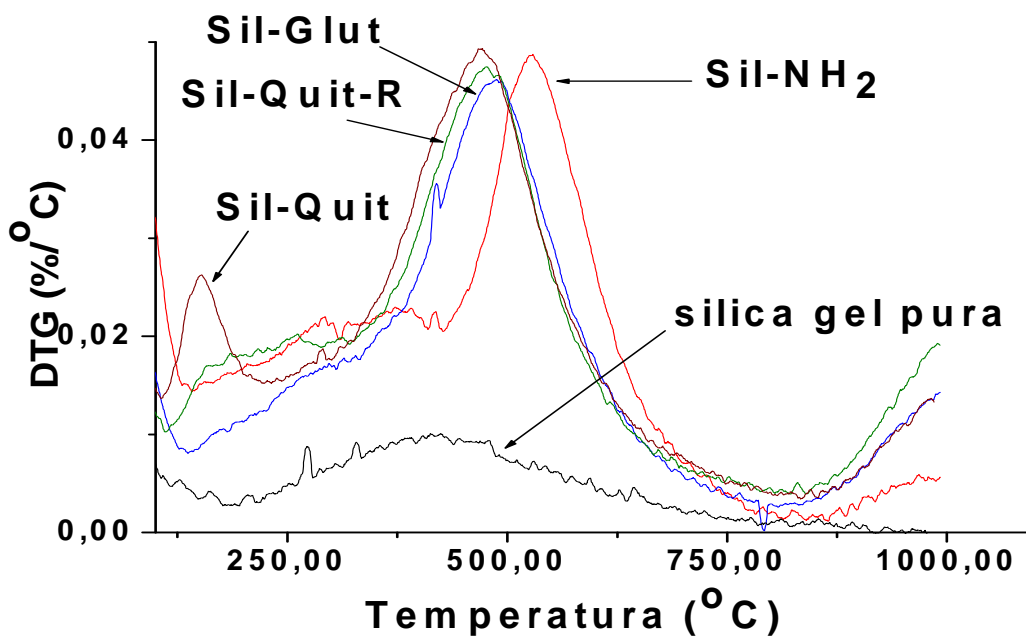


Figura 19. Curvas de DTG dos materiais.

A técnica de DSC foi utilizada nesse trabalho para tentar evidenciar a presença da quitosana sobre a superfície da Sil-Quit. As curvas dos materiais Sil-Glut e Sil-Quit são mostrados na figura 20. Detectaram-se as presenças de dois picos endotérmicos em curvas diferentes, com máximo em 90 °C, atribuídos à retirada de água das superfícies desses materiais. Contudo, nota-se que esse o pico, na curva da Sil-Glut, é menos intenso que o da Sil-Quit. Isso evidencia mais uma vez as diferenças nas composições desses materiais [34, 65].

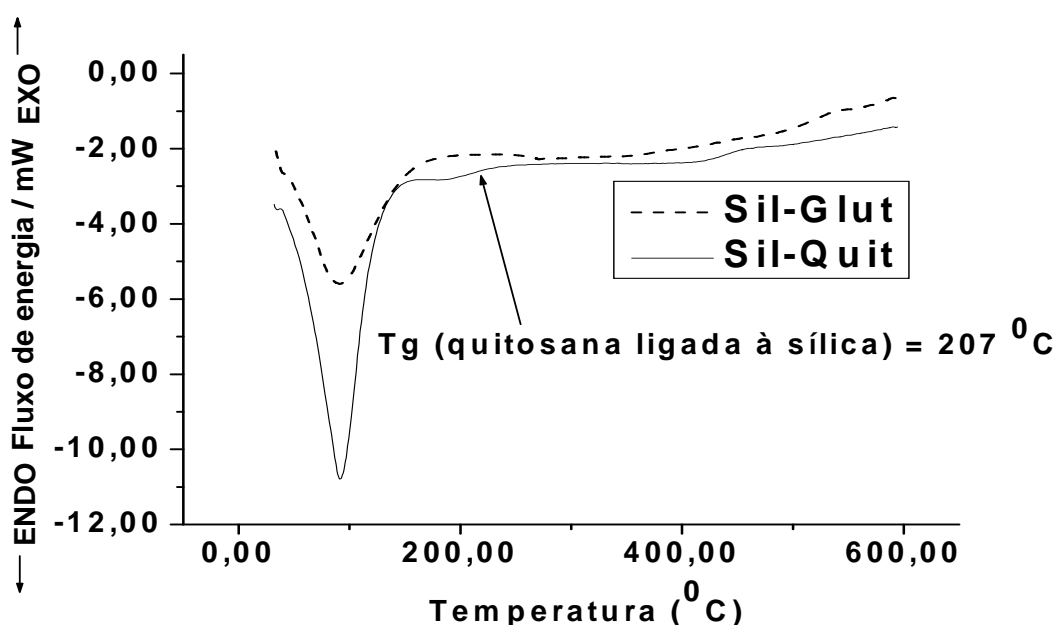


Figura 20. Curvas de DSC da Sil-Glut e Sil-Quit.

A quitosana pura apresenta valores de temperatura de transição vítrea (Tg) entre 140 a 150 °C, independentemente do seu grau de desacetilação [34]. No entanto, o valor da Tg da Sil-Quit encontra-se à aproximadamente 207°C, sugerindo que a quitosana encontra-se ligada na superfície da Sil-Glut. Pelas curvas de DSC, os materiais analisados começam a apresentar decomposição térmica acima de 300 °C.

Os espectros de FTIR dos materiais são mostrados na figura 21. Na tabela 06, estão disponíveis os valores obtidos para cada etapa da síntese do híbrido Sil-Quit-R. No espectro da sílica gel pura são observados picos em

969 e 1.096 cm^{-1} , relacionados com o estiramento Si-O e em 3.964 cm^{-1} e 3.750 cm^{-1} , relacionados com o estiramento OH da água e dos silanóis livres, respectivamente [35, 36]. Para a Sil-NH₂, observa-se um pico em 2.934 cm^{-1} , relacionado ao estiramento C-H do grupo propil [37, 38]. O pico relacionado a esse estiramento também é observado no espectro da Sil-Glut nos carbonos C₆, C₃ e C₄ da quitosana [30, 31]. Os picos em 1.325 e 1.375 cm^{-1} relacionam-se ao estiramento do tipo amida, a qual é formada na reação dos grupos amina da quitosana com o glutaraldeído [39, 40]. Ainda no espectro da Sil-Glut, observam-se também picos em 1.560 cm^{-1} , atribuídos à deformação do grupo NH₂ da quitosana e picos em 2.870 [40] e este pico também é observado (ainda mais intensamente) para a Sil-Quit-R. No espectro da Sil-quit-R, os picos em 1.030 e 1.150 cm^{-1} relacionam-se ao estiramento C-O, oriundos, principalmente, de grupos C-O presentes

Tabela 09. Atribuições das principais bandas vibracionais.

Material	ν (cm^{-1})	Ref.	Atribuições das principais bandas vibracionais
Sílica	969	39,40	Estiramento Si-O
	1.069	39,40	Estiramento Si-O
	3.464	39,40	Estiramento OH (silanóis + H ₂ O)
	3.750	39,40	Estiramento OH dos silanóis livres
Sil-NH ₂	2.934	39,40	Estiramento C-H do propil
Sil-Glut	2.944	39,40	Estiramento C-H propil
Sil-Quit-R	1.030	39,40	Estiramento CO (C ₆)
	1.150	39,40	Estiramento CO (C ₃ e C ₄)
	1.315	39,40	Estiramento Amida(reação c/glutaraldeído)
	1.375	39,40	Estiramento Amida(reação c/glutaraldeído)
	1.560	39,40	Deformação do grupo NH ₂
	2.870	39,40	Estiramento C-H do Quitosana
	2.930	39,40	Estiramento C-H da cadeia n-propilíca

Os diferentes picos obtidos na análise de FTIR, para cada etapa de síntese do material, sugerem a presença dos grupos orgânicos provenientes do silano, do glutaraldeído e da quitosana na superfície da sílica gel.

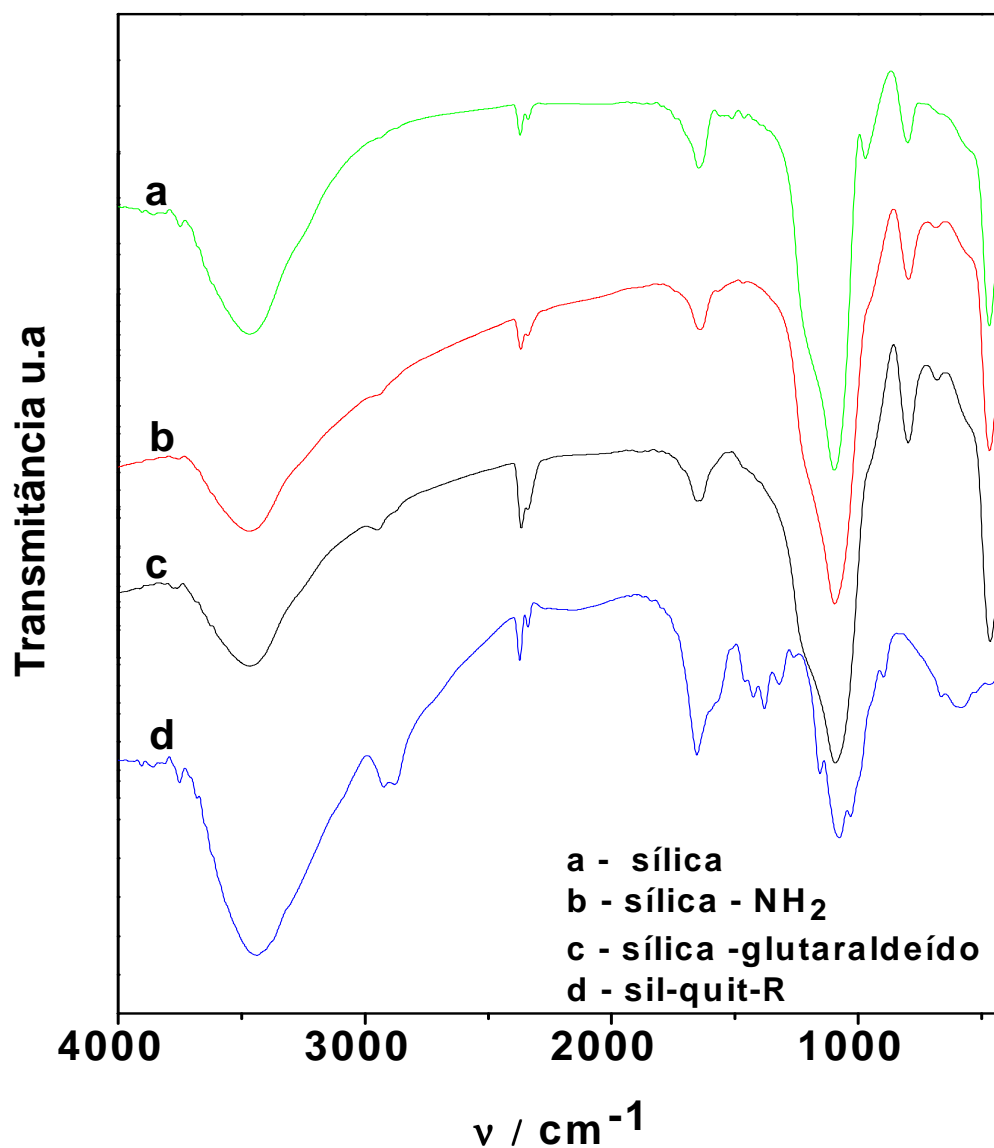


Figura 21. Espectro do infravermelho dos materiais.

Os difratogramas de raios-X da quitosana pura e da Sil-Quit-R são mostrados na figura 22. Para o difratograma da Sil-Quit-R, observa-se a presença de um pequeno pico com máximo em aproximadamente $2\theta=12^{\circ}$, devido a presença da quitosana neste material, uma vez que esse pico não foi observado para os materiais antes da incorporação da quitosana. A

presença de apenas um único pico deve-se ao fato de que polímeros orgânicos, como a quitosana, são essencialmente amorfos, apresentando apenas regiões parcialmente cristalinas [20]. Além disso, a sílica gel, que também apresenta características essencialmente amorfas, encobre os picos de difração menores da quitosana.

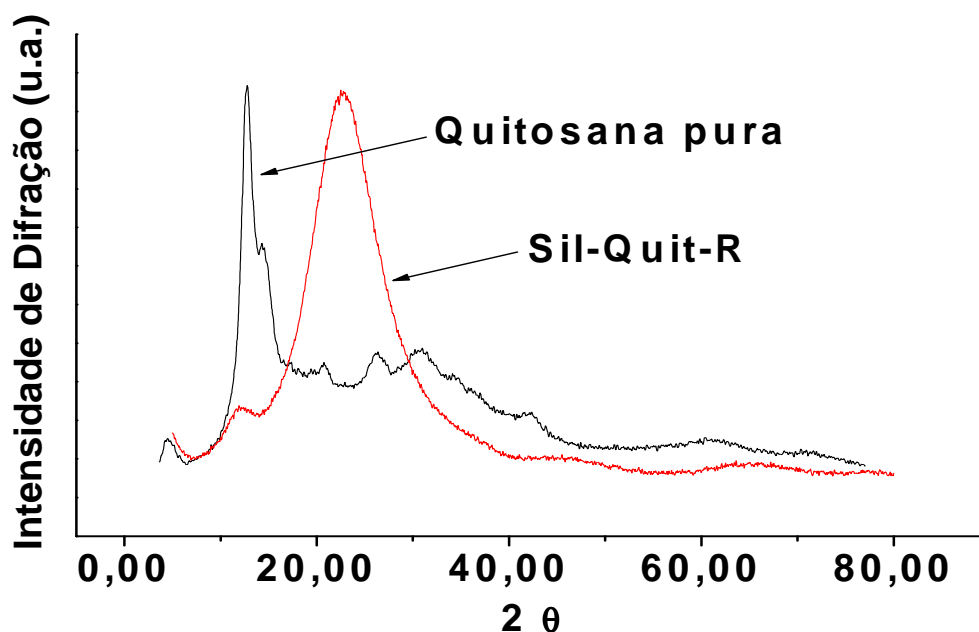


Figura 22. Difratogramas de raios-X da Sil-Qui-R e da quitosana pura.

Destaca-se que as análises de difração de raios-x efetuadas neste trabalho são de caráter meramente qualitativo, pois as curvas de difração apresentadas na figura 22 apresentam valores diferentes relacionados às intensidades de difração de raios-x de cada amostra analisada.

As micrografias de MEV são mostradas nas figuras 23-25. De um modo geral, nota-se a presença de partículas de dimensões não uniformes, o que é uma das características da sílica gel. Observa-se que a incorporação da quitosana diminuiu a magnitude dos espaços vazios entre as partículas, observados antes da incorporação da mesma. A micrografia da Sil-Quit-R mostra que a presença da quitosana atuou no sentido de agregar as partículas da sílica gel. Neste estudo foi utilizada a sílica-gel para purificação e separação de extratos no Setor de Produtos Naturais é

originalmente a Silicagel 60 (Merck) de granulometria entre 70 a 230 mesh (0,063 - 0,200 nm). A medida da superfície interna de materiais sólidos pelo conhecido método Brunauer, Emmett e Teller (BET) é baseada na determinação de isotermas de adsorção de gás nitrogênio em baixas temperaturas e pressões. Estes autores observaram que o início do trecho linear das isotermas de adsorção corresponde à cobertura da superfície do adsorvente (sólido) com uma camada monomolecular do gás adsorvido e calcularam a superfície BET a partir destes pontos. A teoria de Barret, Joyner e Halenda (BJH) é utilizada para calcular diâmetro, volume e distribuição dos poros.

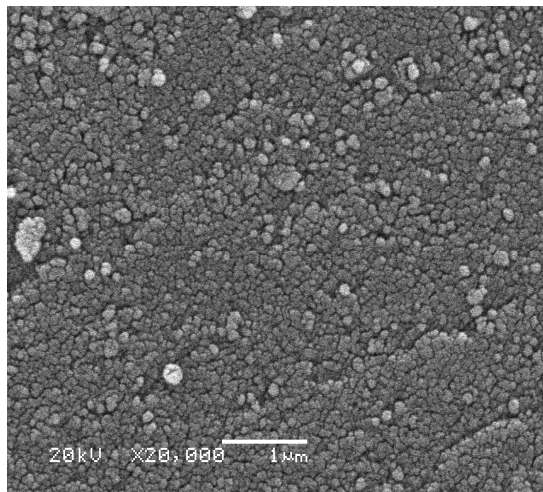


Figura 23. Micrografia da Sil-Glut (x 20.000)

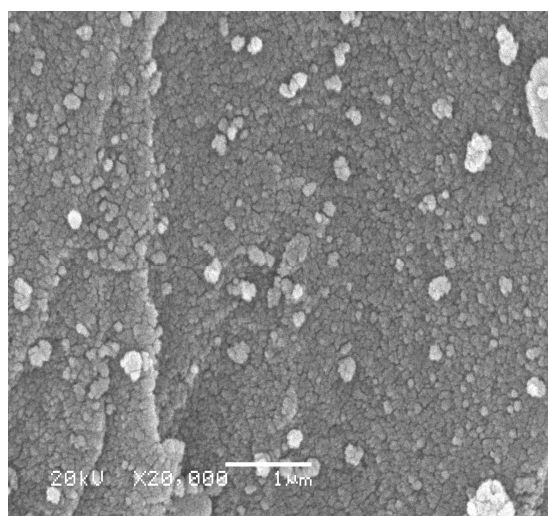


Figura 24. Micrografia da Sil-Quit (x 20.000)

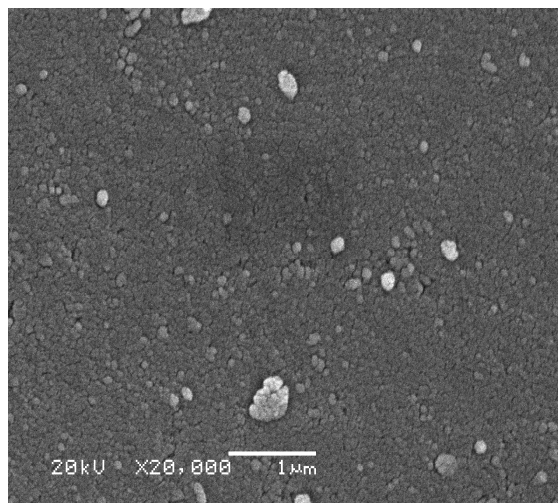


Figura 25. Micrografia da Sil-Quit-R (x 20.000)

A partir dos resultados das técnicas de caracterização dos materiais, evidenciou-se que a sílica gel sofreu reações químicas para imobilizar grupos amina (Sil-NH₂) e aldeído (Sil-Glut) na sua superfície. Os grupos aldeído imobilizados possibilitaram a interação da sílica com a quitosana, possivelmente por meio da formação de ligações do tipo bases de Schiff (C=N). No entanto, esse tipo de ligação é de difícil identificação, devido a presença de outras bandas na mesma região dos espectros de FTIR, bem como por suas baixas quantidades na superfície da sílica [21]. No entanto, a presença da quitosana sobre a superfície da sílica gel ficou bem evidenciada.

4.2-Estudos Cinéticos da Interação do Híbrido Sílica/Quitosana com Corante Azul De Remazol- AR

Devido à grande quantidade de curvas cinéticas obtidas, os resultados dos estudos cinéticos de adsorção do corante são mostrados e discutidos nesse item em relação aos experimentos cinéticos realizados na menor e na maior concentração inicial do corante em solução, ou seja, 23 e 800 mg.L⁻¹. As curvas cinéticas de adsorção são mostradas nas figuras 26 e 27.

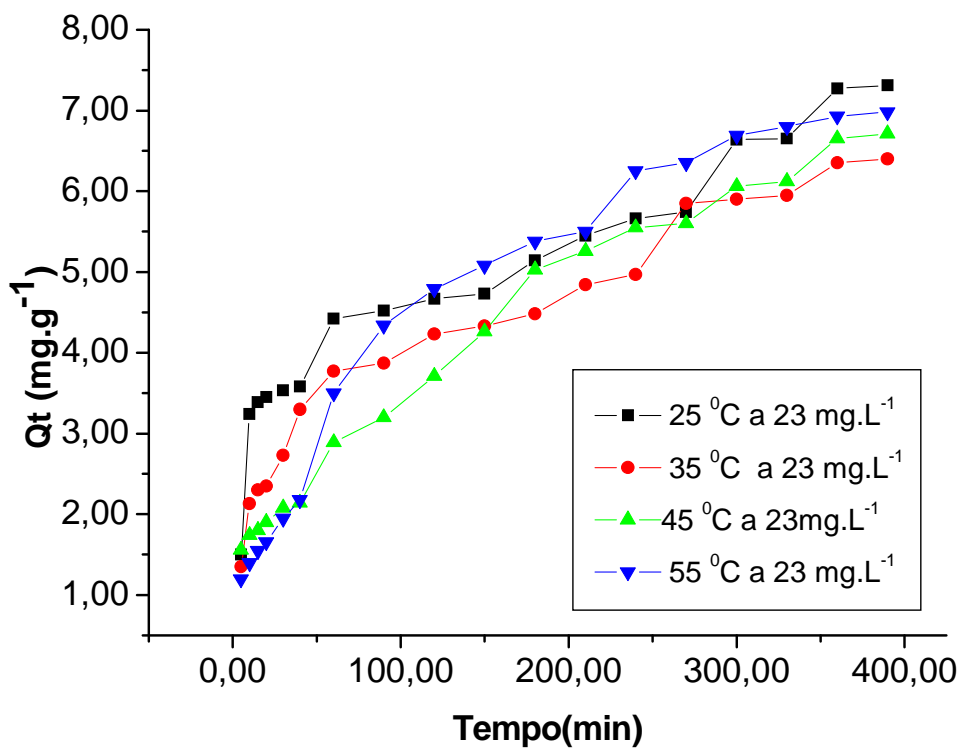


Figura 26. Curvas de adsorção em relação às temperaturas na concentração de 23 mg.L⁻¹.

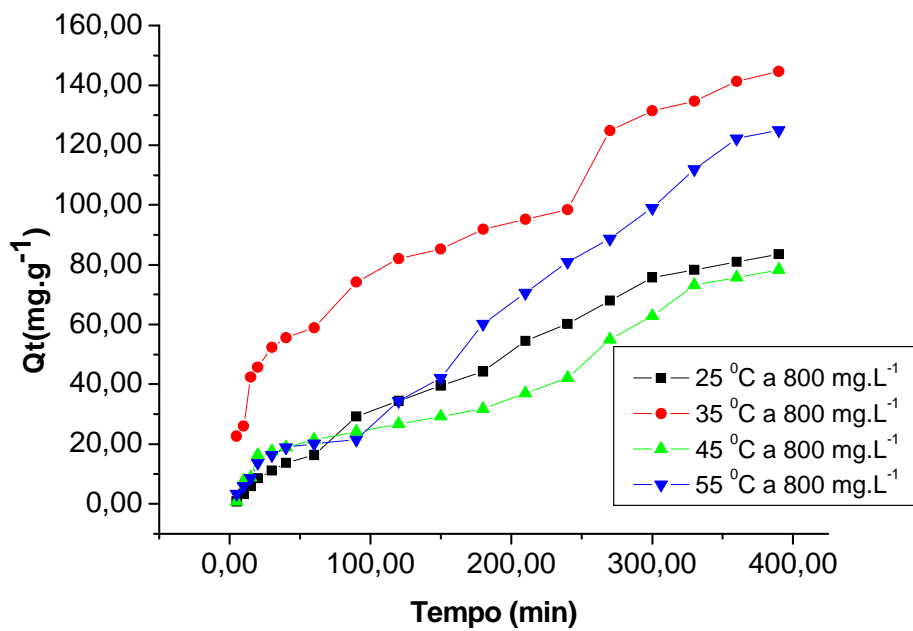


Figura 27. Curvas de adsorção em relação às temperaturas na concentração de 800 mg.L⁻¹.

Corantes Reativos contêm um grupo eletrofílico (reativo) capaz de formar ligações covalentes com grupos hidroxilas da celulose, grupos amino, hidroxila, tióis das fibras protéicas e com grupos amino das poliamidas. De modo geral, nota-se um aumento progressivo das quantidades adsorvidas do corante em função do tempo de contato. Porém, esses aumentos não ocorreram de maneira crescente uniforme, observando-se a presença de patamares nas curvas, em faixas de tempos de contato específicos para cada isoterma cinética construída. Na figura 26, observa-se que devido à pequena concentração do corante, os valores de adsorção foram pequenos, com o aumento da temperatura. Na figura 27, com o aumento da concentração, os valores de adsorção tiveram um aumento significativo, em função das diferentes temperaturas, principalmente a 35°C, o que sugere as maiores adsorções ocorrem nessa temperatura.

Nos estudos cinéticos utilizaram-se, inicialmente, os modelos cinéticos de adsorção clássicos de Lagergren [50]. Os parâmetros cinéticos desses modelos foram obtidos utilizando-se a metodologia linear, a partir das suas curvas cinéticas linearizadas, em função das equações 03 e 05, que são exemplos das curvas cinéticas linearizadas, bem como as confrontações dos valores experimentais *versus* valores calculados para esses dois modelos cinéticos, como mostrado nas figuras 28 a 31.

Na tabela 07 pode ser visto que os valores máximos de $q_{t,Exp}$ e $q_{t,Cal}$, para adsorção do corante na superfície do material híbrido Sil-Quit-R aumentaram gradativamente com o aumento da temperatura e da concentração.

Tabela 10. Parâmetros cinéticos dos modelos de pseudo 1^a e pseudo 2^a ordem em relação à temperatura e à concentração inicial do corante.

Modelo de Pseudo Primeira Ordem (k_1, min^{-1})												
1												
23mg.L ⁻¹ 100mg.L ⁻¹ 200mg.L ⁻¹ 400mg.L ⁻¹ 600mg.L ⁻¹ 800mg.L ⁻¹												
T (°C)	$k_1(10^{-3})$		$k_1(10^{-3})$		$k_1(10^{-3})$		$k_1(10^{-3})$		$k_1(10^{-3})$		$k_1(10^{-3})$	
25°	7,82	8,20	7,41	9,66	6,30	8,22						
35°	8,62	8,23	6,52	7,35	7,71	7,65						
45°	8,61	9,44	9,41	9,33	7,28	6,78						
55°	10,9	11,2	8,29	6,14	8,30	7,62						
Modelo de Pseudo Segunda Ordem ($k_2, \text{L.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$)												
23mg.L ⁻¹ 100mg.L ⁻¹ 200mg.L ⁻¹ 400mg.L ⁻¹ 600mg.L ⁻¹ 800mg.L ⁻¹												
T°C	$k_2(10^{-3})$		$k_2(10^{-4})$		$k_2(10^{-4})$		$k_2(10^{-4})$		$k_2(10^{-5})$		$k_2(10^{-5})$	
25°	3,68	7,47	1,76	2,33	1,04	0,306						
35°	3,26	3,00	0,661	0,6,52	1,04	8,41						
45°	1,75	0,285	0,116	1,24	5,70	2,28						
55°	1,65	1,51	3,18	0,066	3,65	0,496						
$q_e \text{max Experimental (mg.g}^{-1}\text{)}$												
23mg.L ⁻¹ 100mg.L ⁻¹ 200mg.L ⁻¹ 400mg.L ⁻¹ 600mg.L ⁻¹ 800mg.L ⁻¹												
25°	7,3	16,1	38,0	72,4	42,9	83,5						
35°	6,4	28,8	26,2	80,4	59,3	144,6						
45°	6,7	23,9	42,1	82,7	104,7	78,3						
55°	6,98	23,8	40,8	70,5	125,0	125,00						
$q_e \text{max Calculado 1}^a \text{ e } 2^a \text{ Ordem (mg.g}^{-1}\text{)}$												
23mg.L ⁻¹ 100mg.L ⁻¹ 200mg.L ⁻¹ 400mg.L ⁻¹ 600mg.L ⁻¹ 800mg.L ⁻¹												
Ordem	1 ^a	2 ^a	1 ^a	2 ^a	1 ^a	2 ^a	1 ^a	2 ^a	1 ^a	2 ^a	1 ^a	2 ^a
25°	5,5	6,6	15,0	14,9	41,1	32,3	62,6	69,7	41,0	54,7	102,5	87,7
35°	5,3	5,9	29,9	25,9	30,1	21,3	90,6	66,8	74,4	54,8	133,7	130,5
45°	6,5	6,3	26,9	26,5	53,7	46,5	81,9	79,9	113,4	89,9	86,8	67,3
55°	7,4	6,8	29,9	24,3	36,9	38,3	79,4	61,1	144,3	114,5	153,8	112,5

Para os modelos cinéticos de pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem, nota-se que os valores de Δq_t (Exp e Cal), variaram. No entanto, os valores encontrados de adsorção de $q_{t\text{Cal}}$ de pseudo primeira ordem, encontram-se aproximados com os valores de $q_{t\text{Exp}}$ para todas as concentrações e temperaturas. Em muitos casos, o modelo de pseudo-primeira ordem de Lagergren possui bons ajustes somente acima dos

primeiros 20 ou 30 minutos de vários processos de adsorção em interfaces sólido/líquido [33, 52].

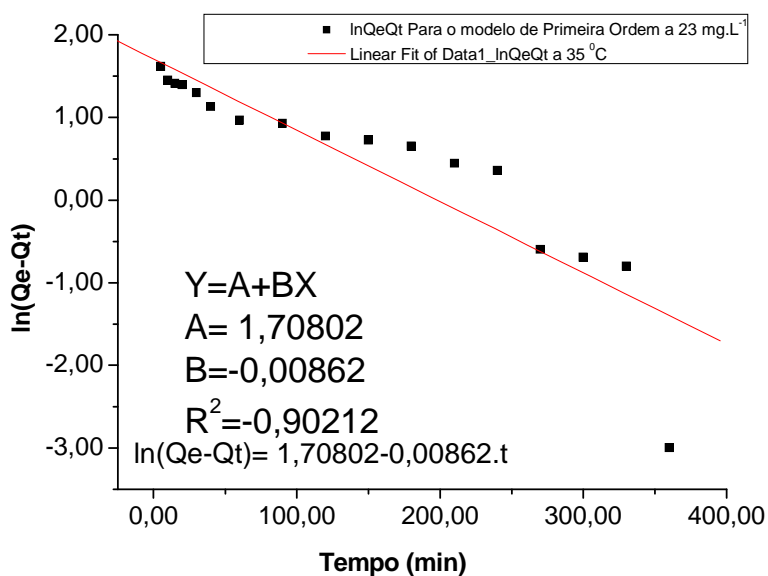


Figura 28. Curva linearizada do modelo cinético de pseudo primeira ordem, para concentração inicial do corante de 23 mg.L^{-1} a $35 \text{ }^\circ\text{C}$.

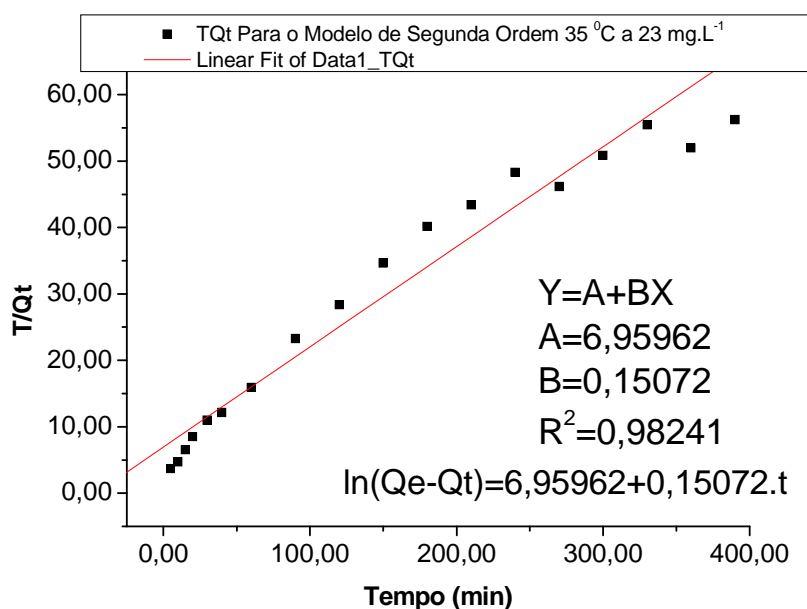


Figura 29. Curva linearizada do modelo cinético de pseudo segunda ordem, para concentração inicial do corante de 23 mg.L^{-1} a $35 \text{ }^\circ\text{C}$.

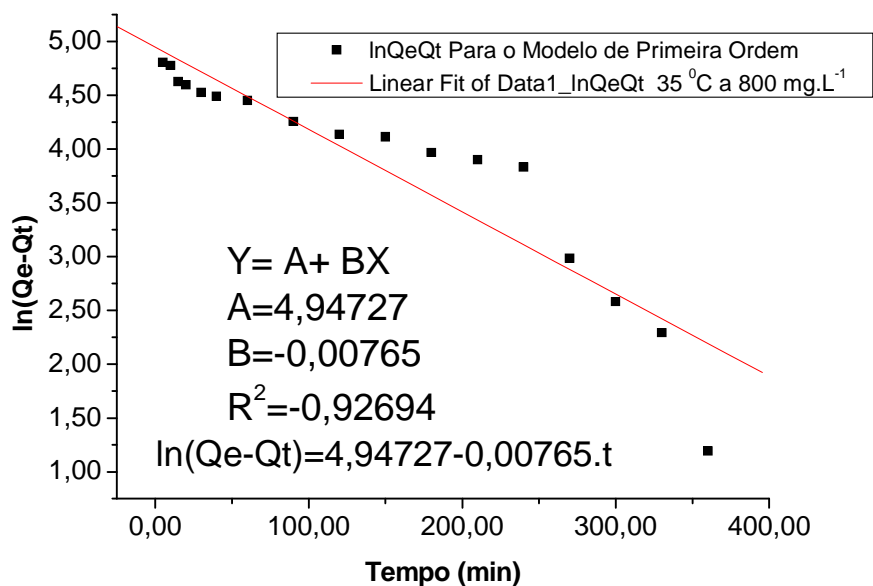


Figura 30. Curva linearizada do modelo cinético de pseudo primeira ordem, para concentração inicial do corante de 800 mg.L^{-1} a $35 \text{ }^\circ\text{C}$.

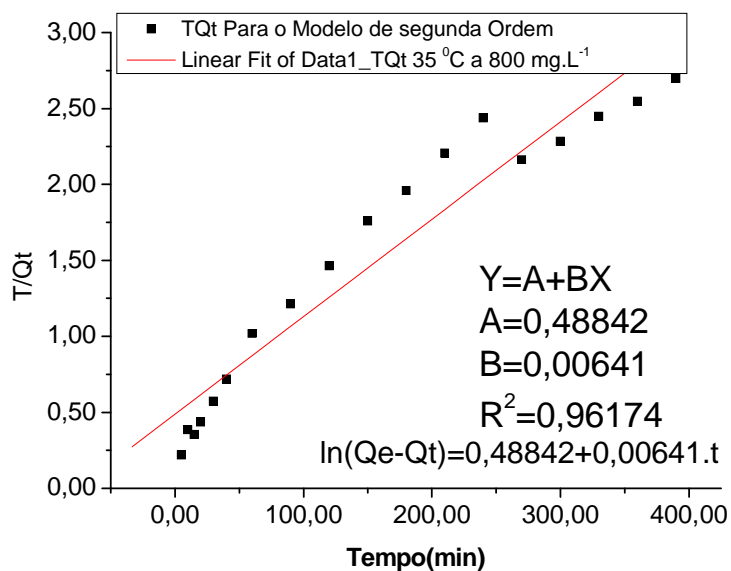


Figura 31. Curva linearizada do modelo cinético de pseudo segunda ordem, para concentração inicial do corante de 800 mg.L^{-1} a $35 \text{ }^\circ\text{C}$.

Os parâmetros cinéticos calculados dos modelos de 1ª e 2ª ordem são mostrados na Tabela 07. As validades desses modelos foram avaliadas

calculando-se as quantidades adsorvidas (quantidades teóricas), substituindo-se os valores das constantes k_1 e q_e na equação 02 e k_2 e q_e na equação 05, para cada tempo de contato das curvas cinéticas.

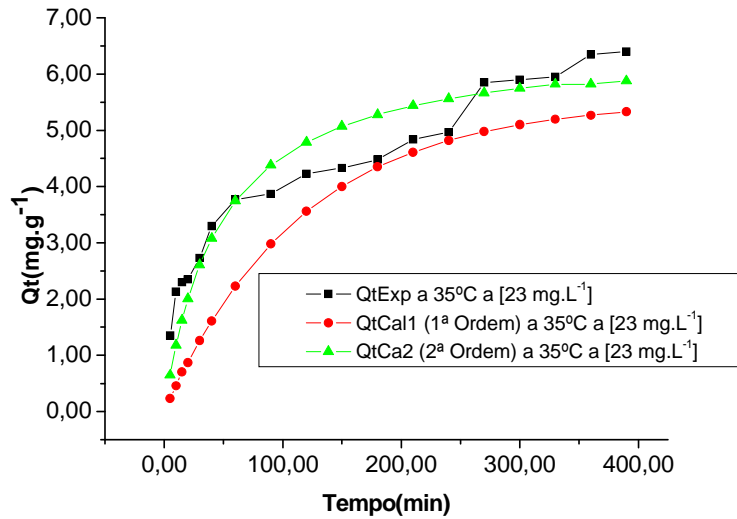


Figura 32. Confrontação dos modelos cinéticos de 1ª e 2ª ordem, na concentração inicial do corante de 23 mg/L a 35 °C.

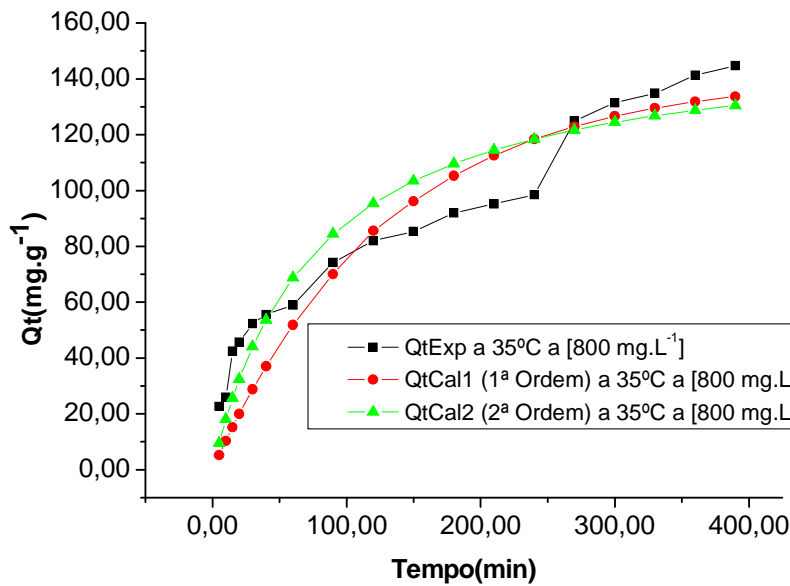


Figura 33. Confrontação dos modelos cinéticos de 1ª e 2ª ordem, na concentração inicial do corante 800 mg/L a 35 °C.

A análise das figuras 32 e 33 mostra claramente que os valores experimentais não se ajustam, na grande maioria dos casos, aos modelos de

pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem. Isso se deve ao caráter complexo das curvas de adsorção, dado pela presença dos vários patamares de adsorção, em função do tempo de contato. Provavelmente, as constantes cinéticas mudam seus valores numéricos em função do tempo de contato. No entanto, esses dois modelos cinéticos discutidos não apresentam potencialidades e sensibilidade para esse tipo de situação.

Para se tentar calcular contornar o problema relativo às dificuldades de cálculos de parâmetros cinéticos diferenciados em função do tempo de contato, como citado no parágrafo anterior, utilizou-se também o modelo cinético de Avrami, descrito na equação 06. Esse modelo tem a vantagem de poder calcular vários conjuntos de constantes cinéticas, em faixas de tempos de contato diferentes. Dependendo da curva cinética linearizada obtida, até 6 etapas cinéticas distintas foram encontradas. Os valores dos parâmetros cinéticos do modelo de Avrami são mostrados nas Tabelas 08 e 09. As confrontações das quantidades adsorvidas experimentais e calculadas por esse modelo são mostradas nas figuras 34 e 35.

Notam-se melhores ajustes dos valores experimentais ao modelo de Avrami, em relação aos dois primeiros modelos cinéticos descritos neste item. Esses bons ajustes somente puderam ser encontrados quando várias etapas cinéticas distintas foram levadas em consideração.

Tabela 11. Constante Cinética de Avrami em diversas concentrações Azul de Remazol/Sil-Quit-R.

T °C	$k_{Avrami1}$	$k_{Avrami2}$	$k_{Avrami3}$	$k_{Avrami4}$	$k_{Avrami5}$	$k_{Avrami6}$
23 [mg.L ⁻¹]	$\min^{-1}(10^{-3})$ 5-10	$\min^{-1}(10^{-3})$ 10-40	$\min^{-1}(10^{-3})$ 40-60	$\min^{-1}(10^{-3})$ 60-150	$\min^{-1}(10^{-3})$ 150-270	$\min^{-1}(10^{-3})$ 270-390
25°	6,73	0,45	1,52	9,10	7,29	4,11
Reta	5-10	10-20	20-60	60-180	180-330	330-390
35°	3,31	0,70	1,40	10,2	6,12	3,50
Reta	5-40	40-150	150-330	330-390	-	-
45°	0,013	6,37	0,704	3,41	-	-
Reta	5-40	40-60	60-210	210-390	-	-
55°	0,40	13,10	1,00	5,98	-	-

T °C	k _{Avrami1}	k _{Avrami2}	k _{Avrami3}	k _{Avrami4}	k _{Avrami5}	k _{Avrami6}
100	min ⁻¹ (10 ⁻³)	min ⁻¹ (10 ⁻³)	min ⁻¹ (10 ⁻³)	min ⁻¹ (10 ⁻³)	min ⁻¹ (10 ⁻³)	min ⁻¹ (10 ⁻³)
[mg.L ⁻¹]	5-20	20-60	60-90	90-270	270-390	-
25°	1,40	3,79	10,8	9,90	4,24	-
Reta	5-10	10-60	60-150	150-270	270-390	-
35°	0,39	0,21	5,86	6,36	4,10	-
Reta	5-10	10-15	15-40	40-180	180-210	210-390
45°	3,05	1,87	16,0	6,32	5,78	1,04
Reta	5-15	15-20	20-90	90-390	-	-
55°	0,55	31,2	0,20	6,71	-	-
T °C	k _{Avrami1}	k _{Avrami2}	k _{Avrami3}	k _{Avrami4}	k _{Avrami5}	k _{Avrami6}
200	min ⁻¹ (10 ⁻³)	min ⁻¹ (10 ⁻³)	min ⁻¹ (10 ⁻³)	min ⁻¹ (10 ⁻³)	min ⁻¹ (10 ⁻³)	min ⁻¹ (10 ⁻³)
[mg.L ⁻¹]	5-10	10-180	180-390	-	-	-
25°	22,8	1,60	4,38	-	-	-
Reta	5-10	10-180	180-390	-	-	-
35°	23,8	1,01	3,98	-	-	-
Reta	5-20	20-180	180-390	-	-	-
45°	12,9	4,09	5,28	-	-	-
Reta	5-10	10-15	15-30	30-60	60-210	210-390
55°	1,31	25,3	1,87	12,3	8,58	5,48
T °C	k _{Avrami1}	k _{Avrami2}	k _{Avrami3}	k _{Avrami4}	k _{Avrami5}	k _{Avrami6}
400	min ⁻¹ (10 ⁻³)	min ⁻¹ (10 ⁻³)	min ⁻¹ (10 ⁻³)	min ⁻¹ (10 ⁻³)	min ⁻¹ (10 ⁻³)	min ⁻¹ (10 ⁻³)
[mg.L ⁻¹]	5-10	10-20	20-60	60-210	210-390	-
25°	1,98	41,6	3,31	10,0	6,23	-
Reta	5-60	60-180	180-300	300-390	-	-
35°	0,84	2,19	4,17	3,58	-	-
Reta	5-300	300-390	-	-	-	-
45°	9,21	4,52	-	-	-	-
Reta	5-10	10-60	60-240	240-390	-	-
55°	22,3	0,30	3,41	3,77	-	-
T °C	k _{Avrami1}	k _{Avrami2}	k _{Avrami3}	k _{Avrami4}	k _{Avrami5}	k _{Avrami6}
600	min ⁻¹ (10 ⁻³)	min ⁻¹ (10 ⁻³)	min ⁻¹ (10 ⁻³)	min ⁻¹ (10 ⁻³)	min ⁻¹ (10 ⁻³)	min ⁻¹ (10 ⁻³)
[mg.L ⁻¹]	5-20	20-60	60-120	120-240	240-390	-
25°	16,2	4,24	0,58	3,85	4,08	-
Reta	5-10	10-120	120-390	-	-	-
35°	9,08	0,77	4,58	-	-	-
Reta	5-20	20-210	210-300	300-390	-	-
45°	0,27	3,75	4,24	3,61	-	-
Reta	5-20	20-90	90-180	180-390	-	-
55°	0,14	6,33	2,51	4,74	-	-
T °C	k _{Avrami1}	k _{Avrami2}	k _{Avrami3}	k _{Avrami4}	k _{Avrami5}	k _{Avrami6}
800	min ⁻¹ (10 ⁻³)	min ⁻¹ (10 ⁻³)	min ⁻¹ (10 ⁻³)	min ⁻¹ (10 ⁻³)	min ⁻¹ (10 ⁻³)	min ⁻¹ (10 ⁻³)
[mg.L ⁻¹]	5-210	210-390	-	-	-	-
25°	4,60	4,62	-	-	-	-
Reta	5-10	10-15	15-60	60-240	240-390	-
35°	0,053	31,1	2,21	5,55	4,54	-
Reta	5-10	10-15	15-20	20-180	180-390	-
45°	50,8	0,077	26,8	0,78	4,11	-
Reta	5-20	20-90	90-300	300-390	-	-
55°	5,21	0,070	4,25	3,63	-	-
q_e max Experimental (mg.g⁻¹)						
	23mg.L⁻¹	100mg.L⁻¹	200mg.L⁻¹	400mg.L⁻¹	600mg.L⁻¹	800mg.L⁻¹
25°	7,3	16,1	38,0	72,4	42,9	83,5
35°	6,4	28,8	26,2	80,4	59,3	144,6

45°	6,7	23,9	42,1	82,7	104,7	78,3
55°	6,98	23,8	40,8	70,5	125,0	125,00
q_emax Calculado Avrami (mg.g⁻¹)						
	23mg.L⁻¹	100mg.L⁻¹	200mg.L⁻¹	400mg.L⁻¹	600mg.L⁻¹	800mg.L⁻¹
25°	7,29	15,99	37,38	71,89	41,95	82,30
35°	6,40	28,58	25,57	80,25	57,87	143,32
45°	6,71	23,83	41,67	78,45	104,51	76,74
55°	6,95	23,73	40,11	68,88	123,17	124,45

Tabela 12. Valores do parâmetro n do modelo de Avrami em diversas concentrações corante Azul de Remazol/Sil-Quit-R.

T °C	n _{Avrami} 1	n _{Avrami} 2	n _{Avrami} 3	n _{Avrami} 4	n _{Avrami} 5	n _{Avrami} 6
23						
[mg.L ⁻¹]	5-10	10-40	40-60	60-150	150-270	270-390
25°	1,350	0,097	0,79296	0,131	0,678	3,786
Reta	5-10	10-20	20-60	60-180	180-330	330-390
35°	0,772	0,181	0,625	0,291	1,473	6,930
Reta	5-40	40-150	150-330	330-390	-	-
45°	0,182	0,679	1,061	7,617	-	-
Reta	5-40	40-60	60-210	210-390	-	-
55°	0,465	1,529	0,638	1,992	-	-
T °C	n _{Avrami} 1	n _{Avrami} 2	n _{Avrami} 3	n _{Avrami} 4	n _{Avrami} 5	n _{Avrami} 6
100						
[mg.L ⁻¹]	5-20	20-60	60-90	90-270	270-390	-
25°	0,835	0,418	1,349	0,457	3,334	-
Reta	5-10	10-60	60-150	150-270	270-390	-
35°	1,372	0,214	0,953	0,411	3,726	-
Reta	5-10	10-15	15-40	40-180	180-210	210-390
45°	2,422	0,057	2,056	0,642	3,302	0,791
Reta	5-15	15-20	20-90	90-390	-	-
55°	0,858	2,752	0,232	1,673	-	-
T °C	n _{Avrami} 1	n _{Avrami} 2	n _{Avrami} 3	n _{Avrami} 4	n _{Avrami} 5	n _{Avrami} 6
200						
[mg.L ⁻¹]	5-10	10-180	180-390	-	-	-
25°	1,095	0,399	2,648	-	-	-
Reta	5-10	10-180	180-390	-	-	-
35°	1,742	0,524	2,980	-	-	-
Reta	5-20	20-180	180-390	-	-	-
45°	1,603	0,767	2,075	-	-	-
Reta	5-10	10-15	15-30	30-60	60-210	210-390
55°	0,392	1,238	0,336	0,946	0,487	1,871
T °C	n _{Avrami} 1	n _{Avrami} 2	n _{Avrami} 3	n _{Avrami} 4	n _{Avrami} 5	n _{Avrami} 6
400						
[mg.L ⁻¹]	5-10	10-20	20-60	60-210	210-390	-
25°	0,456	1,957	0,168	0,526	1,807	-
Reta	5-60	60-180	180-300	300-390	-	-
35°	0,378	0,587	1,885	5,675	-	-
Reta	5-300	300-390	-	-	-	-
45°	0,759	2,987	-	-	-	-
Reta	5-10	10-60	60-240	240-390	-	-
55°	1,879	0,469	1,233	3,450	-	-

T °C	n _{Avrami1}	n _{Avrami2}	n _{Avrami3}	n _{Avrami4}	n _{Avrami5}	n _{Avrami6}
600						
[mg.L ⁻¹]	5-20	20-60	60-120	120-240	240-390	-
25°	1,274	0,535	0,224	0,789	2,904	-
Reta	5-10	10-120	120-390	-	-	-
35°	1,127	0,551	2,272	-	-	-
Reta	5-20	20-210	210-300	300-390	-	-
45°	0,332	0,649	1,533	5,455	-	-
Reta	5-20	20-90	90-180	180-390	-	-
55°	0,328	0,926	0,352	2,346	-	-
T °C	n _{Avrami1}	n _{Avrami2}	n _{Avrami3}	n _{Avrami4}	n _{Avrami5}	n _{Avrami6}
800						
[mg.L ⁻¹]	5-210	210-390	-	-	-	-
25°	1,035	2,455	-	-	-	-
Reta	5-10	10-15	15-60	60-240	240-390	-
35°	0,215	1,388	0,310	0,542	2,680	-
Reta	5-10	10-15	15-20	20-180	180-390	-
45°	3,335	0,315	2,340	0,365	2,886	-
Reta	5-20	20-90	90-300	300-390	-	-
55°	1,002	0,320	1,747	4,865	-	-

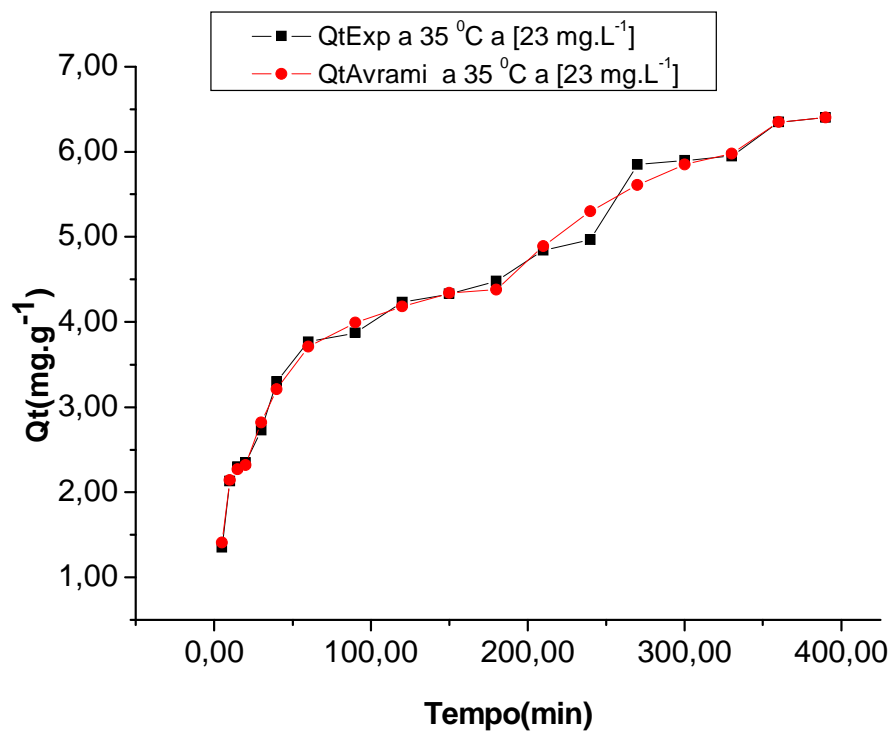


Figura 34. Confrontação do modelo cinético de Avrami, na concentração inicial do corante 23 mg/L a 35 °C.

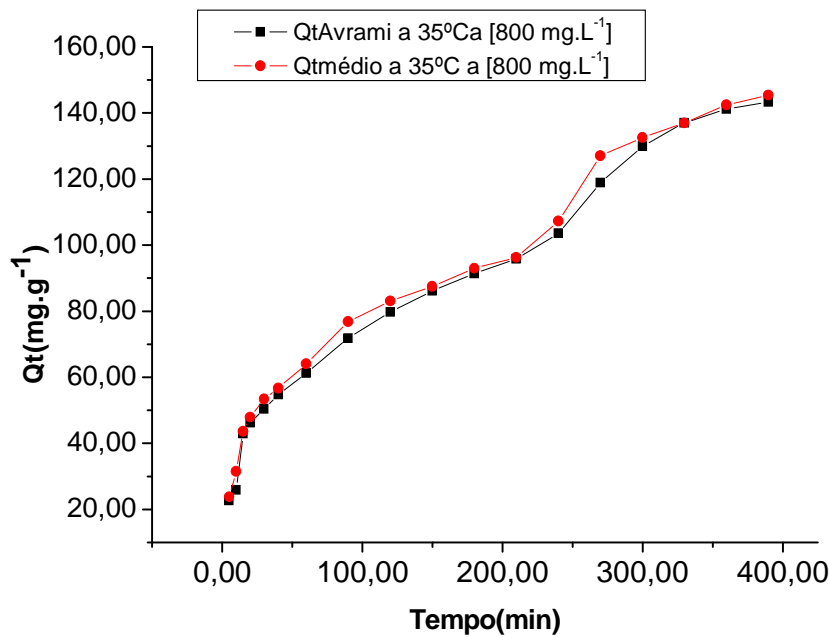


Figura 35. Confrontação do modelo cinético de Avrami, na concentração inicial do corante 800 mg/L a 35 °C.

Um fator bastante relevante que diferencia o modelo de Avrami dos demais modelos é o parâmetro n que pode ser analisado, inicialmente, como sendo um ajuste matemático que identifica a ordem fracionária da reação, não ficando restrita somente a uma ordem de valor inteiro. Os valores das constantes cinéticas de velocidade do modelo de Avrami ($k_{\text{Avrami},i}$) apresentaram boas compatibilidades numéricas com outros já observados em trabalhos de adsorção em interfaces sólido/solução, descritos na literatura [66]. O comportamento dos valores tabelados de q_t Cal nas diversas concentrações e temperaturas sugere é possível avaliar o comportamento das $k_{\text{avrami},i}$ em função da temperatura.

Os relativos bons ajustes dos dados experimentais cinéticos ao modelo de Avrami sugerem fortemente que as ordens cinéticas dos processos de adsorção apresentam de um modo geral, valores fracionários, como pode ser notado na tabela 09. Esses valores diferentes do parâmetro

de Avrami “ n_i ” dizem respeito também a múltiplos mecanismos de interação possíveis entre o corante e os sítios de adsorção, presentes na superfície e no interior do adsorvente. No entanto, os valores de “ $k_{\text{Avrami}i}$ ” e “ n_i ” mostram grandes oscilações de seus valores numéricos, não apresentando, aparentemente, correlações identificáveis entre si, em função do tempo de contato e da temperatura. Assim, os patamares identificados para os processos cinéticos obtidos pelo modelo de Avrami parecem apresentar independência entre si, em relação aos valores numéricos encontrados das constantes cinéticas.

De modo geral, nota-se que os valores numéricos dos parâmetros “ n_i ”, das últimas etapas cinéticas, são maiores que os anteriores. Esse parâmetro é determinado pelas inclinações das curvas linearizadas do modelo de Avrami, as quais se relacionam diretamente com as quantidades adsorvidas. Assim, quando as quantidades adsorvidas aumentam consideravelmente, os respectivos valores de “ n_i ”, para uma dada faixa cinética de adsorção analisada, também seguem essa mesma tendência. Portanto, os altos valores de “ n_i ” das últimas etapas cinéticas ($n_{\text{Avrami}5}$ ou $n_{\text{Avrami}6}$), os quais apresentam valores numéricos relativamente altos, parecem se relacionar mais diretamente com modificações das características físicas do adsorvente. Essas modificações podem ser provocadas, provavelmente, pela extensa difusão das moléculas do corante, da água e pelos componentes do tampão utilizado para o interior da estrutura interna da quitosana, provocando inchamentos e rupturas de parte das cadeias poliméricas da quitosana. Esse fenômeno já foi identificado em trabalhos de adsorção conduzidos em nosso laboratório, utilizando-se a quitosana como adsorvente [67].

Tabela 10: Constantes Cinéticas do modelo de difusão intrapartícula, para as adsorções do corante Azul de Remazol em Sil-Quit-R, em relação à temperatura e à concentração inicial do corante.

T °C	k_{Dif2}	k_{Dif3}	k_{Dif4}	k_{Dif5}	k_{Dif6}
23	mg.g⁻¹min^{-1/2}	mg.g⁻¹min^{-1/2}	mg.g⁻¹min^{-1/2}	mg.g⁻¹min^{-1/2}	mg.g⁻¹min^{-1/2}
[mg.L⁻¹]	10-40	40-60	60-150	150-270	270-390
25°	0,10	0,59	0,07	0,25	0,46
Reta	10-20	20-60	60-240	240-270	270-390
35°	0,17	0,45	0,16	0,94	0,19
Reta	40-360	360-390	-	-	-
45°	0,35	0,08	-	-	-
Reta	40-90	90-210	210-240	240-390	-
55°	0,68	0,23	0,75	0,19	-
T °C	k_{Dif2}	k_{Dif3}	k_{Dif4}	k_{Dif5}	k_{Dif6}
100	mg.g⁻¹min^{-1/2}	mg.g⁻¹min^{-1/2}	mg.g⁻¹min^{-1/2}	mg.g⁻¹min^{-1/2}	mg.g⁻¹min^{-1/2}
[mg.L⁻¹]	20-60	60-90	90-270	270-330	330-390
25°	0,65	1,76	0,42	1,59	0,38
Reta	10-90	90-180	180-270	270-300	300-390
35°	0,65	2,09	0,40	7,24	0,75
Reta	90-180	180-240	240-270	270-390	-
45°	0,95	2,30	0,02	0,91	-
Reta	15-20	20-90	90-210	210-390	-
55°	4,87	0,39	2,41	0,72	-
T °C	k_{Dif2}	k_{Dif3}	k_{Dif4}	k_{Dif5}	k_{Dif6}
200	mg.g⁻¹min^{-1/2}	mg.g⁻¹min^{-1/2}	mg.g⁻¹min^{-1/2}	mg.g⁻¹min^{-1/2}	mg.g⁻¹min^{-1/2}
[mg.L⁻¹]	40-180	180-390	-	-	-
25°	0,85	3,48	-	-	-
Reta	40-180	180-390	-	-	-
35°	0,59	2,89	-	-	-
Reta	90-180	180-210	210-390	-	-
45°	2,59	7,73	2,01	-	-
Reta	60-210	210-390	-	-	-
55°	1,33	1,98	-	-	-
T °C	k_{Dif2}	k_{Dif3}	k_{Dif4}	k_{Dif5}	k_{Dif6}
400	mg.g⁻¹min^{-1/2}	mg.g⁻¹min^{-1/2}	mg.g⁻¹min^{-1/2}	mg.g⁻¹min^{-1/2}	mg.g⁻¹min^{-1/2}
[mg.L⁻¹]	20-60	20-210	210-270	270-390	-
25°	1,37	2,53	5,86	1,30	-
Reta	90-180	180-390	-	-	-
35°	1,60	7,52	-	-	-
Reta	90-390	-	-	-	-
45°	3,44	-	-	-	-
Reta	120-240	240-390	-	-	-
55°	3,86	8,02	-	-	-
T °C	k_{Dif2}	k_{Dif3}	k_{Dif4}	k_{Dif5}	k_{Dif6}
600	mg.g⁻¹min^{-1/2}	mg.g⁻¹min^{-1/2}	mg.g⁻¹min^{-1/2}	mg.g⁻¹min^{-1/2}	mg.g⁻¹min^{-1/2}
[mg.L⁻¹]	60-120	120-240	240-390	-	-
25°	0,64	1,81	3,89	-	-
Reta	120-180	180-390	-	-	-
35°	6,64	4,99	-	-	-
Reta	20-120	120-210	210-300	300-330	330-390
45°	4,70	2,91	7,32	21,63	3,86
Reta	20-90	90-180	180-390	-	-
55°	7,77	2,65	9,55	-	-

T °C	k_{Dif2} mg.g ⁻¹ min ^{-1/2}	k_{Dif3} mg.g ⁻¹ min ^{-1/2}	k_{Dif4} mg.g ⁻¹ min ^{-1/2}	k_{Dif5} mg.g ⁻¹ min ^{-1/2}	k_{Dif6} mg.g ⁻¹ min ^{-1/2}	
800 [mg.L ⁻¹]	60-390	-	-	-	-	
25°	5,81	-	-	-	-	
Reta	60-240	240-270	270-390	-	-	
35°	4,86	28,06	5,97	-	-	
Reta	20-180	180-240	240-330	330-390	-	
45°	1,72	4,97	11,32	3,29	-	
Reta	90-390	-	-	-	-	
55°	10,56	-	-	-	-	
Temp. °C	23 (mg.L ⁻¹)	100 (mg.L ⁻¹)	200 (mg.L ⁻¹)	400 (mg.L ⁻¹)	600 (mg.L ⁻¹)	800(mg.L ⁻¹)
	I_{Dif1}	I_{Dif1}	I_{Dif1}	I_{Dif1}	I_{Dif1}	I_{Dif1}
25°	-2,700	3,33	0,55	-21,85	-4,15	-5,31
35°	-0,53	-6,75	-1,18	5,30	-0,57	9,97
45°	1,26	-4,85	-4,21	-5,25	4,90	-13,38
55°	0,64	-1,22	-1,52	-2,26	4,91	-0,65

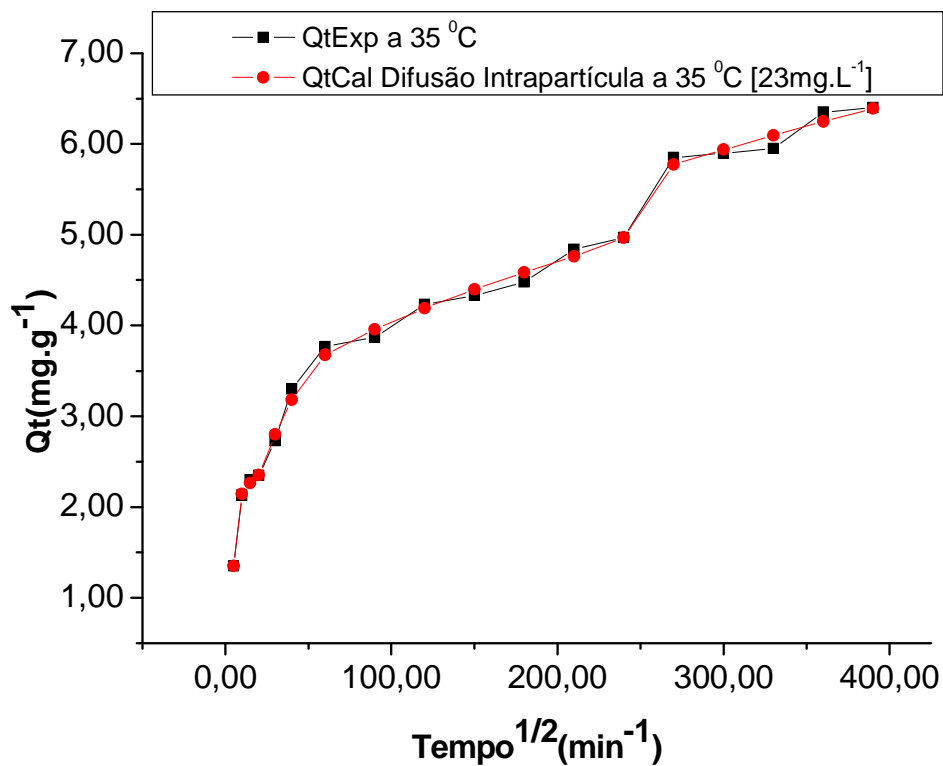


Figura 36. Confrontação do modelo cinético de difusão intrapartícula, na concentração inicial do corante 23 mg/L a 35 °C.

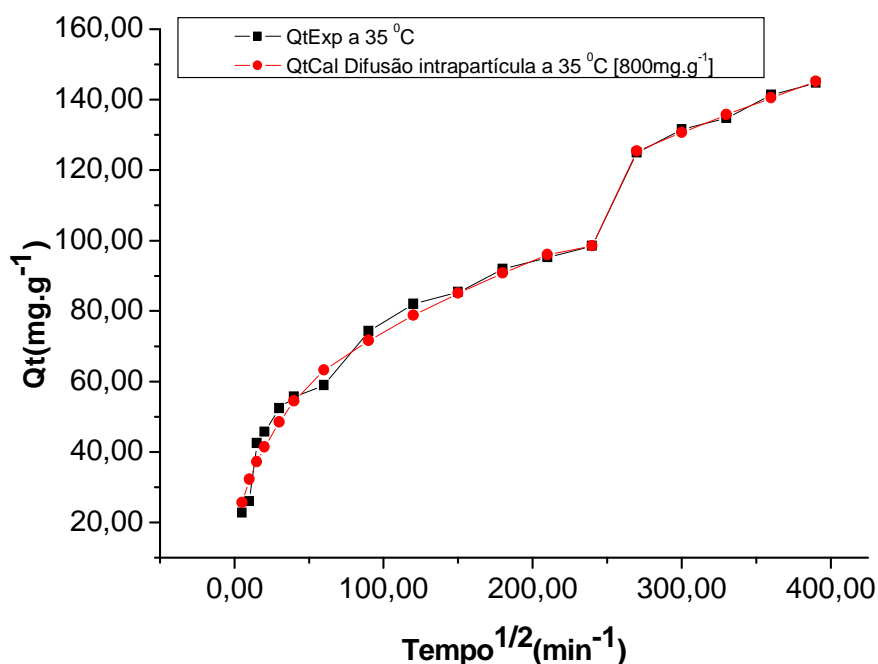


Figura 37. Confrontação do modelo cinético de difusão intrapartícula, na concentração inicial do corante 800 mg/L a 35 °C.

O modelo de difusão intrapartícula pode fornecer algumas informações sobre os mecanismos de interação do corante com o material adsorvente. Os gráficos deste modelo são construídos fazendo-se Q_t versus $t^{1/2}$. De um modo geral, observam-se três porções lineares nesses gráficos. A primeira etapa do processo cinético de difusão intrapartícula, a qual é relacionada com a difusão externa do corante da solução para a superfície do material adsorvente [67,69, 71- 74]. A segunda etapa cinética se relaciona ao estágio de adsorção gradual onde a difusão ocorre dentro da partícula e é a etapa limitante do processo de adsorção. Nestas etapas ocorrem propriamente os processos de difusão intrapartícula, pois o adsorbato penetra nos poros do material de tal maneira que causa, após determinado tempo, a saturação dos sítios de adsorção do adsorvente, diminuindo assim, a cinética de adsorção. A terceira etapa é o estágio de equilíbrio final, onde a difusão dentro da partícula começa a diminuir, pois

a concentração do adsorbato em solução diminui consideravelmente [68,69,71-74].

A validade do modelo intrapartícula pode ser checada pela comparação entre os valores experimentais e calculados. Nas figuras 36 e 37 observam-se relativos bons ajustes do modelo de difusão intrapartícula aos valores experimentais. Foram encontrados vários valores para as constantes de difusão intrapartícula, k_{Dif} , em função do tempo de contato. De modo geral, essas constantes aumentam com a concentração inicial do corante, nos primeiros tempos de adsorção, sugerindo que a adsorção ocorre inicialmente na superfície do material híbrido. Após os tempos iniciais de contato do corante, em torno de 50 a 100 minutos, percebe-se que os valores de k_{Dif} começam a diminuir sugerindo que, nessas etapas, o corante já se encontra quase todo presente no interior do material adsorvente. Os valores de I_{Dif}^2 foram todos pequenos ou mesmo negativos, sugerindo que a difusão é o principal mecanismo de interação do corante com o material.

4.3-Modelagem de Adsorção no Equilíbrio

Uma isoterma de equilíbrio é a informação mais importante para se modelar processos isotérmicos de separação [75] e descreve quantitativamente a distribuição de equilíbrio de um soluto entre as duas fases envolvidas no processo em uma larga faixa de concentração [76-77]. Diversos modelos de equilíbrio têm sido desenvolvidos para calcular parâmetros das interações adsorbato/adsorvente. Nesse trabalho, as modelagens serão apresentadas em relação ao número de parâmetros calculáveis dos modelos utilizados. Na figura 38, são mostrados os gráficos de equilíbrio para as temperaturas de 25, 35, 45 e 55 °C [78-79].

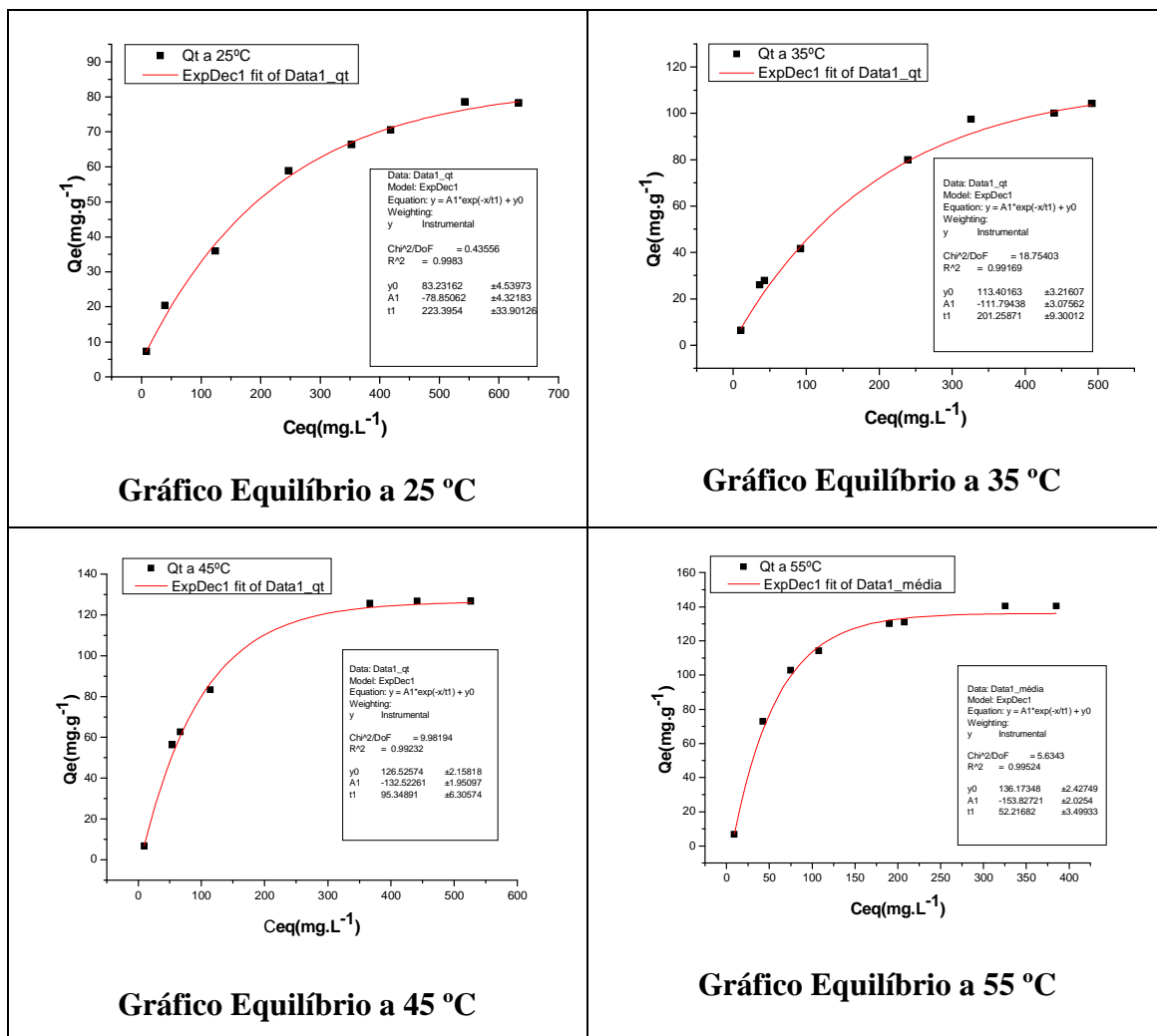


Figura 38. Valores de equilíbrio do corante A.R. nas temperaturas de 25, 35, 45 e 55 °C.

4.3.1- Modelos de Isotermas com Dois Parâmetros.

As confrontações dos valores experimentais de adsorção ($q_{\text{emáx}}^{\text{Exp}}$) com os valores calculados obtidos pelos modelos de Langmuir e Freundlich ($q_{\text{emáx}}^{\text{Calc}}$) são mostradas nas figuras 39 e 40 e são exemplos dos ajustes dos dados experimentais aos modelos calculados. Os valores dos parâmetros calculados desses modelos são mostrados na Tabela 11. No modelo de adsorção de Freundlich percebe-se um melhor ajuste do modelo calculado aos valores experimentais. Apesar de os valores dos coeficientes lineares terem sido relativamente bons, os valores experimentais se ajustaram razoavelmente bem apenas nos primeiros pontos de cada curva

de adsorção para esses modelos. Fica bem evidenciado que outros modelos de adsorção no equilíbrio, além dos modelos de Langmuir e Freundlich, devem ser utilizados para descrever os processos de interação do corante azul de remazol com o híbrido Sil-Quit-R de maneira mais satisfatória.

Tabela 14: Modelos de Langmuir e Freundlich.

Langmuir T °C	$q_{\text{emax}}^{\text{Exp}}$ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	$q_{\text{emax}}^{\text{Cal}}$ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	Δq_e ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)		K_L ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$) 10^3
25° C	78,51	56,87	21,64		4,15
35° C	104,18	66,84	37,34		3,64
45° C	126,87	103,10	23,77		8,24
55° C	140,46	107,23	33,23		8,38
Freundlich T °C	$q_{\text{emax}}^{\text{Exp}}$ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	$q_{\text{emax}}^{\text{Cal}}$ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	Δq_e ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	n	K_F ($\text{mg}^{1-1/n}\cdot\text{L}^{1/n}\cdot\text{g}^{-1}$) 10^3
25° C	78,51	88,64	10,13	1,79	2,42
35° C	104,18	121,65	17,47	1,48	1,85
45° C	126,87	172,78	45,91	1,45	2,48
55° C	140,46	214,99	74,53	1,33	2,50

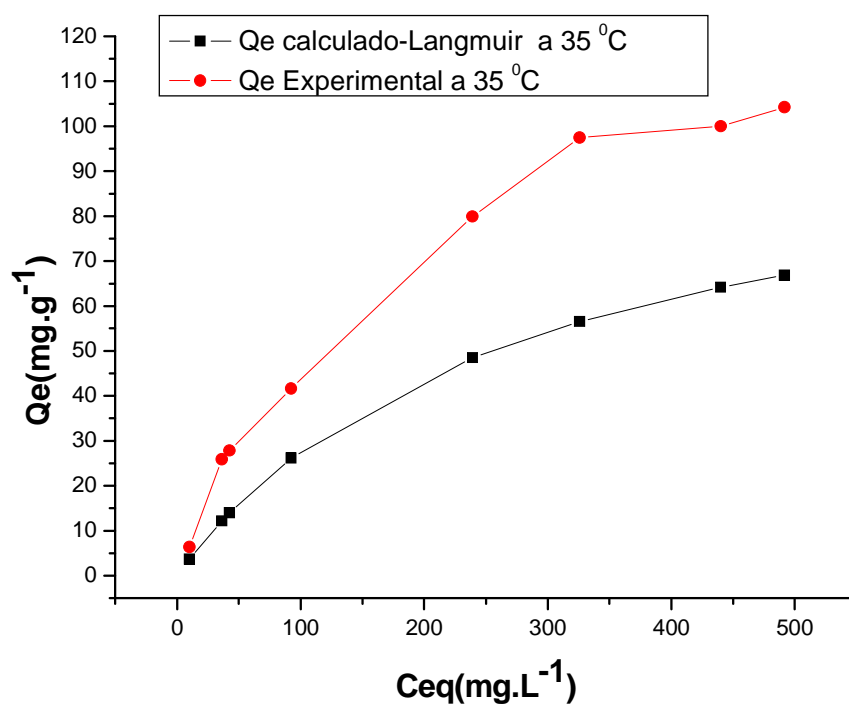


Figura 39. Valores para o modelo de Langmuir a 35 °C.

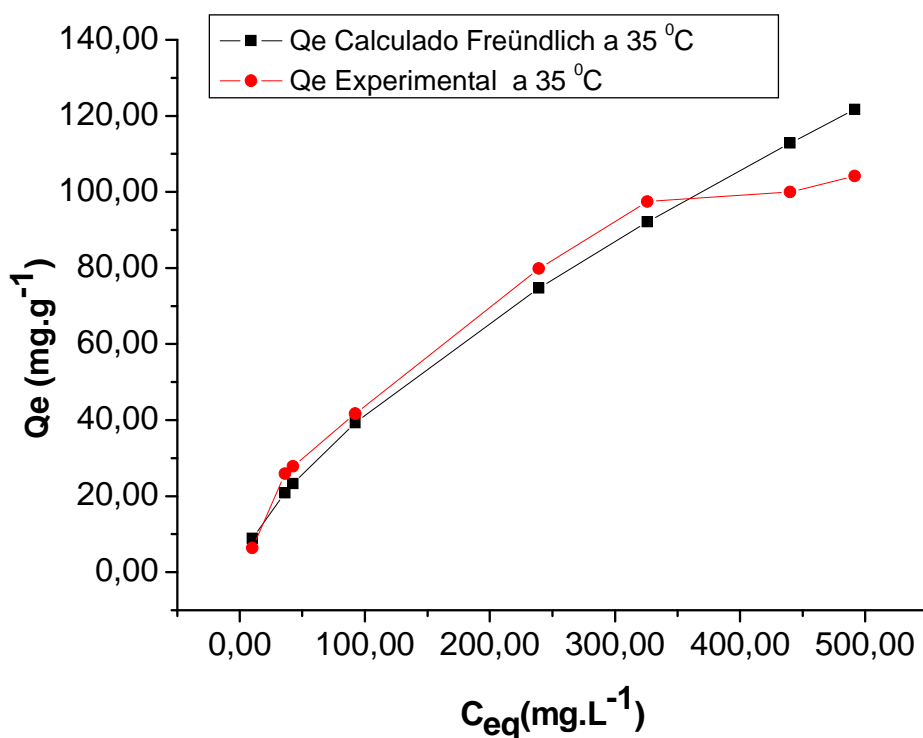


Figura 40. Valores para o modelo de Freundlich a 35 °C.

4.3.2- Modelos de Isotermas com Três Parâmetros.

As confrontações dos valores experimentais de adsorção ($q_{e_{max}} \text{Exp}$) com os valores calculados ($q_{e_{max}} \text{Calc}$) obtidos pelos modelos Langmuir-Freundlich, Redlich-Peterson I e II, Sips, Fritz-Schlunder I, Radke-Prausnitz I, II e III e de Tóth, são mostradas nas Figuras 42 a 49 (Anexo IV). Os valores dos parâmetros calculados são apresentados na Tabela 12. De modo geral, obtiveram-se melhores ajustes aos valores experimentais aos valores calculados, em relação aos modelos com dois parâmetros ajustáveis. Esses modelos combinam elementos dos modelos de Langmuir e Freundlich, levando-se em consideração que os processos de adsorções que ocorrem nas interfaces sólido/solução ocorrem em sítios heterogêneos, podendo ser em mono ou policamadas. Pelos valores obtidos de Δq_e observados na tabela 12, nota-se que os modelos de Redlich- Peterson I e

Sips apresentaram uma pequena diferença entre os valores de q_{emaxCal} e q_{emaxExp} indicando assim, relativos bons ajustes matemáticos para esses modelos. Para os modelos de Radke-Prausnitz I, II e III, os valores de Δq_e apresentaram valores discrepantes para os experimentos realizados a 25 °C. Para os outros experimentos realizados, os valores de q_{emaxCal} e q_{emaxExp} apresentaram bons ajustes, conforme a utilização da equação 40;

$$\Delta q_e = 100. \sqrt{\frac{\sum (q_{e\text{Cal}} - q_{e\text{Exp}})^2}{N - 1}} \quad (40)$$

Tabela 15: Valores dos parâmetros ajustáveis dos modelos de não-lineares.

Lamguir-Freundlich	q_{emaxCal} (mg.g ⁻¹)	q_{emaxExp} (mg.g ⁻¹)	Δq_e (mg.g ⁻¹)	m_{LF}	K_{LF} (L.mg ⁻¹)	
25° C	69,21	78,51	9,30	1	0,011	
35° C	89,03	104,23	15,20	1	0,012	
45° C	114,45	126,87	12,42	1	0,017	
55° C	129,71	140,46	10,75	1	0,031	
Redlich-Peterson I	q_{emaxCal} (mg.g ⁻¹)	q_{emaxExp} (mg.g ⁻¹)	Δq_e (mg.g ⁻¹)	A_{RP1} (L.g ⁻¹)	B_{RP1} (L.mg ⁻¹)	β
25° C	80,70	78,51	2,19	0,67756	0,01881	0,84
35° C	105,38	104,18	1,20	0,73911	0,00498	1
45° C	130,42	126,87	3,55	1,57148	0,01015	1
55° C	144,47	140,46	4,01	3,06023	0,01853	1
Redlich-Peterson II	q_{emaxCal} (mg.g ⁻¹)	q_{emaxExp} (mg.g ⁻¹)	Δq_e (mg.g ⁻¹)	A_{RP2} (L.g ⁻¹)	B_{RP2} (L.mg ⁻¹)	$1-\beta$
25° C	97,02	78,51	18,51	0,15227	0,99082	1
35° C	122,14	104,18	17,96	0,24625	0,98817	1
45° C	155,33	126,87	28,46	0,2960	1	1
55° C	190,81	140,46	50,35	0,4955	1	1
Sips	q_{emaxCal} (mg.g ⁻¹)	q_{emaxExp} (mg.g ⁻¹)	Δq_e (mg.g ⁻¹)	$1/m_s$	K_s (L.mg ⁻¹)	
25° C	73,61	80,04	3,43	0,78	1,26E-3	
35° C	96,78	104,18	7,40	0,65	9,3E-4	
45° C	120,99	126,87	5,88	0,60	9,0E-4	
55° C	137,45	140,46	3,01	0,58	1,57E-3	
Fritz-Schlunder I	q_{emaxCal} (mg.g ⁻¹)	q_{emaxExp} (mg.g ⁻¹)	Δq_e (mg.g ⁻¹)	m_{FS1}	K_{FS1} (L.mg ⁻¹)	
25° C	89,78	78,51	11,27	0,30	1,0	
35° C	116,71	104,18	12,53	0,23	1,0	
45° C	149,96	130,00	19,96	0,20	1,0	
55° C	182,36	140,46	41,90	0,13	1,0	

Radke- Prausnitz I	$q_{\text{emax}}^{\text{Cal}}$ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	$q_{\text{emax}}^{\text{Exp}}$ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	Δq_e ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	m_{RP1} ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$)	K_{RP1} ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$)
25° C	80,49	67,48	13,01	0,82	8,79E-3
35° C	106,11	104,23	1,88	0,83	7,59E-3
45° C	131,04	126,87	4,17	0,92	1,33E-2
55° C	145,40	140,46	4,94	0,94	2,37E-2
Radke- Prausnitz II	$q_{\text{emax}}^{\text{Cal}}$ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	$q_{\text{emax}}^{\text{Exp}}$ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	Δq_e ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	m_{RP2} ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$)	K_{RP2} ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$)
25° C	80,75	33,68	47,07	0,83	2,07E-2
35° C	105,80	104,18	1,62	0,94	7,49E-3
45° C	130,77	126,87	3,90	0,96	1,306E-2
55° C	145,14	140,46	4,68	0,97	2,32E-2
Radke- Prausnitz III	q_e ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	$q_{\text{emax}}^{\text{Exp}}$ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	Δq_e	m_{RP3} ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$)	K_{RP3} ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$)
25° C	80,71	36,02	44,69	0,16	1,88E-2
35° C	105,81	104,18	1,63	0,05	7,49E-3
45° C	130,77	126,87	3,90	0,03	1,31E-2
55° C	145,14	140,46	4,68	0,02	2,61E-2
Tóth	$q_{\text{emax}}^{\text{Cal}}$ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	$q_{\text{emax}}^{\text{Exp}}$ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	Δq_e ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	m_{T}	K_{T}
25° C	79,85	80,00	0,15	0,96	6,53E-3
35° C	105,00	218,80	113,80	1,05	3,40E-3
45° C	127,69	701,63	573,94	1,21	2,14E-3
55° C	138,73	725,30	586,57	1,21	3,75E-3

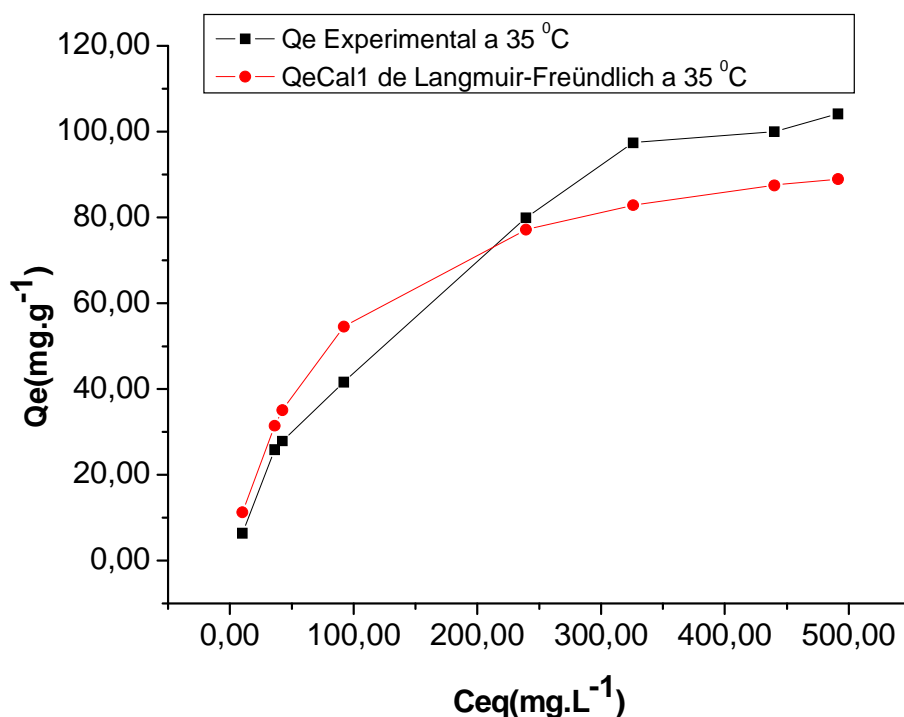


Figura 41. Confrontação dos valores de Langmuir-Freundlich a 35 °C.

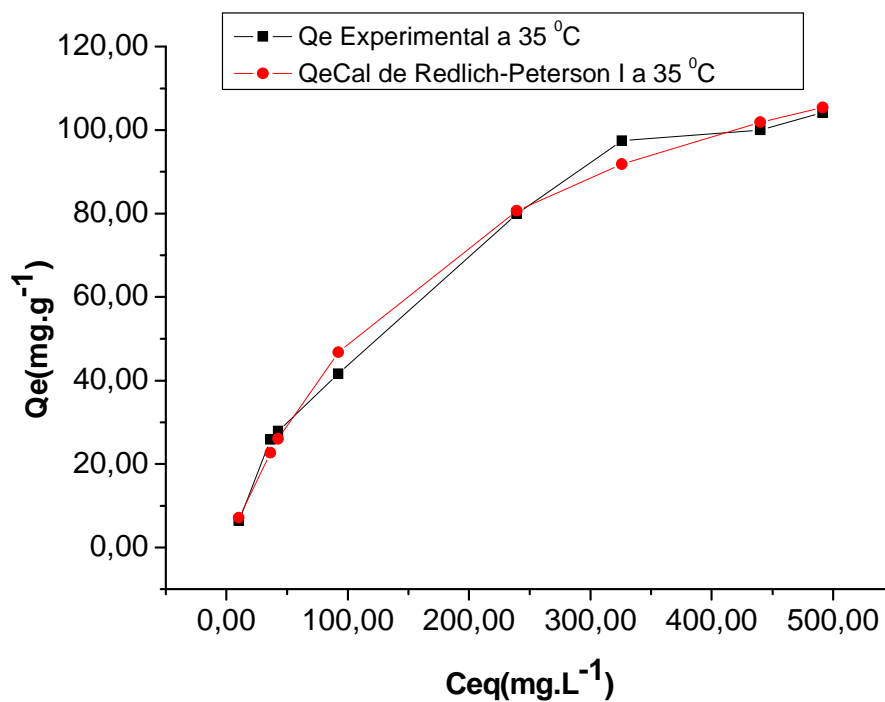


Figura 42. Confrontação dos valores de Redlich-Peterson I a 35 °C.

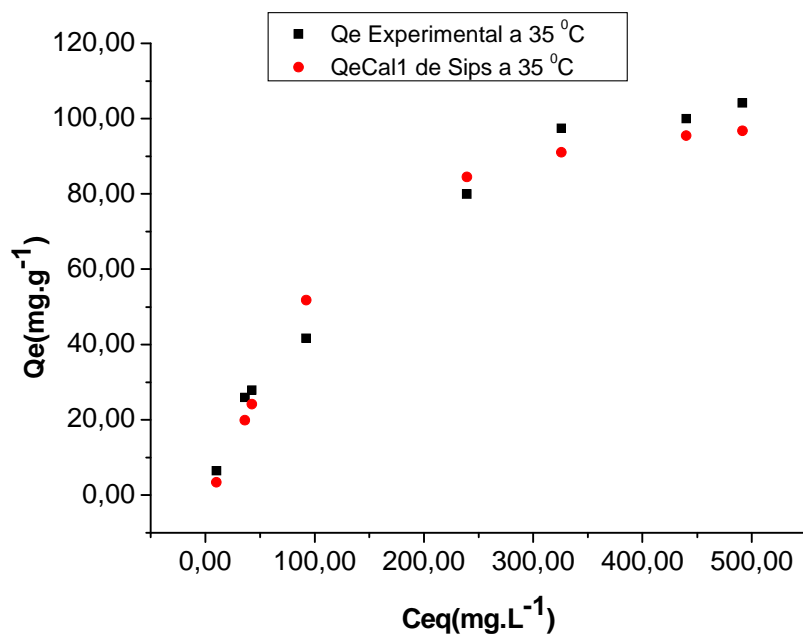


Figura 43. Confrontação dos valores de Sips a 35°C.

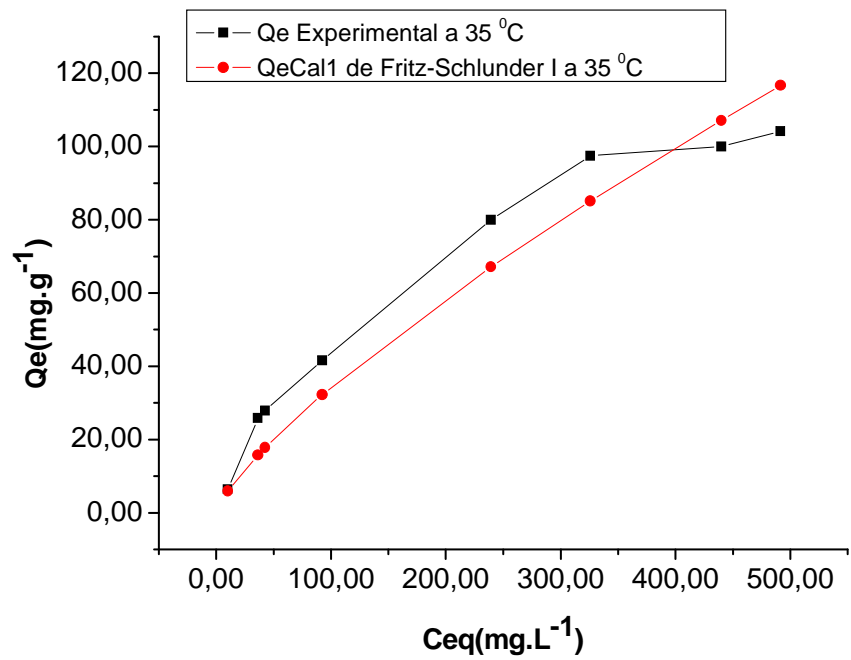


Figura 44. Confrontação dos valores de Fritz-Schlunder I a 35 °C.

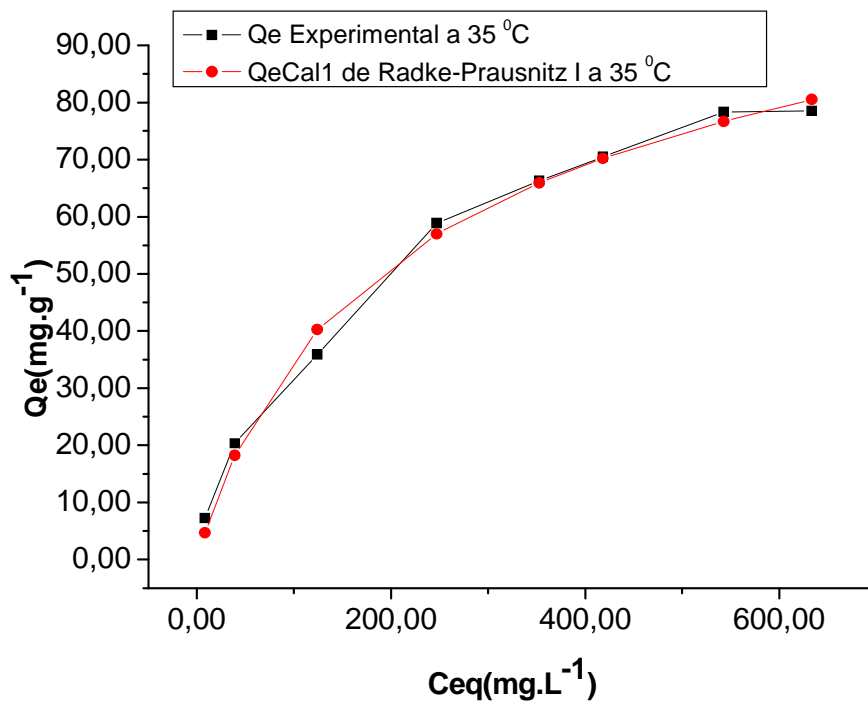


Figura 45. Confrontação dos valores de Radke-Prausnitz I a 35 °C.

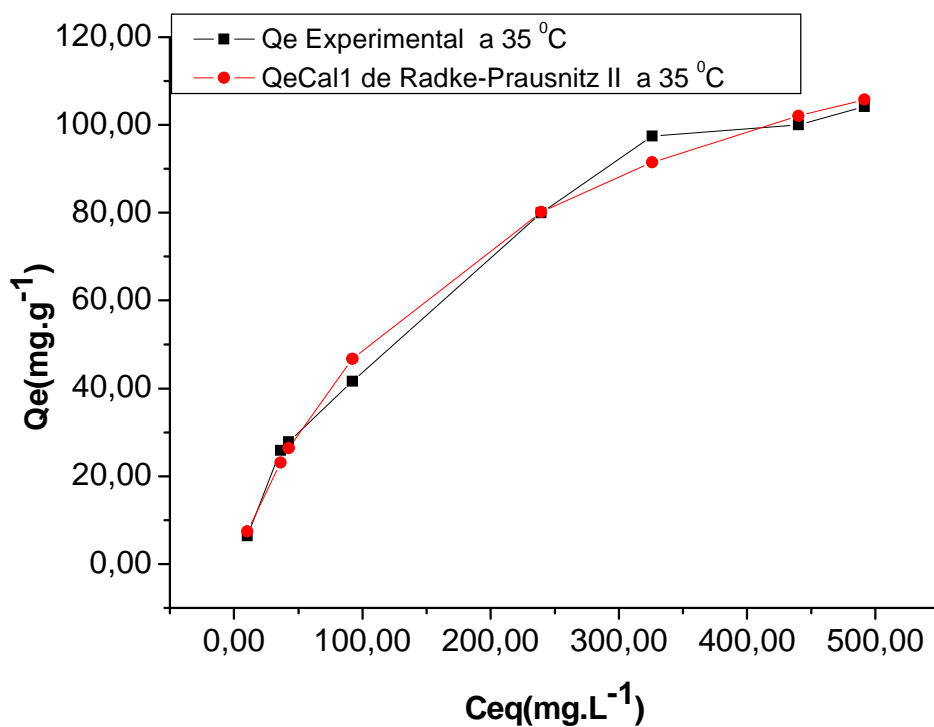


Figura 46. Confrontação dos valores de Radke-Prausnitz II a 35 °C.

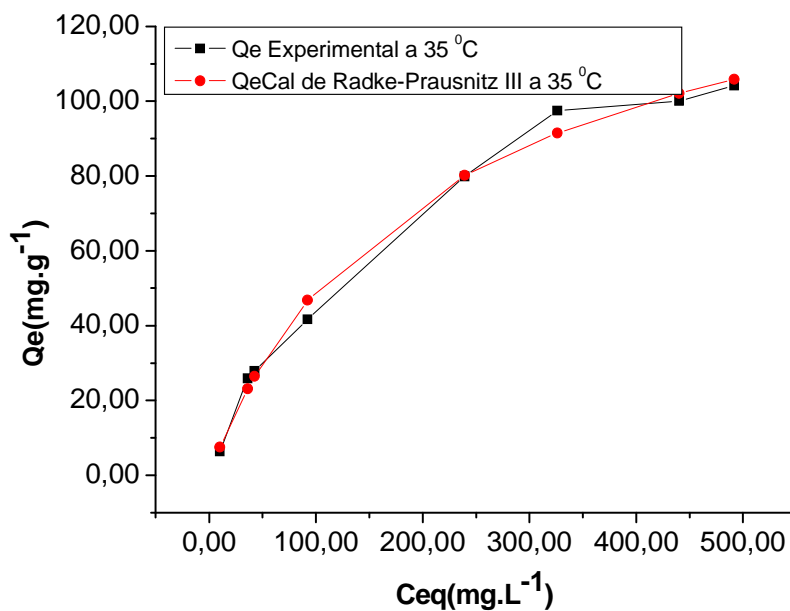


Figura 47. Confrontação dos valores de Radke-Prausnitz III a 35 °C.

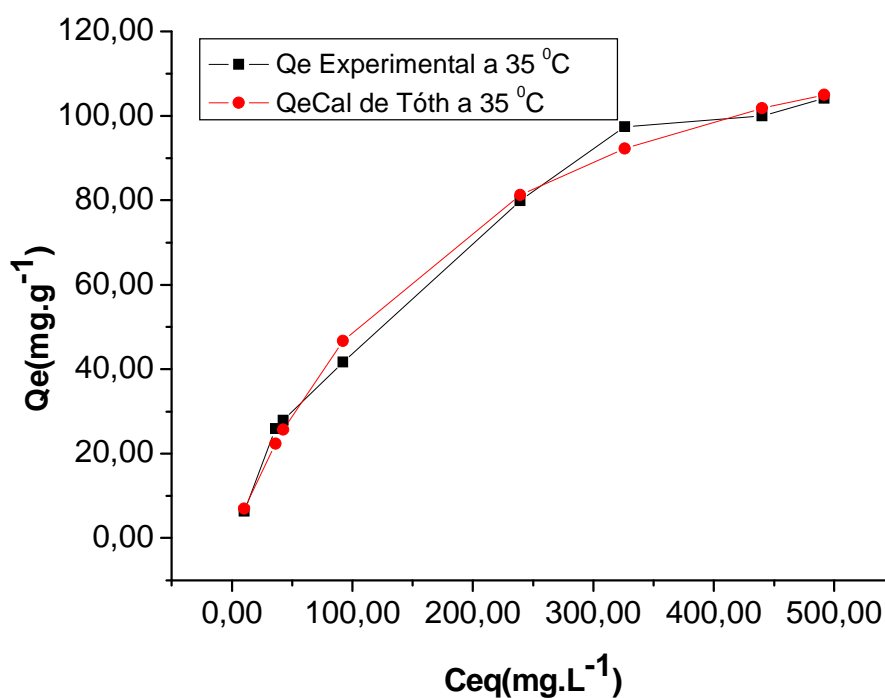


Figura 48. Confrontação dos valores de Tóth a 35 °C.

4.3.3- Modelos de Isotermas com Quatro Parâmetros.

As confrontações dos valores experimentais de adsorção (q_e Exp) com os valores calculados obtidos pelos modelos Fritz-Schlunder II, Fritz-Schlunder III, Baudu I e Baudu II, os valores ($q_{e\max}$ Calc) são mostradas nas figuras 50 a 53 (Anexo IV). Os valores dos parâmetros calculados são apresentados na tabela 13.

Tabela 16. Valores dos parâmetros ajustáveis dos modelos de não-Lineares.

Fritz-Schlunder II	$q_{e\max}$ Cal (mg.g ⁻¹)	$q_{e\max}$ Exp (mg.g ⁻¹)	Δq_e (mg.g ⁻¹)	α	β	A_{FS2}	B_{FS2}
25° C	80,10	78,51	1,59	0,71	1	1,47	1,31E-3
35° C	104,00	102,35	1,65	0,83	1	1,29	2,30E-3
45° C	130,23	126,87	3,36	0,99	1	1,58	9,90E-3
55° C	140,89	140,46	0,43	0,91	1	3,55	1,20E-2

Fritz-Schlunder III	$q_{\text{emax}}^{\text{Cal}}$ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	$q_{\text{emax}}^{\text{Exp}}$ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	Δq_e ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	α	β	A_{FS3}	B_{FS3}	
25° C	79,69	78,51	1,18	0,46	1,18 E-14	79,69	19,38	
35° C	110,15	104,18	5,97	0,54	1,08 E-14	109,97	29,97	
45° C	136,80	126,87	9,93	0,41	1,00 E-14	150,00	14,09	
55° C	155,57	140,46	15,11	0,35	1.02 E-14	150,00	7,92	
Baudu I	$q_{\text{emax}}^{\text{Cal}}$ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	$q_{\text{emax}}^{\text{Exp}}$ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	Δq_e ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)			x	y	b_0
25° C	79,27	80,00	-0,73			1,84 E-16	0,03	6,09E-3
35° C	105,38	110,00	-4,62			1.08 E-14	0,04	5,97E-3
45° C	129,15	117,60	11,55			0.28542	0,02	4,12E-3
55° C	141,73	78,06	63,67			1	0,10	9,70E-4
Baudu II	$q_{\text{emax}}^{\text{Cal}}$ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	$q_{\text{emax}}^{\text{Exp}}$ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	Δq_e ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)			x	y	b_0
25° C	97,38	78,51	18,87			3,28E-15	9,40E-17	0,90
35° C	122,50	104,18	18,38			1,00E-14	8,19E-15	0,89
45° C	155,96	126,87	29,09			9,99E-15	2,36E-15	0,008
55° C	190,82	140,46	50,36			9,98E-15	8,82E-15	0,012

No modelo de adsorção de Fritz-Schlunder II foram encontrados os melhores ajustes matemáticos. Para o modelo de Fritz-Schlunder III encontraram-se ajustes relativamente bons aos dados experimentais somente a 25 e 35 °C, como mostrados graficamente nas Figuras 50 a 53.

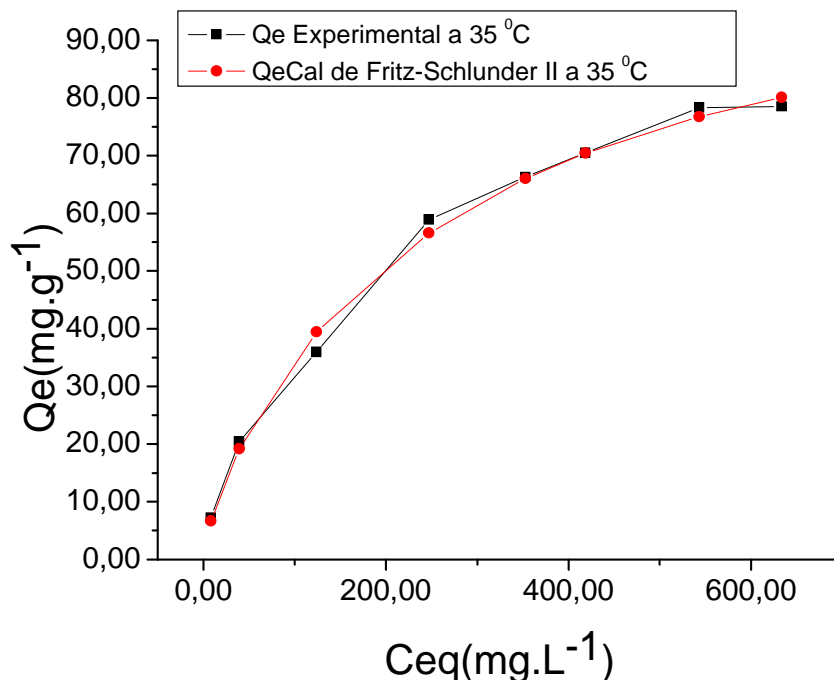


Figura 49. Confrontação dos de Fritz-Schlunder II a 35 °C.

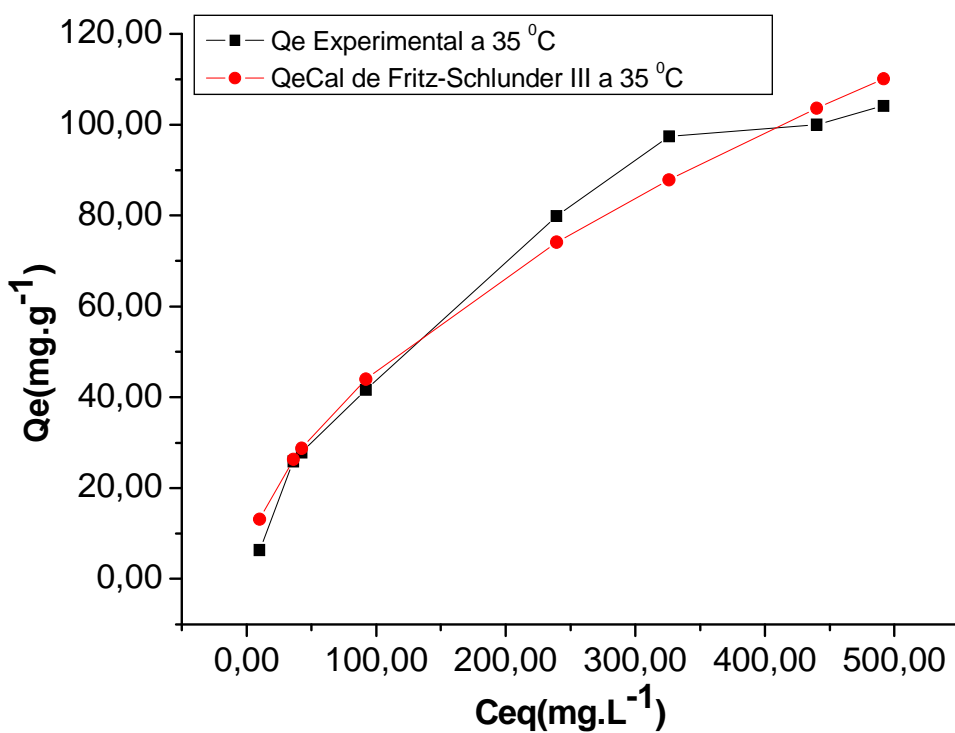


Figura 50. Confrontação dos valores de Fritz-Schlunder III a 35 °C.

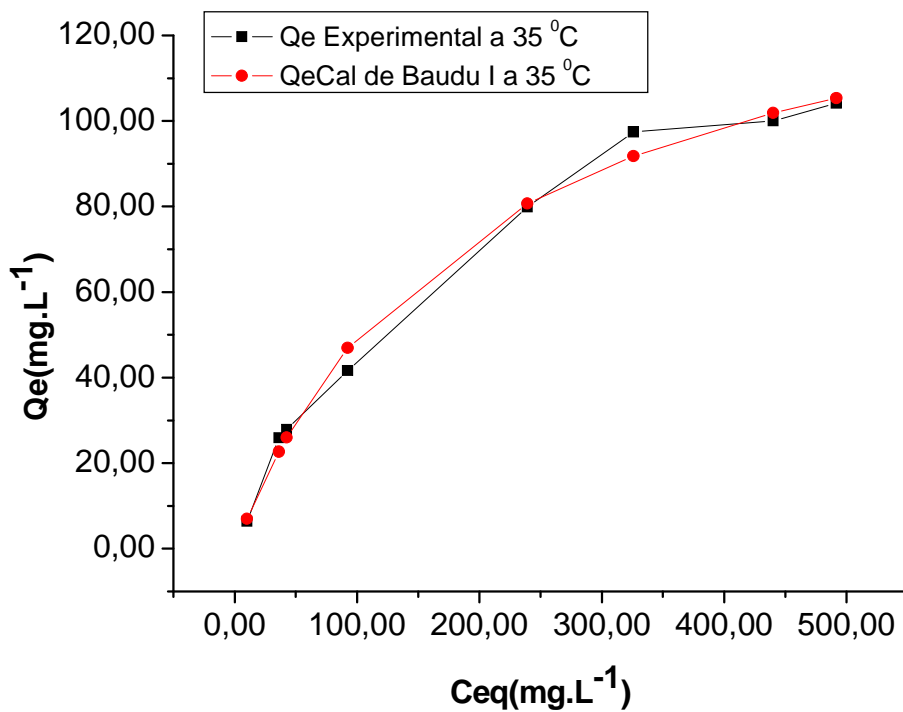


Figura 51. Confrontação dos valores de Baudu I a 35 °C.

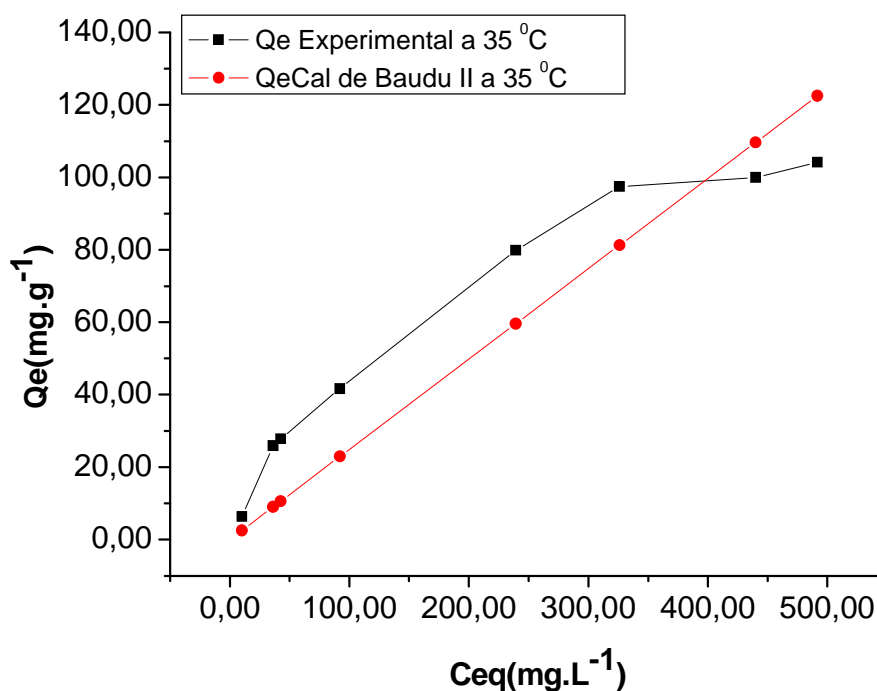


Figura 52. Confrontação dos valores de Baudu II a 35 °C.

4.3.4- Modelo de Isotermas com Cinco Parâmetros.

As confrontações dos valores experimentais de adsorção ($q_{\text{e,max}}\text{Exp}$) com os valores calculados obtidos pelo modelo de Fritz-Schlunder IV, para os valores ($q_{\text{e,max}}\text{Calc}$) são mostradas na Figura 54. Os valores das constantes de equilíbrio são apresentados na Tabela 14, para todos os modelos de quatro parâmetros citados.

Tabela 17. Valores dos parâmetros ajustáveis dos modelos de não-Lineares.

Fritz-Schlunder IV	$q_{\text{e,max}}\text{Cal}$ (mg.g ⁻¹)	$q_{\text{e,max}}\text{Exp}$ (mg.g ⁻¹)	Δq_e (mg.g ⁻¹)	m_1	m_2	K_1	K_2
25° C	80,31	78,51	1,80	0,68	1	1,35	1,06E-3
35° C	105,60	104,18	1,42	0,89	1	0,52	3,01E-3
45° C	126,97	126,87	0,10	0,97	1	1,30	8,91E-3
55° C	143,70	140,46	3,24	0,94	1	1,84	1,84

Neste modelo percebe-se um excelente ajuste dos valores experimentais com os valores calculados.

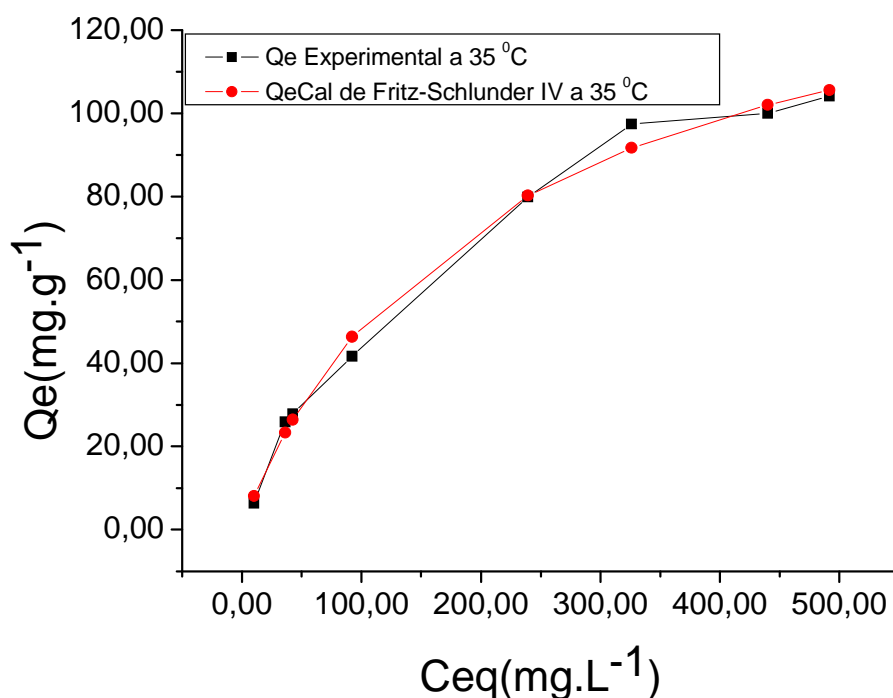


Figura 53. Confrontação dos valores de Fritz-Schlunder IV a 35 °C.

Os modelos de Langmuir, Freundlich, Langmuir-Freundlich, Redlich-Peterson II, Fritz-Schlunder I, Fritz-Schlunder II, Tóth e Baudu I e II apresentaram valores de $q_{e\max}^{\text{Cal}}$ discrepantes em relação aos valores de $q_{e\max}^{\text{Exp}}$, não sendo adequados para descreverem as isotermas de adsorção nos equilíbrios químicos. Os modelos de Radke-Prausnitz I, II e III apresentam valores de $q_{e\max}^{\text{Cal}}$ próximos aos valores de $q_{e\max}^{\text{Exp}}$, para os experimentos realizados nas temperaturas de 25 e 35 °C. Nos demais casos, estes valores apresentam altos valores de Δq_e . Os modelos de Redlich-Peterson I, Sips e Fritz-Schlunder IV mostraram ser os mais adequados para descrever as isotermas de adsorção, tendo em vista que os valores experimentais ajustaram-se perfeitamente aos valores calculados, com uma diferença máxima entre os modelos de 5%.

4.4-Estudo Termodinâmico da Interação do Corante Azul de Remazol com o Híbrido Sílica/Quitossana.

A variação da entalpia de adsorção ($\Delta_{\text{ads}}H$) é uma função de estado, a qual pode ser calculada através da quantidade de calor (energia), do sistema para a vizinhança, ou vice-versa, durante uma transformação isobárica, em um processo de adsorção na interface sólido/solução. Nesses processos, as variações de volume de sólidos e líquidos associadas aos processos de expansão ou compressão são consideradas desprezíveis. Portanto, a variação da entalpia é diretamente proporcional, principalmente, à variação de energia interna do sistema [80].

No estudo de adsorção do corante reativo azul de remazol no híbrido sílica/quitossana, o valor da $\Delta_{\text{ads}}H$ foi encontrada pelo método de van't Hoff, construindo-se o gráfico de $\ln K_{\text{eq}}$ vs $1/T$, mostrado na figura 54. Em geral, quando se obtém retas nos gráficos de van't Hoff, assume-se que as entalpias de adsorção são invariáveis em relação à temperatura. Porém, isso nem sempre ocorre em vários sistemas de adsorção na interface sólido/solução [80-82]. Nesse trabalho, levando-se em consideração a curvatura observada no gráfico da figura 40, observa-se que existe mais de um valor numérico para a entalpia de adsorção, em relação à temperatura de adsorção. Assim, deve-se utilizar uma regressão polinomial de segunda ordem obtida por análise polinomial adequada. Derivando a equação (36), e utilizando os parâmetros da equação quadrática, cujos valores se encontram acima, obteremos os seguintes valores de Entalpia, Entropia e Energia Livre de Gibbs:

$$\frac{\partial(\ln K)}{\partial\left(\frac{1}{T}\right)} = b + 2Ct \quad (37)$$

Cujos valores para as temperaturas de 25, 35, 45 e 55 °C foram encontradas segundo os valores abaixo:

$$\frac{\partial(\ln K)}{\partial\left(\frac{1}{T}\right)} = -56.168,98383 + (2 * (8,26508E6 * 0,00335)) = -792,94713 \text{ (25}^\circ\text{C)}$$

$$\frac{\partial(\ln K)}{\partial\left(\frac{1}{T}\right)} = -56.168,98383 + (2 * (8,26508E6 * 0,00324)) = -2.611,26543 \text{ (35}^\circ\text{C)}$$

$$\frac{\partial(\ln K)}{\partial\left(\frac{1}{T}\right)} = -56.168,98383 + (2 * (8,26508E6 * 0,00314)) = -4.264,28143 \text{ (45}^\circ\text{C)}$$

$$\frac{\partial(\ln K)}{\partial\left(\frac{1}{T}\right)} = -56.168,98383 + (2 * (8,26508E6 * 0,00305)) = -5.751,99533 \text{ (55}^\circ\text{C)}$$

Os resultados obtidos dos cálculos termodinâmicos utilizando-se as equações 31 a 36, descritas anteriormente na Introdução desse trabalho. Os resultados dos parâmetros termodinâmicos são mostrados na Tabela 15.

Tabela 19. Parâmetros termodinâmicos da adsorção do corante AR no material híbrido sílica/quitosana.

°C Temp	$\Delta_{\text{ads}}\text{H}$ (kJ.mol ⁻¹)	$-\Delta_{\text{ads}}\text{G}$ (kJ.mol ⁻¹)	$\Delta_{\text{ads}}\text{S}$ (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)
25	6,59	21,19	93,17
35	21,71	22,39	143,11
45	35,45	24,00	186,86
55	47,82	26,00	224,96

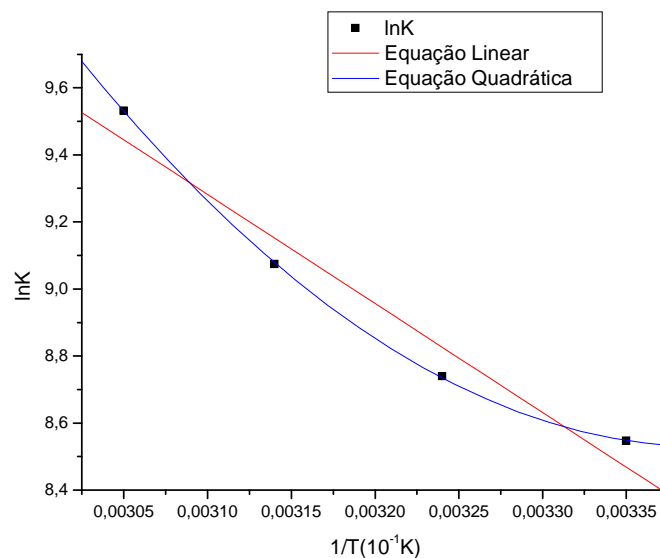


Figura 54: Gráfico de $\ln K$ versus $1/T$, mostrando os ajustes linear e quadrático de 2ª ordem.

Os resultados da tabela 15 indicam que os processos de adsorção mencionados são endotérmicos e aumentam seus valores com o aumento da temperatura de adsorção. Valores de entalpia positivos são decorrentes de processos de difusão do corante para o interior material adsorvente. Esses processos necessitam retirar energia do sistema para que possam ocorrer, gerando assim processos endotérmicos. Os valores de ($\Delta_{\text{ads}}S$) encontrados foram todos positivos, observando-se também aumentos de seus valores numéricos com o aumento da temperatura. De modo geral, sistemas isolados com variações de entropia positivos indicam processos termodinamicamente espontâneos. A entropia é a função de estado termodinâmica que se relaciona com a probabilidade de arranjos internos que um determinado sistema pode alcançar.

No estudo de adsorção do corante reativo azul de remazol no material híbrido sílica/quitosana, a variação de entropia de adsorção ($\Delta_{\text{ads}}S$), cresceu com o aumento progressivo da temperatura de adsorção. Sob termos termodinâmicos, em um processo de adsorção, ocorre a diminuição do número de arranjos possíveis para a espécie química adsorvida. Afinal, a espécie química, ao ser “capturada” por uma superfície, teve parte dos seus movimentos restritos, logo, o processo de adsorção é acompanhado pela diminuição da entropia do sistema ($\Delta S < 0$). Deste modo, pode-se sugerir que com o aumento da entropia há uma maior interação entre os sítios de adsorção do material híbrido sílica/quitosana e o corante reativo azul de remazol. Assim, do ponto de vista termodinâmico, a entropia é força motriz dos processos de adsorção avaliados nesse trabalho [83-86].

5-CONCLUSÃO

As técnicas de caracterização utilizadas evidenciaram a formação dos materiais sintetizados, principalmente os aspectos relacionados à incorporação da quitosana na superfície da sílica gel. A quantidade de quitosana imobilizada na superfície da sílica gel foi de 5,1 mg de quitosana/g de sílica.

Foram realizados estudos inéditos na literatura, relacionados à adsorção de um corante azul de remazol no híbrido sílica/quitosana. Nos estudos cinéticos das interações, o modelo cinético de Avrami apresentou os melhores ajustes, nas temperaturas e nas diferentes concentrações iniciais de corante utilizadas. Pelas análises apresentadas utilizando-se esses modelos, várias etapas cinéticas distintas foram detectadas, assim como diferentes ordens de reação para os processos de adsorção. O modelo de difusão intrapartícula apontou a existência de vários estágios de difusão em função do tempo de contato.

Os resultados obtidos das modelagens dos dados de adsorção indicaram que os modelos de dois parâmetros (Langmuir e Freundlich), não se ajustaram bem aos valores calculados, apresentando ajustes apenas razoáveis somente para o modelo de Freundlich. Os melhores ajustes foram observados para os modelos de Redlich-Peterson I, Sips, Tóth, Baudu I e para o modelo de cinco parâmetros ajustáveis de Fritz-Schlunder IV. Os resultados das modelagens evidenciaram o caráter heterogêneo dos sítios de adsorção do híbrido sílica/quitosana.

No estudo do equilíbrio, utilizou-se o modelo de Sips para calcular as constantes de equilíbrio e, conseqüentemente, os valores termodinâmicos dos processos de adsorção, $\Delta_{ads}H$, $\Delta_{ads}S$ e $\Delta_{ads}G$. Os resultados indicam que os processos de adsorção do corante Azul de Remazol sobre o híbrido sílica/quitosana são todos endotérmicos, os quais aumentam seus valores

numéricos com o aumento da temperatura de adsorção. Isso foi interpretado, com o auxílio dos dados da literatura, como uma consequência da difusão do corante para o interior da estrutura da quitosana. Os valores negativos de $\Delta_{\text{ads}}G$ indicam que os processos de adsorção estudados são termodinamicamente espontâneos. Observou-se também que as entropias das adsorções são também positivas e aumentam com o aumento da temperatura de adsorção. Do ponto de vista termodinâmico, a entropia é força motriz dos processos de adsorção avaliados nesse trabalho. De uma maneira em geral, o material híbrido apresentou boas estabilidades físicas e químicas durante todo o período de estudo. Além disso, a capacidade de adsorção do material pode ser considerada boa, principalmente quando o corante Azul de Remazol estava presente em baixas concentrações em solução.

6-SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para trabalhos futuros, sugere-se estudar os processos de remoção (dessorção) do corante azul de remazol dos híbridos, bem como avaliar processos de adsorção em coluna de leito fixo. Além disto, é de interesse deste grupo de pesquisa avaliar os modelos cinéticos e de equilíbrio para outros tipos de corantes que possuem mais de um sítio de adsorção em sua molécula, a fim de comparar resultados dos modelos.

7-BIBLIOGRAFIA

- [01] TOLEDO, A. M.; PARK, M. Differences in acid-base behavior between intensive care unit survivors and nonsurvivors using both a physicochemical and a standard base excess approach: A prospective, observational study. *Journal of Critical Care*, In Press, Corrected Proof, Available online 27 March 2009.
- [02] ZANONI, B.; F. M. M.; ANDERSON, M. A.; PASCHOAL, M. V. Simultaneous removal of chromium and leather dye from simulated tannery effluent by photoelectrochemistry. *Journal of Hazardous Materials*, In Press, Corrected Proof, Available online 27 November 2008.
- [03] WONG, Y.; YU, J. Laccase-catalyzed decolorization of synthetic dyes. *Journal of Water Research, Oxford*, v. 33, p. 3512-3520, (1999).
- [04] ZOLLINGER, H. *Color chemistry: syntheses, properties and applications of organic dyes and pigments*. 2^{sd} edition, VHC Publishers, Inc. New York, 1991.
- [05] XI, F.; WU, J.; Liquid phase microextraction with in situ derivatization for measurement of bisphenol: a in river water sample by gas chromatography–mass spectrometry. *Journal of Chromatography*. V.1057, p. 41, (2004).
- [06] MONTEIRO, Jr.; O. A. C.; AIROLDI, C.; The weighty potentiality of nitrogenated basic centers in inorganic polymers and biopolymers for cation removal. *Journal of Colloid Interface Science*, v.212, p. 212, (1999).
- [07] ABRAHÃO, A. J.; SILVA, G. A. Influência de alguns contaminantes na toxicidade aguda de efluentes da indústria têxtil. *Química Têxtil, Barueri*, v. 67, p. 8-34, (2002)
- [08] CHUN-XIA, Z.; ZHI-GANG, Y.; DE-FENG, Z.; FREEMAN, H. S.; PEI-TONG, C.; JIE, H. Monoazo dyes based on 5,10-

dihydrophenophosphazine, Part 2: Azo acid dyes. *Journal of Dyes and Pigments*, Volume 81, Issue 2, Pages 137-143, May 2009.

[09] KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis, *Química Nova*, São Paulo, v. 25, p. 78-82, (2002).

[10] ARSLAN-ALATON, I. The effect of pre-ozonation on the biocompatibility of reactive dye hydrolysates. *Journal of Chemosphere*, Oxford, v. 51, p. 825-833, (2003).

[11] GUARANTINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes Têxteis, *Química Nova*, v.1, p. 71-78, (2000).

[12] AKZU, Z. Biosorption of reactive dyes by dried activated sludge: equilibrium and kinetic modeling. *Journal of Biochemical Engineering*, v.7, p. 79-84, (2001).

[13] CHEN, K. M.; CHU, H. C. Reuse of activated sludge biomass: I. removal of basic dyes from wastewater by biomass. *Journal of Process Biochemistry*, v.37, p. 595-600, (2002).

[14] BASSI, R; PRASHER, S.O; SIMPSON, B.K; Chitosan Selectivity to Remove Cadmium (II), Copper (II) and Lead (II) from Aqueous Phase: pH and Organic Matter Effects. *Journal of Science Technology*, v.35, p. 547-560, (2000).

[15] GUIBAL, E; MILOT, C; TOBIM, J.M; Adsorption of neutral proteinase on chitosan nano-particles. *Journal of Engineering Chemical Research*, v.37, p. 1454, (1998).

[16] MOLVINGER, K; QUIGNARD, F; BRUNEL, D; BOISSÈRE, M; J. DEVOISSELLE, M; Nanoporous Hybrid Chitosan/Titania as Cooperative Bifunctional Catalysts. *Journal Chemical Materials*. v.16, p. 3367, (2004).

[17] CHANDY, T.; SHARMA, C. Chitosan matrix for oral sustained delivery ampicilin. *Journal of Biomaterials*, v. 12, n. 12, p. 939-943, (1993).

- [18] ELGIBALY, I. Development and in vitro evaluation of noval floating chitosan microcapsules for oral use: comparison with non-floating chitosan microspheres. *International Journal of Pharmacy*, v. 249, p. 7-21, (2002).
- [19] VIJAYA, Y., POPURI, S. R., BODDU, V. M., KRISHNAIAH, A., Preparation, Characterization, and Environmental Application of Crosslinked Chitosan-Coated Bentonite for Tartrazine Adsorption from Aqueous Solutions. *Journal of Carbohydrate Polymers*, v.72, p. 261-271, (2008).
- [20] CALLISTER Jr., W. D; *Fundamentos da Ciência e Engenharia dos Materiais*, 2ª edição, LTC, 2006.
- [21] SILVESRTEIN, R. M; WEBSTER, F. X; *Identificação espectrofotométrica de Compostos Orgânicos*, 6ª edição, LTC, 2000.
- [22] GUIBAL, E. Interactions of metal ions with chitosan-based sorbents: a review. *Journal of Purification Technology*, v. 38, p. 43-74, (2004).
- [23] CESTARI, A. R. ; VIEIRA, E. F. S. ; OLIVEIRA, I. A. ; BRUNS, R. E. . The removal of Cu(II) and Co(II) from aqueous solutions using cross-linked chitosan__Evaluation by factorial desing methodology. *Journal of Hazardous Materials*, v. 143, p. 8-16, (2006).
- [24] NGAH, W.W.; AB GHANI, S.; KAMARI, A. Adsorption behavior of Fe (II) and Fe (III) ions from aqueous solution into chitosan and cross-linked beads. *Journal of Bioreseach Technology*, v. 96, p. 443-450, (2005).
- [25] NGAH, W. W.; ENDUAL, C. S.; MAYAMAR, R. Removal of copper (II) ions from aqueous solution into chitosan and cross-linked beads. *Journal of React & Function Polymers*, v.50, p. 181-190, (2002).
- [26] KUMBAR, S. G.; KULKARNI, A. R.; AMINABHAVI, T. M. Crosslinked chitosan microspheres for encapsulation of diclofenac sodium: effect of crosslinking agent. *Journal of Microencapsulation*, v. 19, p. 173-180, (2002).

- [27] GONÇALVES, V.L.; LARANJEIRA, M. C. M.; FÁVERE, V. T.; PEDROSA, R. C. Effect of cross-linked agents on chitosan microspheres in controlled release of diclofenac sodium. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 15, n. 1, p. 6-12, (2005).
- [28] BEPPU, M. M.; ARRUDA, E. J.; SANTANA, C. C. Síntese e caracterização de estruturas densas e porosas de quitosana. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 4, p. 163-169, (1999).
- [29] CESTARI, A.R; VIEIRA, E.F.S; BRUNS, R.E; AIROLDI, C; J. Some new data for metal desorption on inorganic-organic hybrid materials. *Journal of Colloid Interface Science*, v.227, p. 66, (2000).
- [30] LOPES, E.C.N; ANJOS, F.S.C; VIEIRA, E.F.S; CESTARI, A. R; An alternative Avrami equation to evaluate kinetic parameters of the interaction of Hg(II) with thin chitosan membranes. *Journal of Colloid Interface Science*, v.263, p. 542, (2003).
- [31] SCOTT, R. P. W; SIMPSON, C. Silica gel and bonded phases- Their production, properties and use in LC. John Wiley & Sons Ltd, Baffins Lane, Chichester, West Sussex, England, v. 5. p. 71-79, (1993).
- [32] LIMA, I. S; AIROLDI, C; J. The influence of chitosans with defined degrees of acetylation on the thermodynamic data for copper coordination. *Journal of Colloid Interface Science*, v.421, p. 133, (2004).
- [33] CESTARI, A. R; VIEIRA, E. F. S; LOPES, E. C. N; SILVA, R. G; Kinetics and equilibrium parameters of Hg(II) adsorption on silica-dithizone. *Journal of Colloid Interface Science*, v.272, p. 271, (2004).
- [34] DONG, Y; RUAN, Y; WANG, H; ZHAO, Y; BI, D; J. 5-ASA loaded chitosan-Ca-alginate microparticles: Preparation and physicochemical characterization. *Journal of Applied Polymers Science*, v.93, p. 1553-1558, (2004).
- [35] DEY, R. K., OLIVEIRA, F.J.V.E., AIROLDI, C., Mesoporous silica functionalized with diethylenetriamine moieties for metal removal and

thermodynamics of cation-basic center interactions. *Journal of Colloids and Surfaces*, v.324, p. 41-46, (2008).

[36] LEE, J.W., TOMAZAWA, M., MACCRONE, R.K., Point defect formation and annihilation in silica glass by heat-treatment: Role of water and stress. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v.354, p. 1.509- 1.515, (2008).

[37] SHEN, S., CHOW, P.S., KIM, S., ZHU, K., TAN, R. B. H., Synthesis of carboxyl-modified rod-like SBA-15 by rapid co-condensation. *Journal Colloid Interface Science*, v.321, p. 365-372, (2008).

[38] MARAVELAKI-KALAITZAKI, P., KALLITHRAKAS-KONTOS, N., AGIOUTANTIS, Z., MAURIGIANNAKIS, S., KORAKAKI, D., A comparative study of porous limestones treated with silicon-based strengthening agents. *Journal of Progress in Organic Coating*, v.62, p. 49-60, (2008).

[39] MANSUR, H. S., SADAHIRA, C. M., SOUZA, A. N., MANSUR, A. A. P., FTIR spectroscopy characterization of poly (vinyl alcohol) hydrogel with different hydrolysis degree and chemically crosslinked with glutaraldehyde. *Material, Science and Engineering*. v.28, p. 539-548, (2008).

[40] XIAO, Y., ZHOU, X., Synthesis and properties of a novel crosslinked chitosan resin modified by l-lysine. *Journal of Reactive and Funcional Polymers*, v. 68, p. 1281-1289, (2008).

[41] PATIL, M. B., AMINABHAVI, T. M., Pervaporation separation of toluene/alcohol mixtures using silicalite zeolite embedded chitosan mixed matrix membranes Separation and Purification. *Journal of Technology*, v.62, p.128-136, (2008).

[42] ZHOU, D. Q; ZHOU, D.J; CUI, X.H; WANG, M.F; HUANG, M. Y; JIANG, Y.Y; Versatile Strategies for Fabricating Polymer Nanomaterials

with Controlled Size and Morphology. *Journal of Polymers Advanced Technology*, v. 15, p. 265, (2004).

[43] WEI, W. L.; HAO, S.J; ZHOU, J; HUANG, M.Y; JIANG, Y.Y; Organic Synthesis by Catalysis with Ion-Exchange Resins. *Journal of Polymers Advanced Technology* , v.15, p. 287, (2004).

[44] QUADROS, P. A.; BAPTISTA, C. M. S. G. Effective interfacial area in agitated liquid–liquid continuous reactors. *Journal of Chemical Engineering Science*, v 58, Issue 17, p. 3935-3945, (2003).

[45] RUTHVEN, D. M. Principles of Adsorption and Adsorption Processes. New York: John Wiley & Sons, 1984.

[46] FOUST, A. S. et al. Princípio das Operações Unitárias. Guanabara Dois: Rio de Janeiro, 1982.

[47] CHENG, M.Y; JUANG, R.S; Kinetic estimation of the adsorbate distribution on the surface from adsorbed amounts. *Journal of Colloid Interface Science*, v. 278, p. 18, (2004).

[48] WANG, Y.C; SZETO, Y.S; CHEUNG, W.H; McKAY, G; Equilibrium Studies for Acid Dye Adsorption onto Chitosan. *Langmuir*, v.19 (2003).

[49] NEVSKAIA, D. M.; SANTIANES, A.; MUNOZ, V.; RUIZ, G. A. Interaction aqueous solutions of phenol with commercial activated carbons: an adsorption and kinetic study. *Carbon*, v. 37, p. 1065-1074, (1999).

[50] HO, S. Y.; McKAY, G. Pseudo-second order model for process. *Journal of Process Biochemistry*, v.34, p. 451-465, (1999).

[51] YANG, Z.; ZHUANG, L.; TAN, G. preparation and adsorption behavior for metal of chitosan crosslinked by dihydroxil azacrown ether. *Journal of Applied Polymers Science*, v. 85, p. 530-535, (2002).

[52] TEZER, S.; AKSU, Z. Biosorption of reactive dyes on the green alga *Chlorella vulgaris*. *Journal of Process Biochemistry*, v. 40, Issues 3-4, p. 1347-1361, (2005).

- [53] McMULLAN, G. et al. Microbial decolourisation and degradation of textile dyes. *Journal Applied Microbiology Biotechnology*, v. 56, p. 81-87, (2001).
- [54] DAIFULLAH, A. A. M.; ABDEL RAOUF, M. W. Potential use Bone Charcoal in the removal of antimony and europium radioisotopes from radioactive wastes. *Journal of Adsorption Science and Technology*, v. 15, n. 8. p. 559-569, (1997).
- [55] SPINELLI, V. A. Preparação do sal de amônio quaternário de quitosana reticulado, caracterização e estudos cinéticos de equilíbrio dos oxianions de cromo (VI), molibdênio (VI) e selênio (VI). Tese (Doutorado em Química), Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.
- [56] BRUNAUER, S. et al. On a theory of the Van der Waals adsorption of gases. *Journal of American Chemistry Society*, v. 62, p. 1723-1732, (1940).
- [57] PERRY, R. H.; GREEN, D. W.; MALONEI, J. O. Perry`s Chemical Engineers` Handbook. 7th Ed. New York, Mcgraw-Hill, 1999.
- [58] CIOLA, R. Fundamentos de Catálise. 1^a edição. São Paulo: Editora da USP, 1981.
- [59] I. Langmuir, “The Constitution and Fundamental Properties of Solids and Liquids: I. Solids”, *Journal of American Chemistry Society*, v. 38, 2221 (1916); e “II. Liquids”, *ibid*, v.39, p.1848 (1917);
- [60] TREYBAL, R. E. Mass-Transfer Operations. 3rd ed. New York: McGraw-Hill, 1980.
- [61] SIGNINI, R.; CAMPANA FILHO, S. P.; *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v.4, p. 63, (1998).
- [62] ANJOS, F. S. C. “Filmes e beads de quitosana: incorporação de compostos luminescentes e estudos de interações hospedeiro-hóspede.”

pag. 32-Dissertação de Mestrado-Universidade Federal de Pernambuco, 2005.

[63]CESTARI, A. R., VIEIRA, E. F. S., VIEIRA, G. S., COSTA, L. P., TAVARES, A. M. G., LOH, W., AIROLDI, C.; The Removal of reactive dyes from aqueous solutions using chemically modified mesoporous silica in the presence of anionic surfactant-The temperature dependence and thermodynamic multivariate analysis. *Journal of Hazardous Materials*, v. 157, p. 16-23, (2008).

[64] JESIONOWSKI, T; BINKOWSKI, S; KRYSZTAFKIEWICZ, A; Adsorption of the selected organic dyes on the functionalized surface of precipitated silica via emulsion route. *Journal of Dyes and Pigments*, v.65, p. 267-279, (2005).

[65] TONHI, E.; PLEPIS, A. M. G.; Obtenção e Caracterização de Blendas Colágeno-chitosana. *Química Nova*, vol. 25, 943-948, (2002).

[66] LIU, Y. L; SU, Y. H; LAI, J. Y; In situ crosslinking of chitosan and formation of chitosan-silica hybrid membranes with using γ -glycidoxypropyltrimethoxysilane as a crosslinking agent. *Journal of Polymers*, v. 45, p. 6831-6837, (2004).

[67] CESTARI, A. R; VIEIRA, E. F. S; MOTA, J. A. The removal of an anionic red dye from aqueous solutions using chitosan beads- The role of experimental factors on adsorption using a full factorial design. *Journal Hazardous Materials*, v. 160, p. 337-343, (2008).

[68]PAULAK, A; MUCHA, M; Thermogravimetric and FTIR studies of chitosan blends. *Journal of Thermochimical Acta*, v. 396, p. 153, (2003).

[69] WU, F. C.; TSENG, R. L.; JUANG, R. S. Kinetic Modeling of Liquid-Phase Adsorption of Reactive Dyes and Metal Ions on Chitosan. *Journal of Water Research*. v. 35, p. 613- 618, (2001).

[70] ANJOS, F. S. C; VIEIRA, E.F.S; CESTARI, A.R; Interaction of indigo carmine dye with chitosan evaluated by adsorption and

thermochemical data. *Journal of Colloid Interface Science*, v. 253, p. 243, (2002).

[71] ALUM, K. G.; HANCOCK, R. D.; HOWELL, I. V.; McKENZIE, S., PITKENTHLY, R. C.; ROBINSON, P. J.; Supported transition metal complexes: II. Silica as the support. *Journal of Organometallic Chemistry*, v.87, p. 203, (1975).

[72] FARIA, P. C. C.; ÓRFÃO, J. J. M.; PEREIRA, M. F. R. Adsorption of anionic and cationic dyes on activated carbons with different surface chemistries. *Journal of Water Research*, v. 38, p. 2043-2052, (2004).

[73] FÁVERE, V. T.; LAUS, R.; LARANJEIRA, M. C. M.; MARTINS, A. O.; PEDROSA, R. C. use of chitosan microspheres as remedial material for acidity and iron (III) contents of coal mining wastewaters. *Journal of Environmental Technology*, v. 25, p. 54, (2004).

[74] KIM, K. S.; LEE, H. S.; JEON, Y. M.; Kim, J. W.; LEE, C. W.; GONG, M. S. Blue light-emitting diodes from 2-(10-naphthylanthracene)-spiro[fluorene-7,9'-benzofluorene host material. *Journal of Dyes and Pigments*, v. 81, Issue 3, p. 174-179, (2009).

[75] DAYAL, B.; SALEN, G.; SHEFER, S. Structure and biosynthesis of bile alcohols: disorders of cholesterol side-chain oxidation in cerebrotendinous xanthomatosis. *Journal of Studies in Natural Products Chemistry*, v. 17, p. 207-231, (1995).

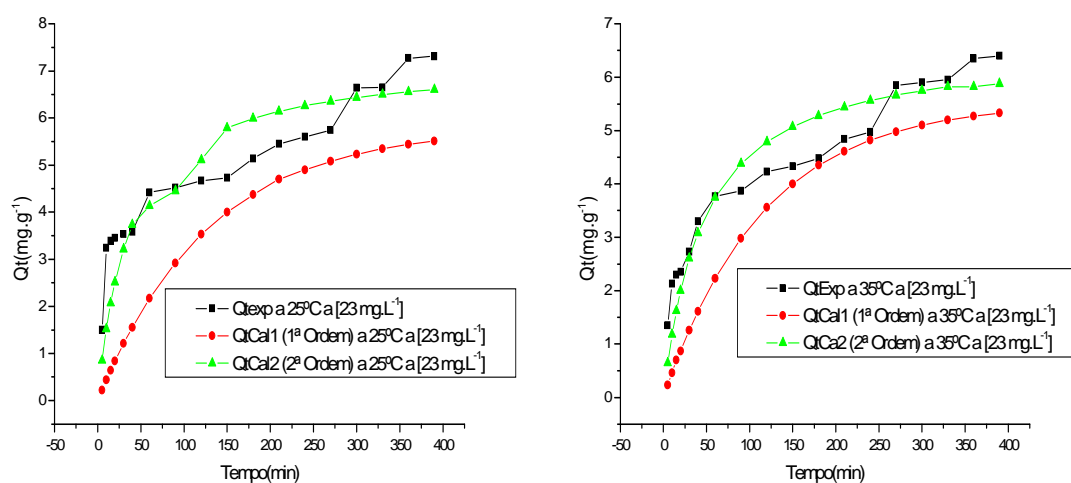
[76] SEIDEL-MONRGENSTERN, A.; JACOBSON, S.C.; GUIOCHON, G.; "Study of band broadening in enantioselective separations using microcrystalline cellulose triacetate: II. Frontal analysis, *Journal of Chromatography*, v.637, p. 19-28, (1993).

[77] LIM, B.G.; CHING, C.B.; TAN, R.B.H.; "Determination of competitive adsorption isotherms of enantiomers on a dual-site adsorbent". *Journal of Separation Technology*, v.5, p.213-228, (1995).

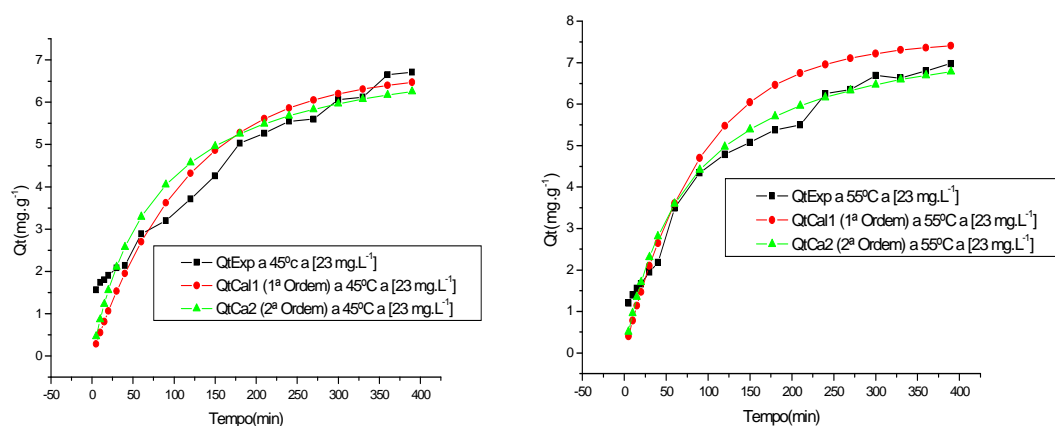
- [78] JACOBSON, J.; FRENZ, J.; HORVÁTH, C.; “Measurement of adsorption isotherms by liquid chromatography”. *Journal of Chromatography*, v.316, p. 53-68, (1984).
- [79] MALEK, A.; FAROOQ, S.; “Comparison of Isotherm Models for Hydrocarbon Adsorption on Activated Carbon”. *Journal of Hazardous Materials*, v.42, p. 3191-3201, (1996).
- [80] SIRCAR, S., “Role of Adsorbent Heterogeneity on Mixed Gas Adsorption. *Journal of Industrial Engineering Chemical Research*, v.30, p.1032-1039, (1991).
- [81] ÓRFÃO, J.J. M., SILVA, A.I.M., PEREIRA, J.C.V., BARATA, S.A., FONSECA, I.M., FARIA, P.C.C., PEREIRA, M.F.R., Adsorption of a reactive dye on chemically modified activated carbons-Influence of pH. *Journal of Colloid Interface Science*. v. 296, p. 480 -489, (2006).
- [82] PACYNA, J.M. ; MUNCH, *Journal of Anthropogenic mercury emission in Europe, Water, Air and Soil Pollution*. V.56, p. 51–61, (1991).
- [83] WANG, S. et al. The physical and surface chemical characteristics of activated carbons and the adsorption of methylene blue from wastewater. *Journal of Colloid Interface Science*, v. 284, p. 440-446, (2005).
- [84] ALCÂNTARA, M. R; DALTIM, D.; *A Química do Processamento Têxtil*. *Química Nova* 1996, 19, 320.
- [85] ANLIKER, R. *Color Chemistry and the Environment. Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 1, p. 211-237, (1977).
- [86] KUSVURAN, E. et al. Comparison of the treatment methods efficiency for decolorization and mineralization of Reactive Black 5 azo dye. *Journal of Hazardous Materials*, v. 119, p. 109-116, (2005).
- [87] SZPYRKOWICZ, L.;JUZZOLINO, C.; KAUL, S. N. A comparative study on oxidation of disperse dyes by Electrochemical process, ozone, hypochlorite and Fenton reagent. *Journal of Water Research*, v. 35, p. 2129-2136, (2001).

ANEXOS-I

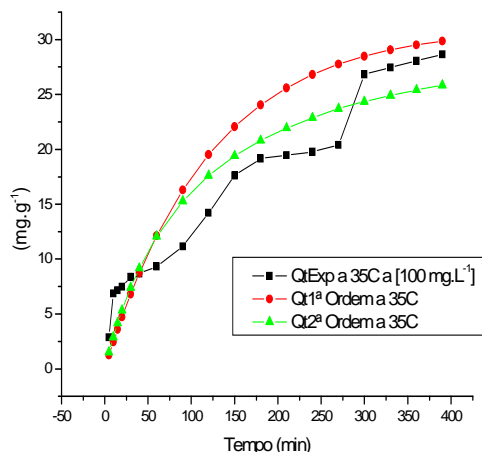
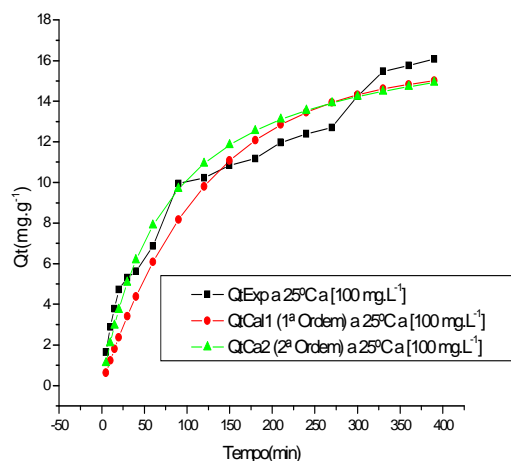
Modelos Cinéticos de Pseudo-Primeira Ordem e Pseudo-Segunda Ordem



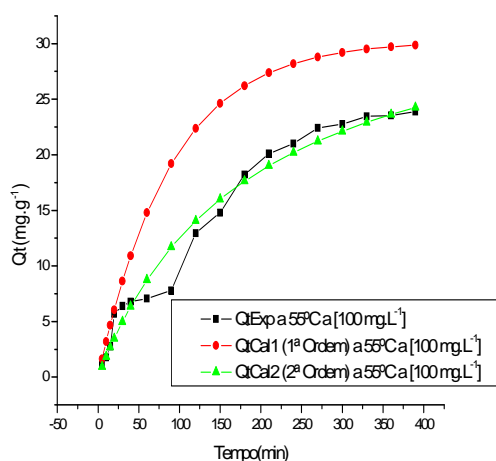
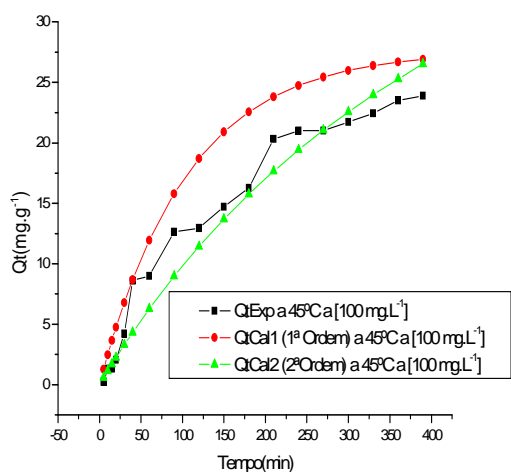
Figuras 01 e 02: Confrontação dos valores experimentais com os valores calculados utilizando-se os modelos cinéticos de 1ª e 2ª ordem na concentração de 23 mg/L a 25 °C (esquerda) e 35 °C (direita).



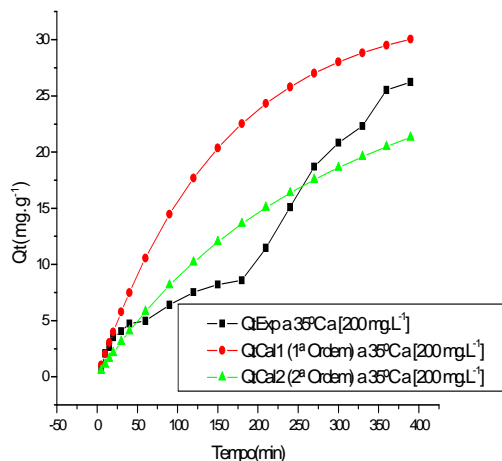
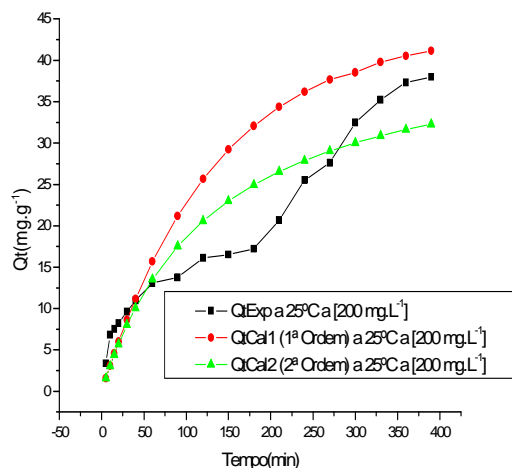
Figuras 03 e 04: Confrontação dos valores experimentais com os valores calculados utilizando-se os modelos cinéticos de 1ª e 2ª ordem na concentração de 23 mg/L a 45 °C (esquerda) e 55 °C (direita).



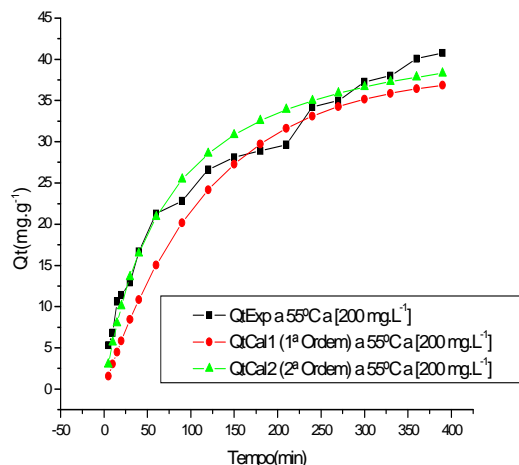
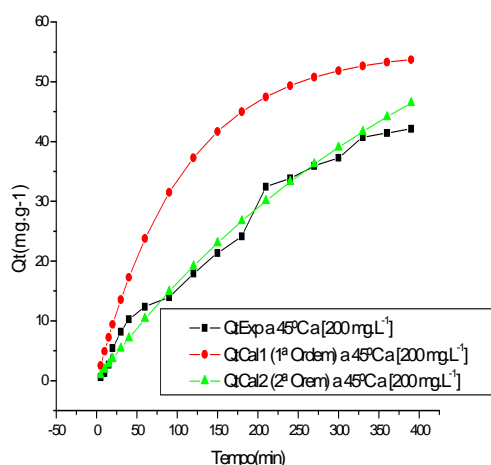
Figuras 05 e 06: Confrontação dos valores experimentais com os valores calculados utilizando-se os modelos cinéticos de 1ª e 2ª ordem na concentração de 100 mg/L a 25 °C (esquerda) e 35 °C (direita).



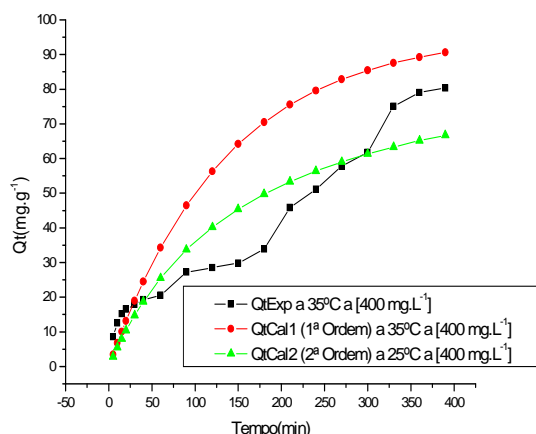
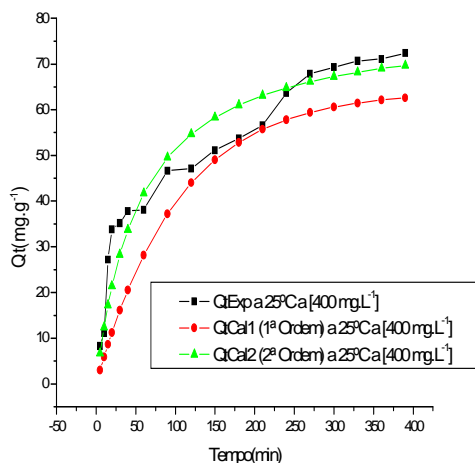
Figuras 07 e 08: Confrontação dos valores experimentais com os valores calculados utilizando-se os modelos cinéticos de 1ª e 2ª ordem na concentração de 100 mg/L a 45 °C (esquerda) e 55 °C (direita).



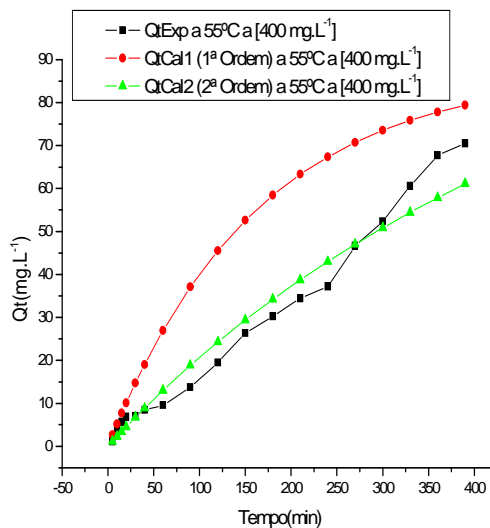
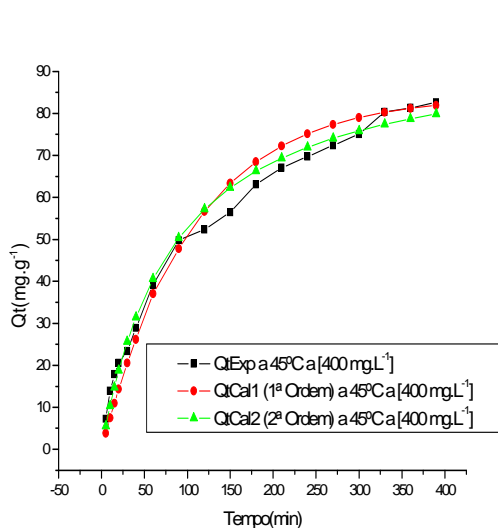
Figuras 09 e 10: Confrontação dos valores experimentais com os valores calculados utilizando-se os modelos cinéticos de 1ª e 2ª ordem na concentração de 200 mg/L a 25 °C (esquerda) e 35 °C (direita).



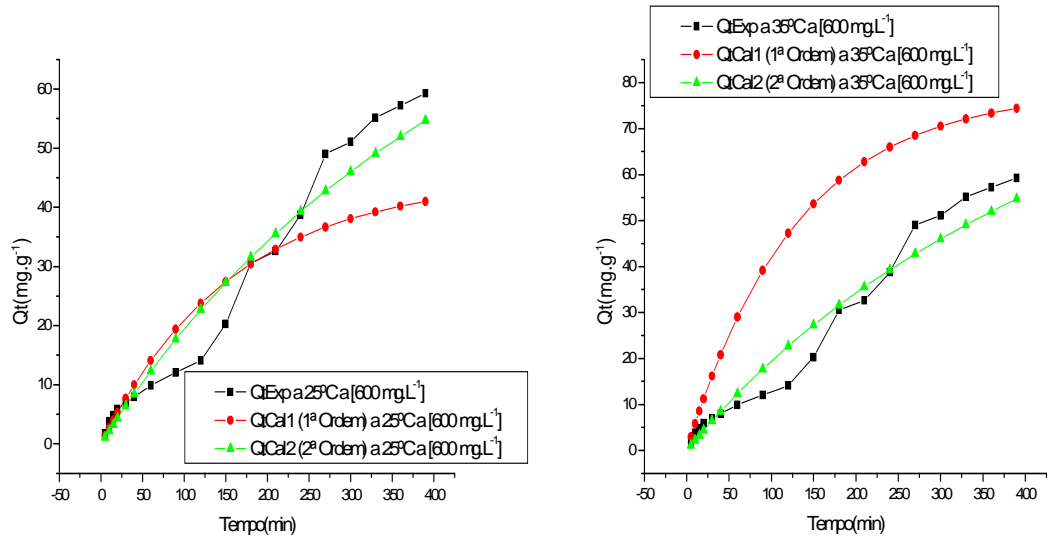
Figuras 11 e 12: Confrontação dos valores experimentais com os valores calculados utilizando-se os modelos cinéticos de 1ª e 2ª ordem na concentração de 200 mg/L a 45 °C (esquerda) e 55 °C (direita).



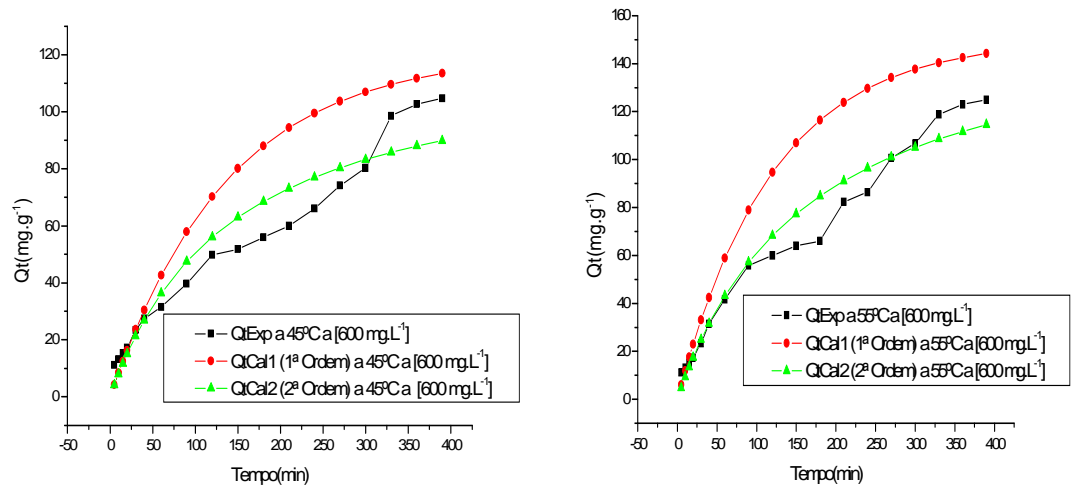
Figuras 13 e 14: Confrontação dos valores experimentais com os valores calculados utilizando-se os modelos cinéticos de 1ª e 2ª ordem na concentração de 400 mg/L a 25 °C (esquerda) e 35 °C (direita).



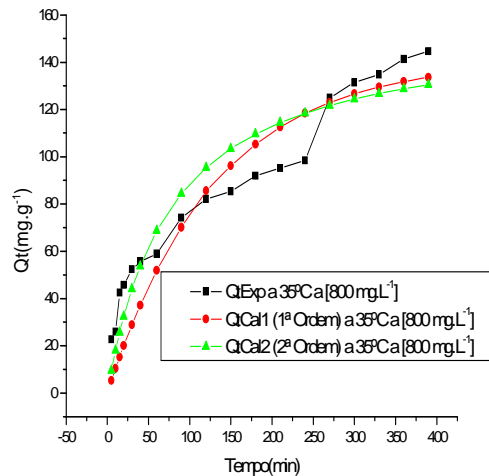
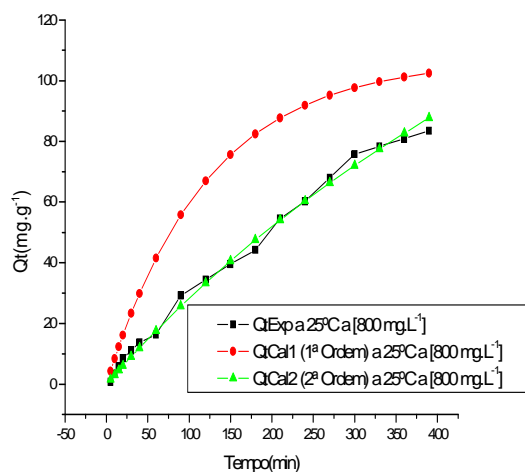
Figuras 15 e 16: Confrontação dos valores experimentais com os valores calculados utilizando-se os modelos cinéticos de 1ª e 2ª ordem na concentração de 400 mg/L a 45 °C (esquerda) e 55 °C (direita).



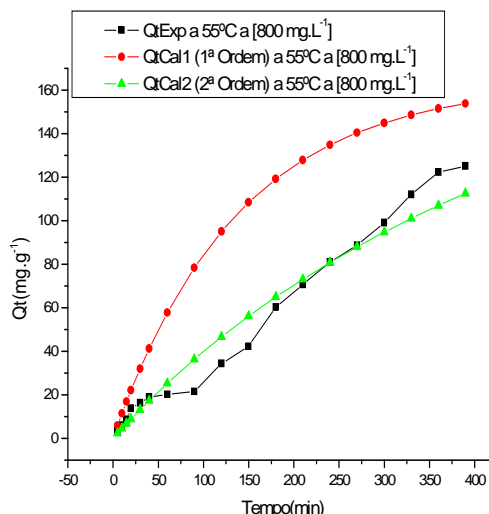
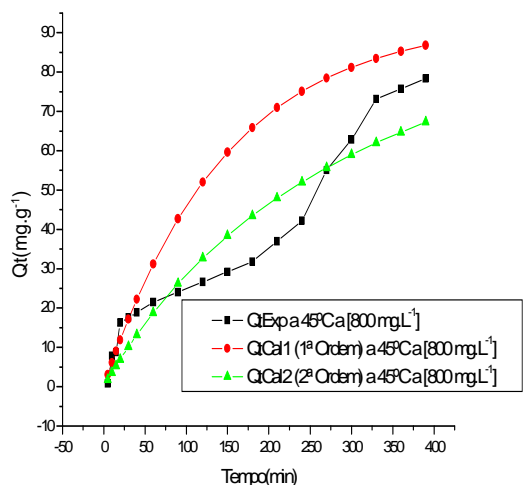
Figuras 17 e 18: Confrontação dos valores experimentais com os valores calculados utilizando-se os modelos cinéticos de 1ª e 2ª ordem na concentração de 600 mg/L a 25 °C (esquerda) e 35 °C (direita).



Figuras 19 e 20: Confrontação dos valores experimentais com os valores calculados utilizando-se os modelos cinéticos de 1ª e 2ª ordem na concentração de 600 mg/L a 45 °C (esquerda) e 55 °C (direita).



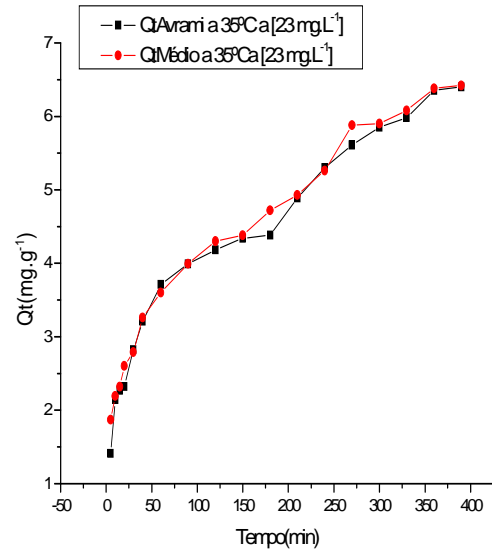
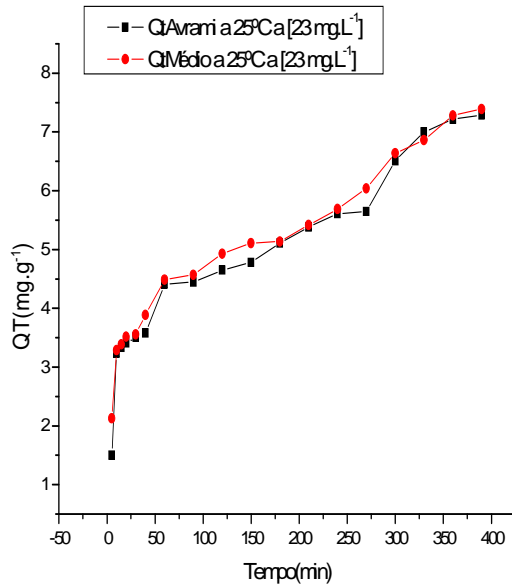
Figuras 21 e 22: Confrontação dos valores experimentais com os valores calculados utilizando-se os modelos cinéticos de 1ª e 2ª ordem na concentração de 800 mg/L a 25 °C (esquerda) e 35 °C (direita).



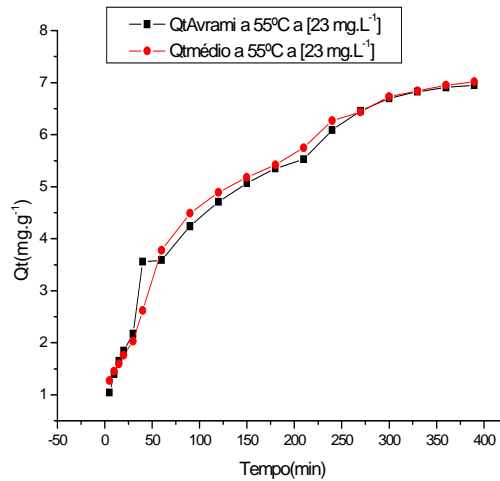
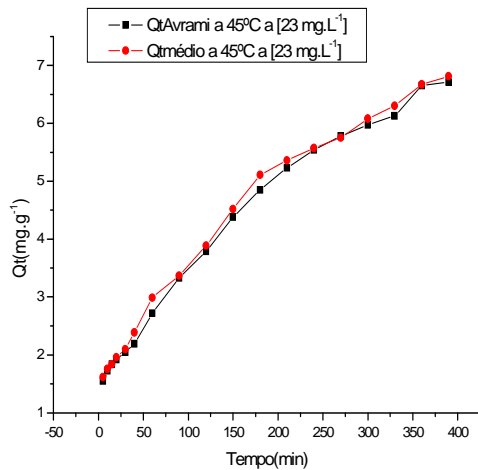
Figuras 23 e 24: Confrontação dos valores experimentais com os valores calculados utilizando-se os modelos cinéticos de 1ª e 2ª ordem na concentração de 800 mg/L a 45 °C (esquerda) e 55 °C (direita).

ANEXOS-II

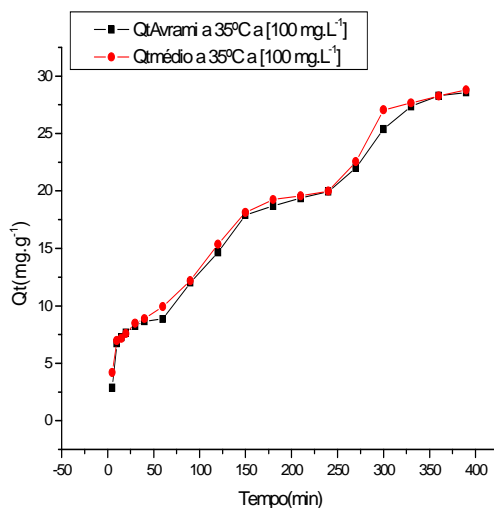
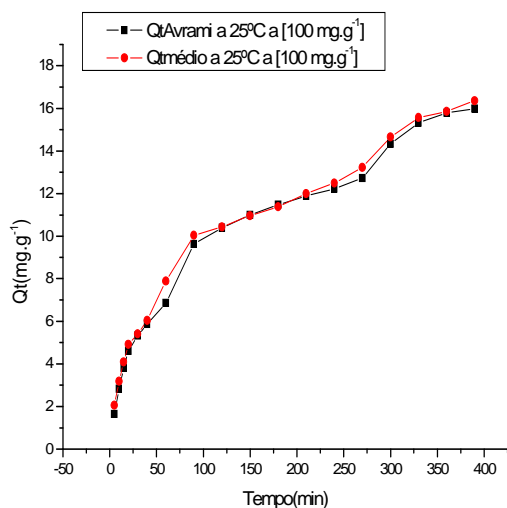
Modelo Cinético de Avrami



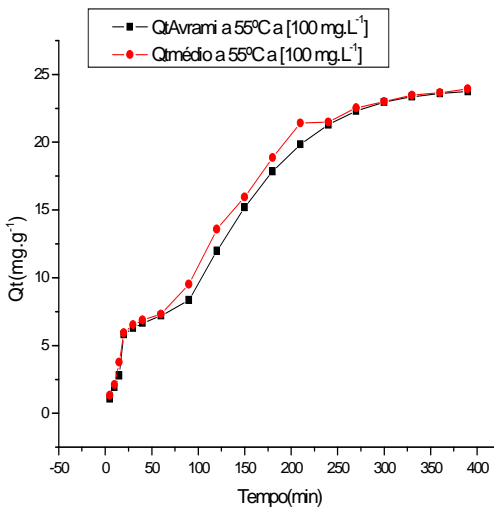
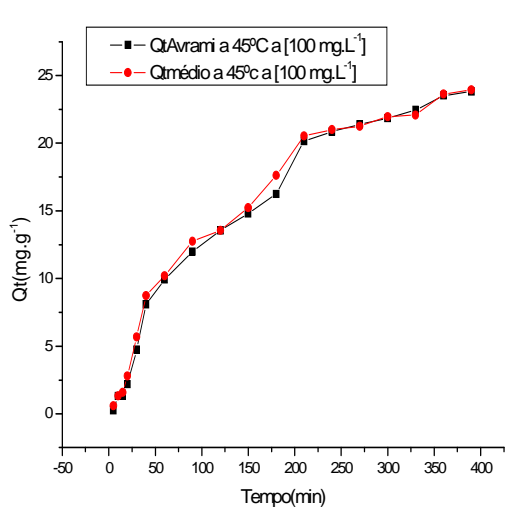
Figuras 25 e 26: Confrontação dos valores experimentais com os valores calculados utilizando-se o modelo cinético de Avrami na concentração $23\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ a 25°C (direita) e 35°C (esquerda).



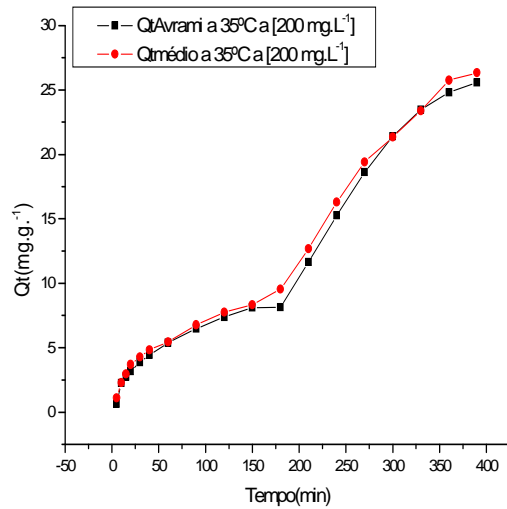
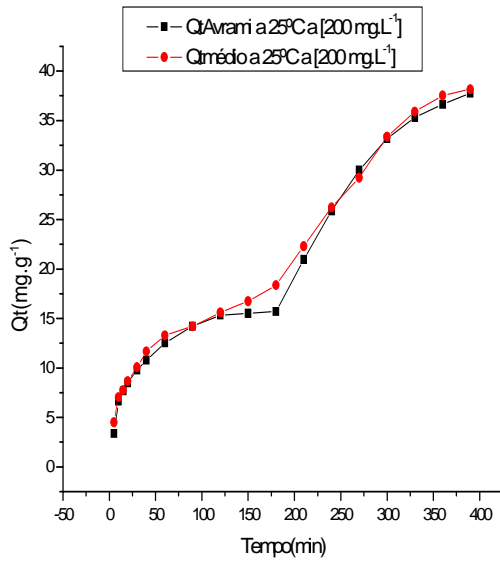
Figuras 27 e 28: Confrontação dos valores experimentais com os valores calculados utilizando-se o modelo cinético de Avrami na concentração $23\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ a 45°C (direita) e 55°C (esquerda).



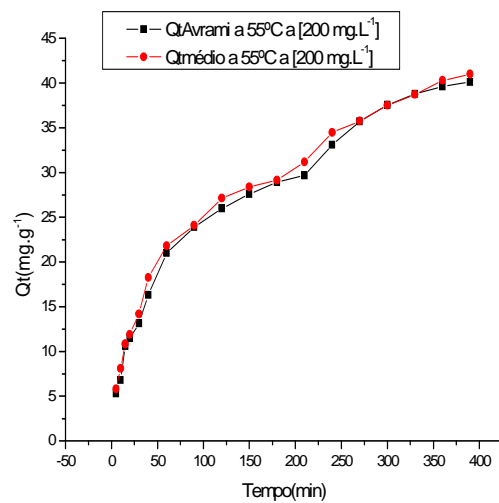
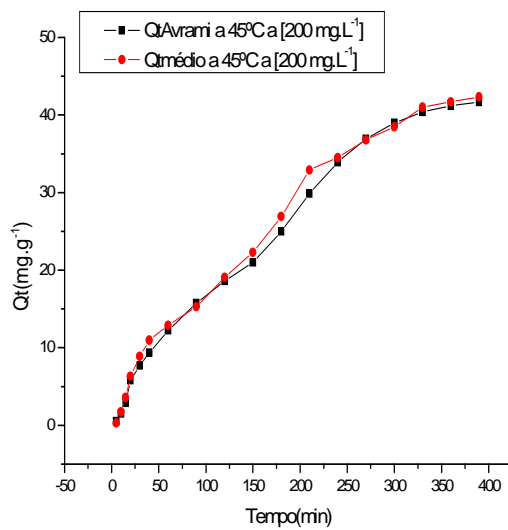
Figuras 29 e 30: Confrontação dos valores experimentais com os valores calculados utilizando-se o modelo cinético de Avrami na concentração 100 mg/L a 25 °C (esquerda) e 35 °C (direita).



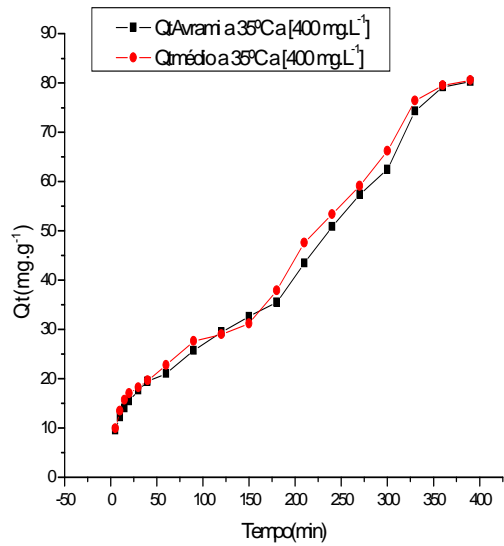
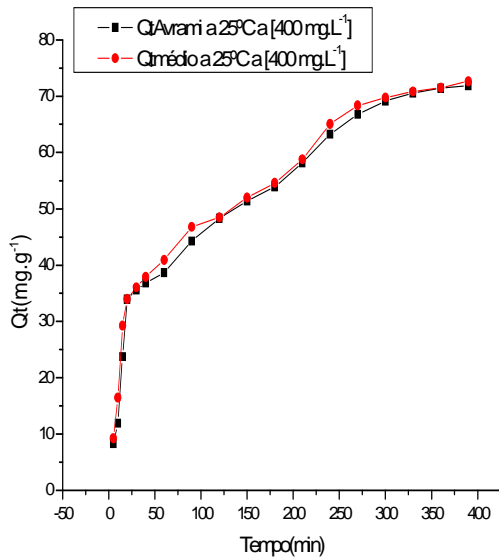
Figuras 31 e 32: Confrontação dos valores experimentais com os valores calculados utilizando-se o modelo cinético de Avrami na concentração 100 mg/L a 45 °C (esquerda) e 55 °C (direita).



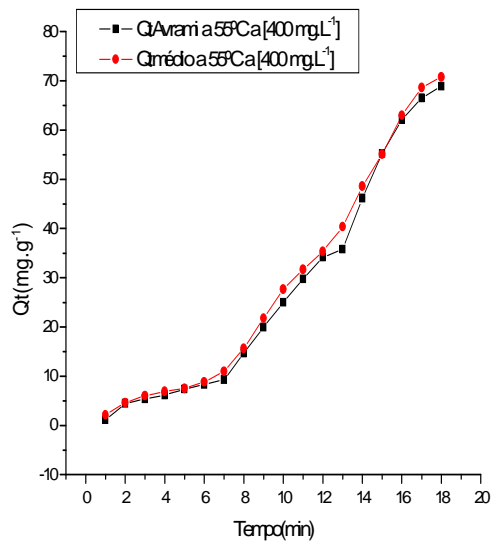
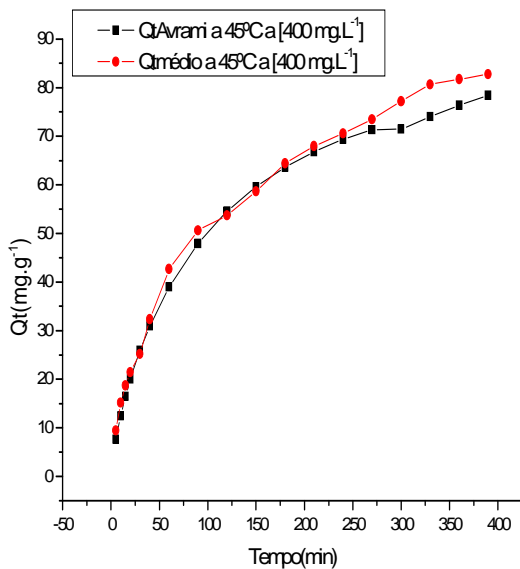
Figuras 33 e 34: Confrontação dos valores experimentais com os valores calculados utilizando-se o modelo cinético de Avrami na concentração 200 mg/L a 25 °C (esquerda) e 35 °C (direita).



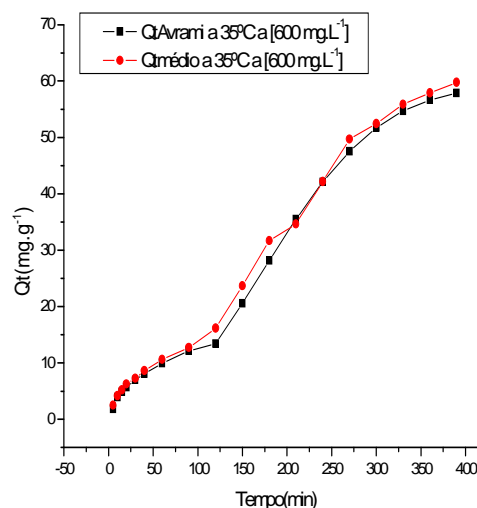
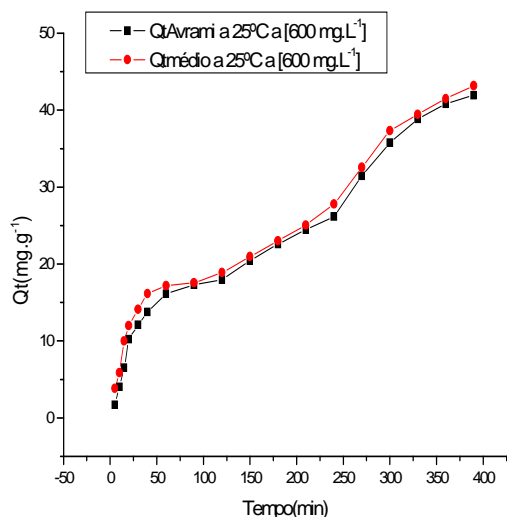
Figuras 35 e 36: Confrontação dos valores experimentais com os valores calculados utilizando-se o modelo cinético de Avrami na concentração 200 mg/L a 45 °C (esquerda) e 55 °C (direita).



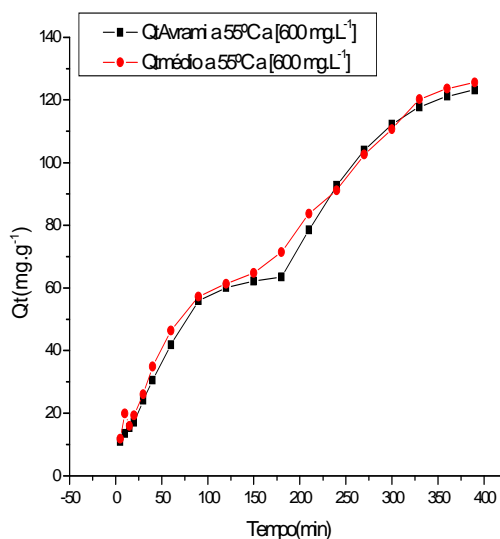
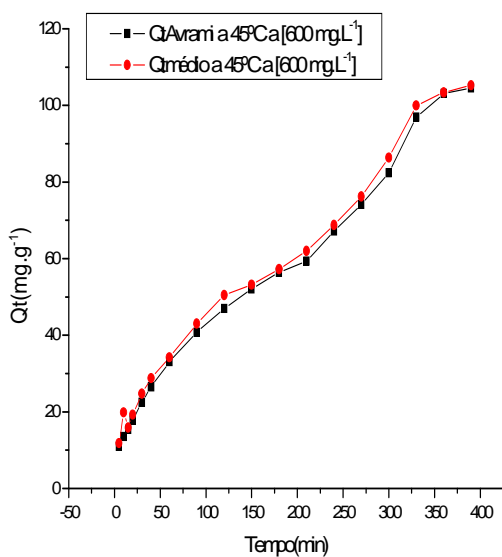
Figuras 37 e 38: Confrontação dos valores experimentais com os valores calculados utilizando-se o modelo cinético de Avrami na concentração 400 mg/L a 25 °C (esquerda) e 35 °C (direita).



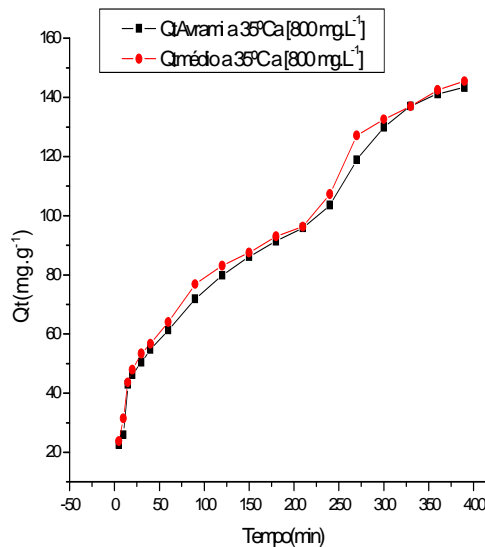
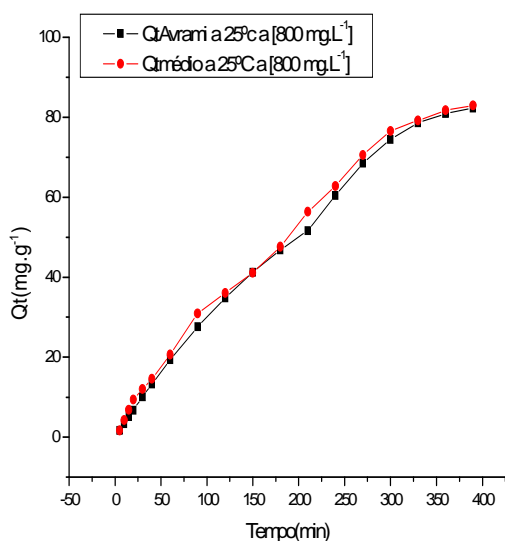
Figuras 39 e 40: Confrontação dos valores experimentais com os valores calculados utilizando-se o modelo cinético de Avrami na concentração 400 mg/L a 45 °C (esquerda) e 55 °C (direita).



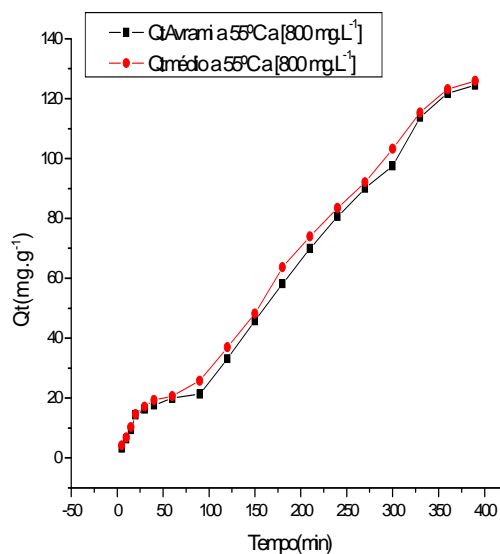
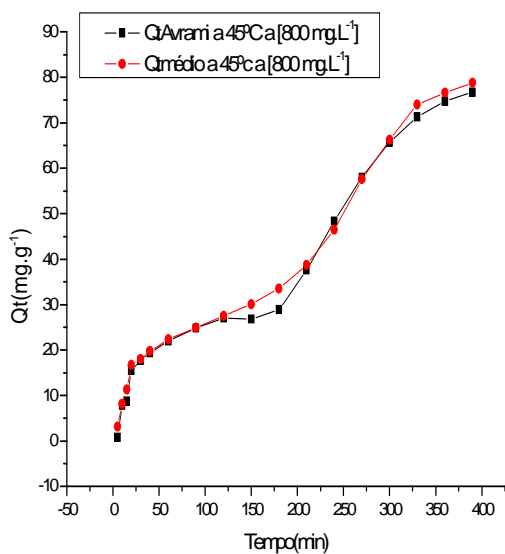
Figuras 41 e 42: Confrontação dos valores experimentais com os valores calculados utilizando-se o modelo cinético de Avrami na concentração $600\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ a 25°C (esquerda) e 35°C (direita).



Figuras 43 e 44: Confrontação dos valores experimentais com os valores calculados utilizando-se o modelo cinético de Avrami na concentração $600\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ a 45°C (esquerda) e 55°C (direita).



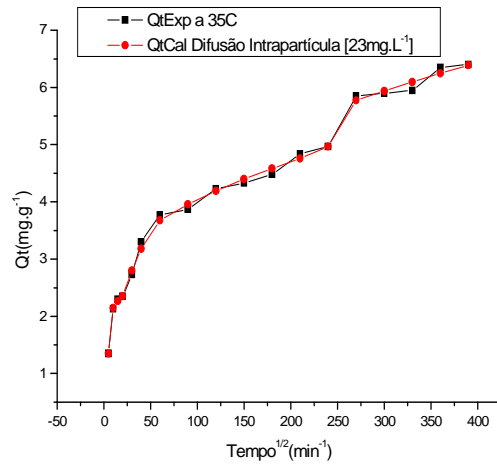
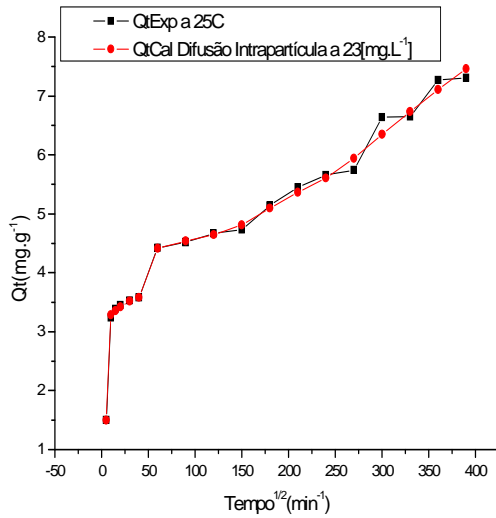
Figuras 45 e 46: Confrontação dos valores experimentais com os valores calculados utilizando-se o modelo cinético de Avrami na concentração 800 mg/L a 25 °C (esquerda) e 35 °C (direita).



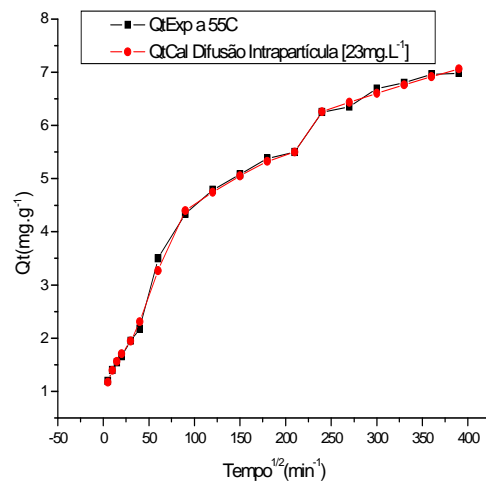
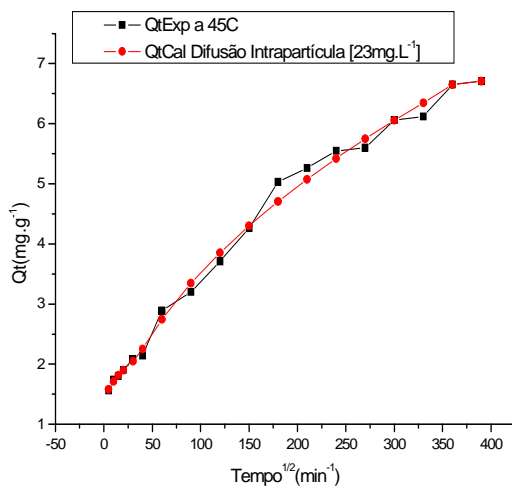
Figuras 47 e 48: Confrontação dos valores experimentais com os valores calculados utilizando-se o modelo cinético de Avrami na concentração 800 mg/L a 45 °C (esquerda) e 55 °C (direita).

ANEXOS-III

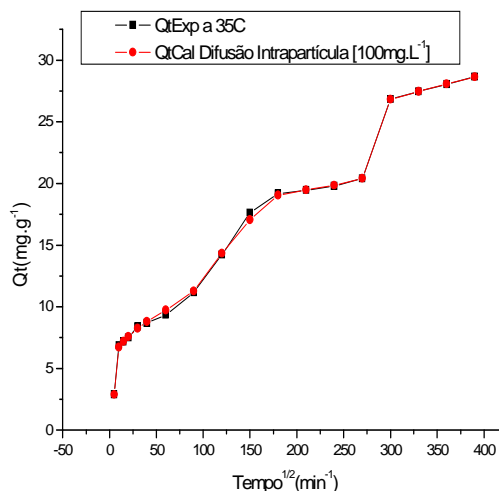
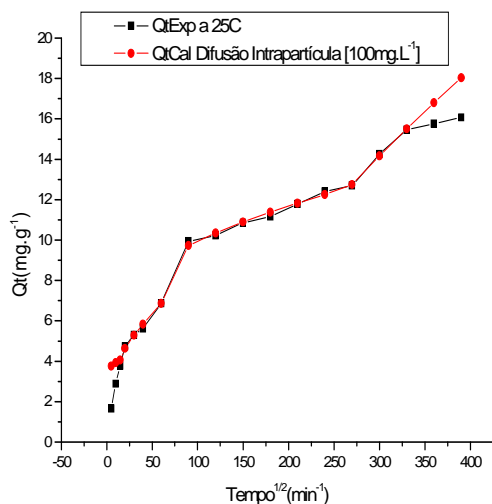
Modelo Cinético de Difusão Intrapartícula



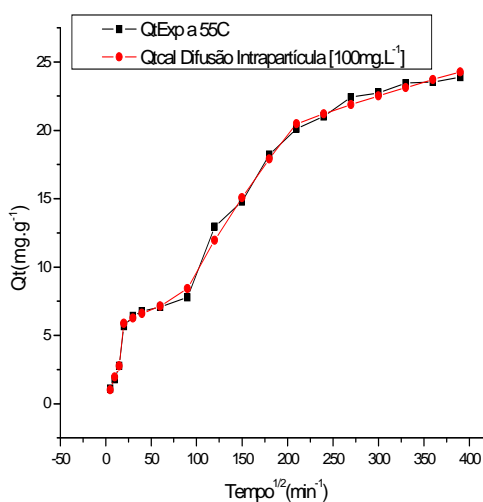
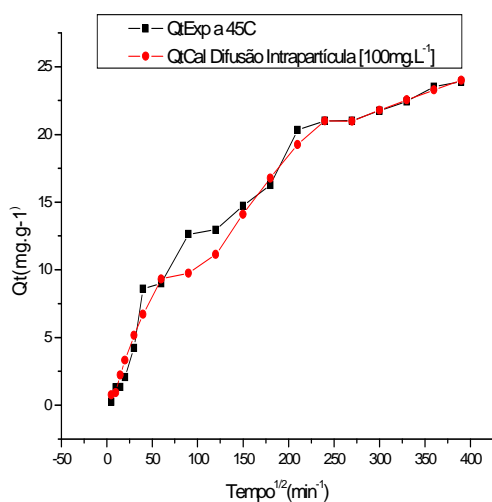
Figuras 49 e 50: Confrontação dos valores experimentais com os valores calculados utilizando-se o modelo de Difusão Intrapartícula na concentração 23 mg/L a 25 °C (esquerda) e 35 °C (direita).



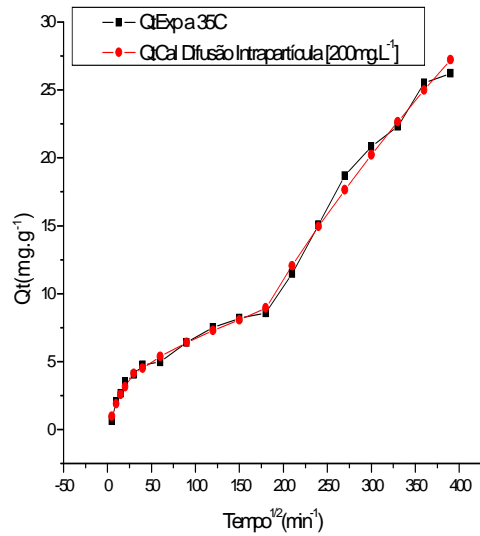
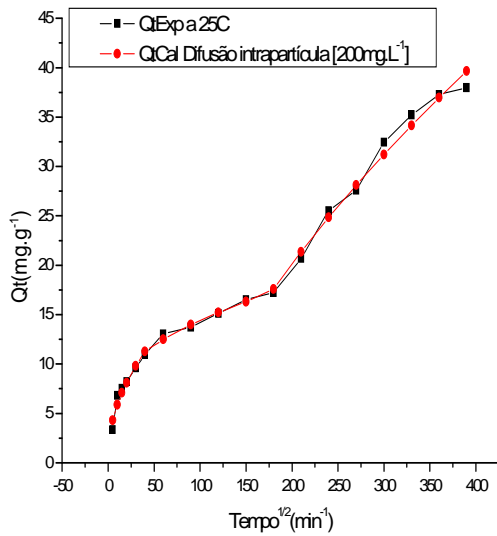
Figuras 51 e 52: Confrontação dos valores experimentais com os valores calculados utilizando-se o modelo de Difusão Intrapartícula na concentração 23 mg/L a 45 °C (esquerda) e 55 °C (direita).



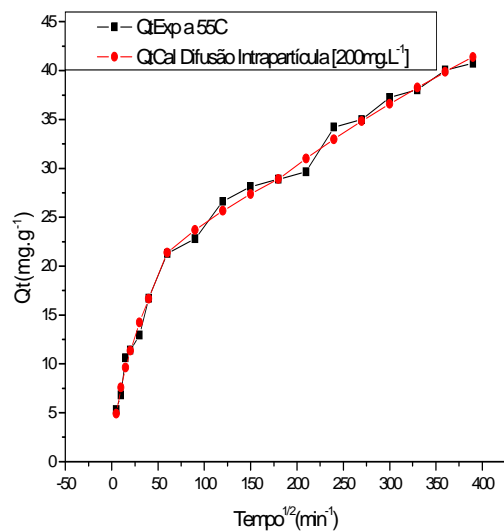
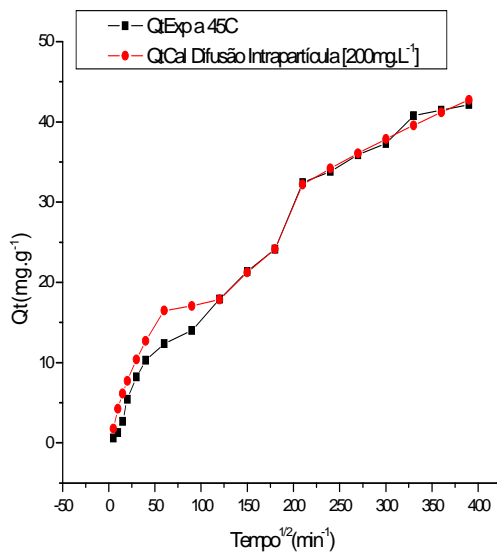
Figuras 53 e 54: Confrontação dos valores experimentais com os valores calculados utilizando-se o modelo de Difusão Intrapartícula na concentração 100 mg/L a 25 °C (esquerda) e 35 °C (direita).



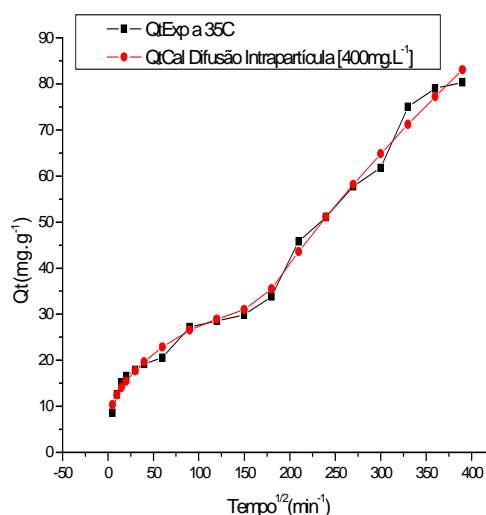
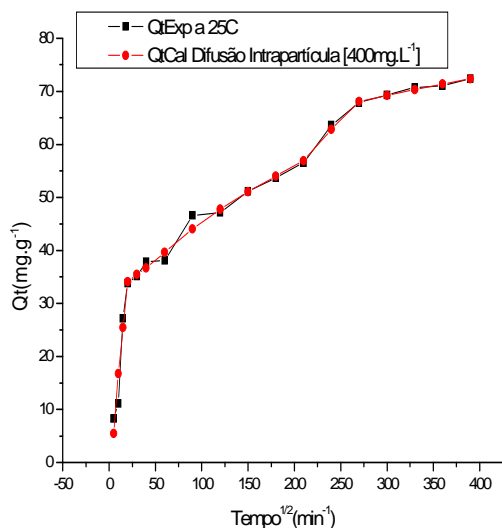
Figuras 55 e 56: Confrontação dos valores experimentais com os valores calculados utilizando-se o modelo de Difusão Intrapartícula na concentração 100 mg/L a 45 °C (esquerda) e 55 °C (direita).



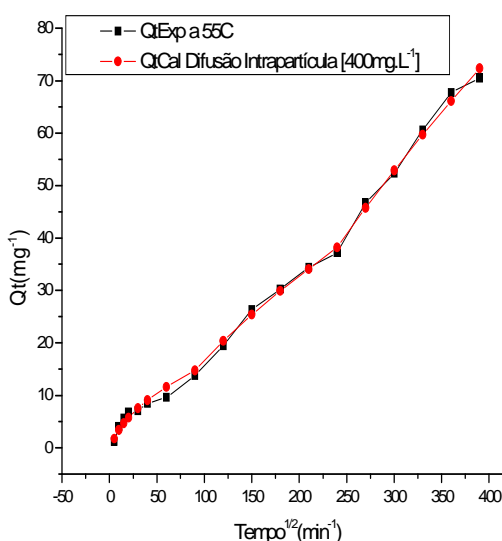
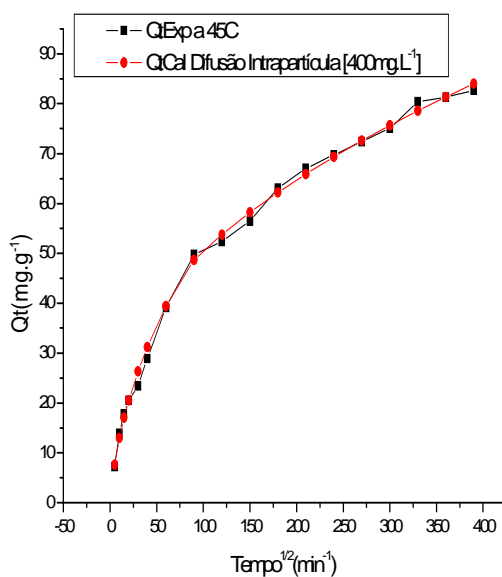
Figuras 57 e 58: Confrontação dos valores experimentais com os valores calculados utilizando-se o modelo de Difusão Intrapartícula na concentração 200 mg/L a 25 °C (esquerda) e 35 °C (direita).



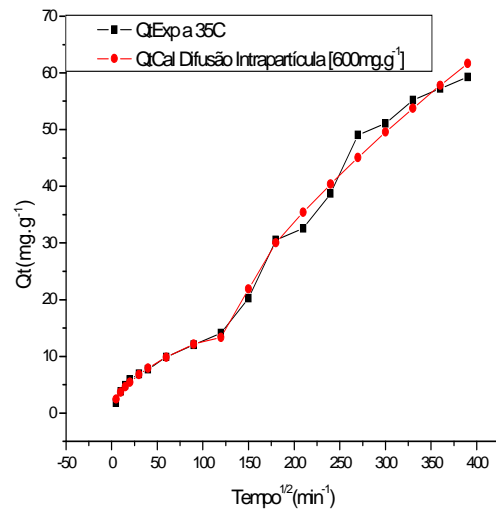
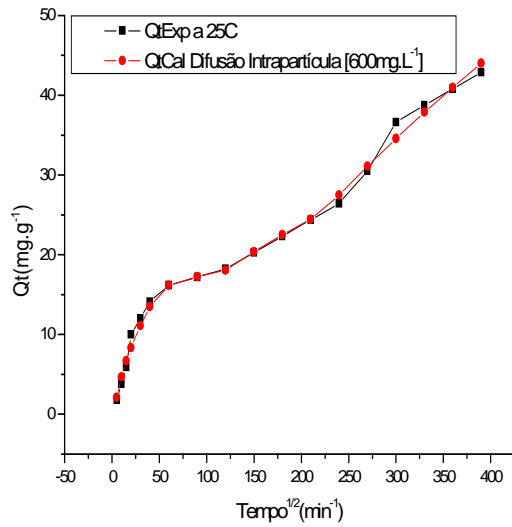
Figuras 59 e 60: Confrontação dos valores experimentais com os valores calculados utilizando-se o modelo de Difusão Intrapartícula na concentração 200 mg/L a 45 °C (esquerda) e 55 °C (direita).



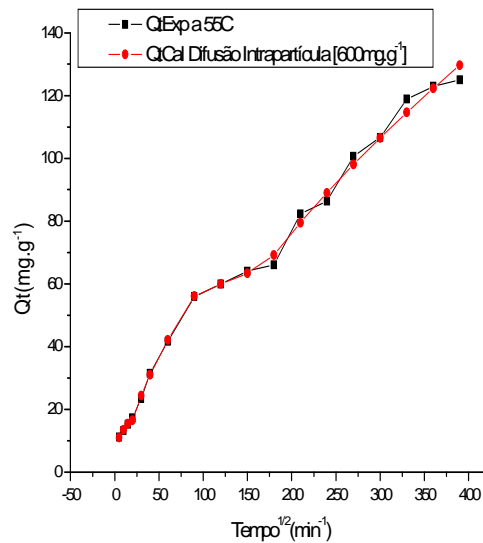
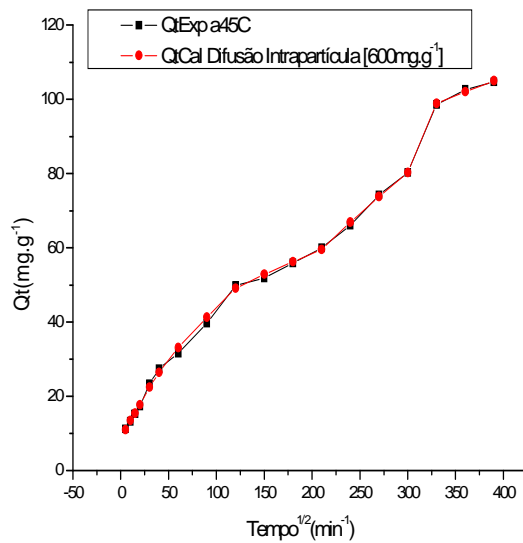
Figuras 61 e 62: Confrontação dos valores experimentais com os valores calculados utilizando-se o modelo de Difusão Intrapartícula na concentração 400 mg/L a 25°C (esquerda) e 35 °C (direita).



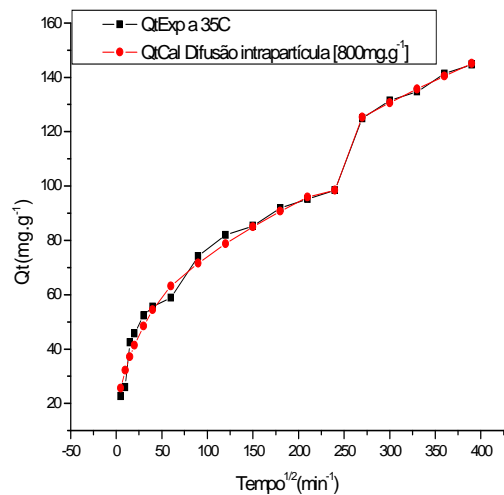
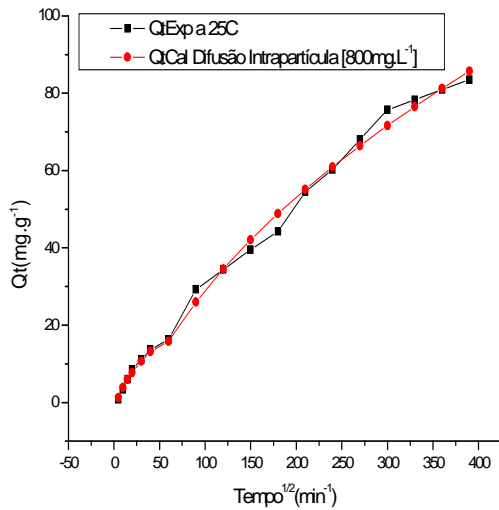
Figuras 63 e 64: Confrontação dos valores experimentais com os valores calculados utilizando-se o modelo de Difusão Intrapartícula na concentração 400 mg/L a 45 °C (esquerda) e 55 °C (direita).



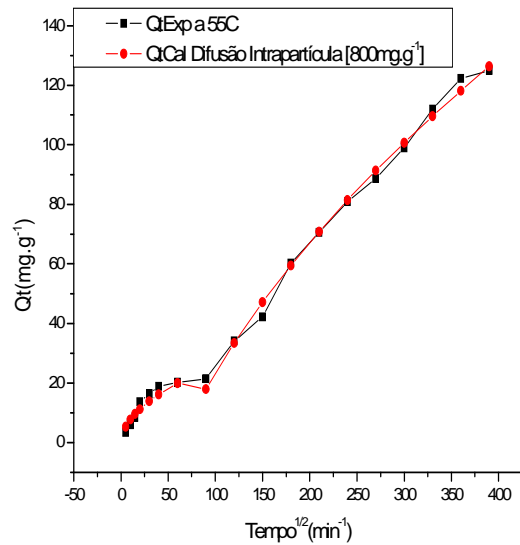
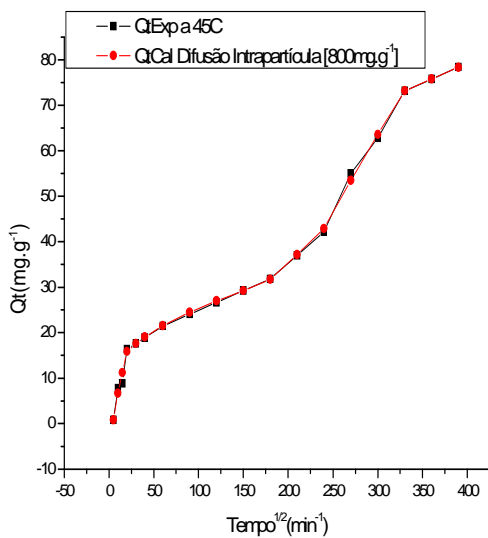
Figuras 65 e 66: Confrontação dos valores experimentais com os valores calculados utilizando-se o modelo de Difusão Intrapartícula na concentração 600 mg/L a 25 °C (esquerda) e 35 °C (direita).



Figuras 67 e 68: Confrontação dos valores experimentais com os valores calculados utilizando-se o modelo de Difusão Intrapartícula na concentração 600 mg/L a 45 °C (esquerda) e 55 °C (direita).



Figuras 69 e 70: Confrontação dos valores experimentais com os valores calculados utilizando-se o modelo de Difusão Intrapartícula na concentração 800 mg/L a 25 °C (esquerda) e 35 °C (direita).

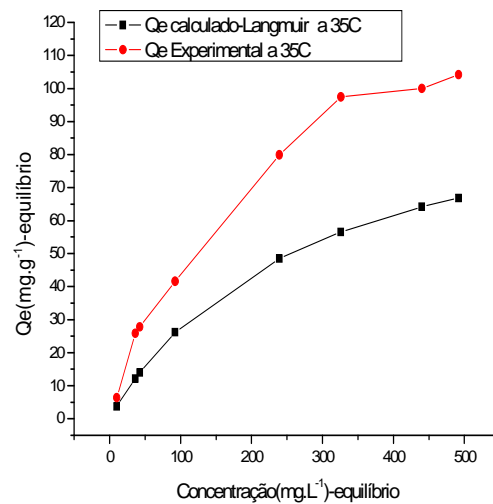
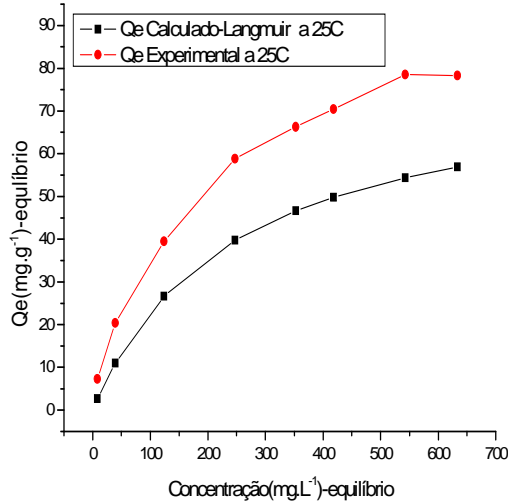


Figuras 71 e 72: Confrontação dos valores experimentais com os valores calculados utilizando-se o modelo de Difusão Intrapartícula na concentração 800 mg/L a 45 °C (esquerda) e 55 °C (direita).

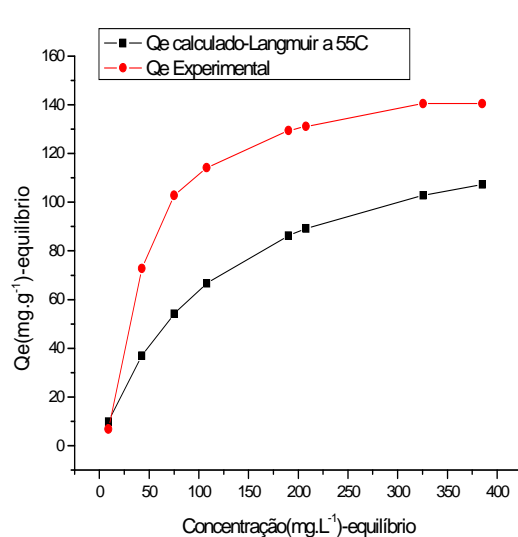
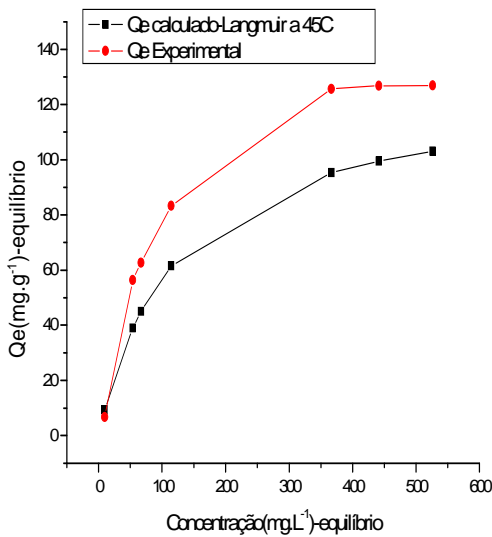
ANEXOS-IV

1-Modelos de Isotermas com Dois Parâmetros

1.1-Isotermas de Langmuir

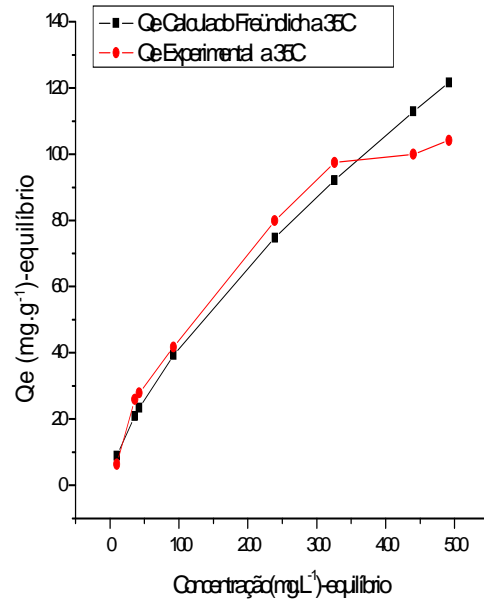
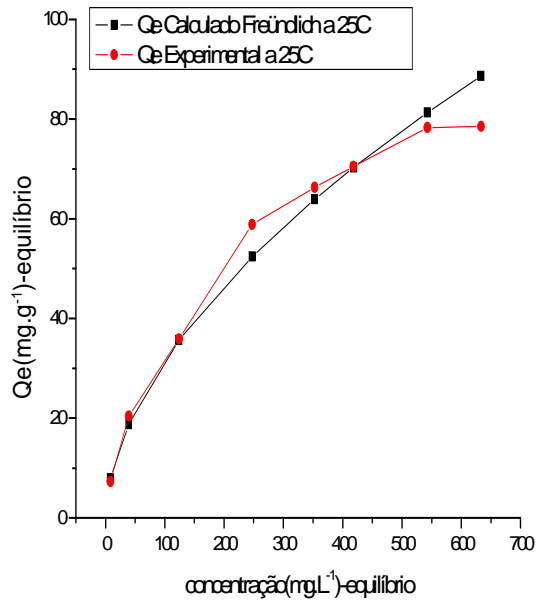


Figuras 73 e 74: Gráfico do modelo de equilíbrio de Langmuir a 25 °C (esquerda) e 35 °C (direita).

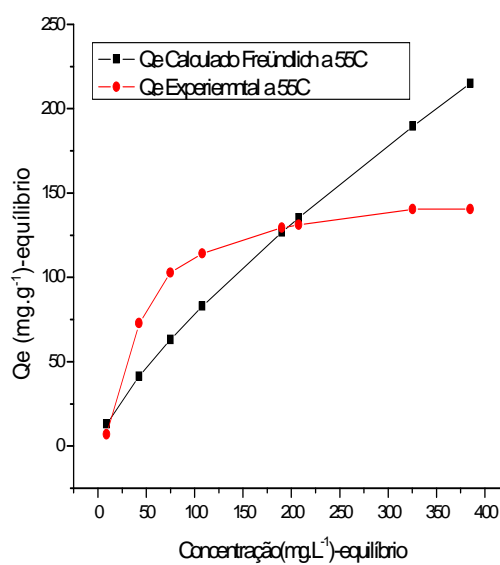
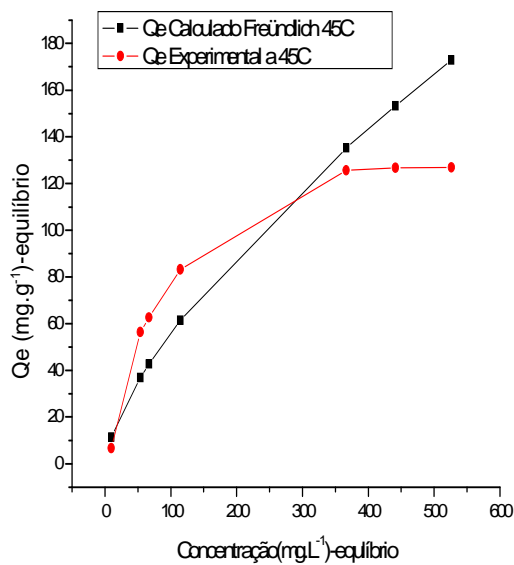


Figuras 75 e 76: Gráfico do modelo de equilíbrio de Langmuir a 45 e 55 °C (esquerda) e 55 °C (direita).

1.2-Isotermas de Freundlich



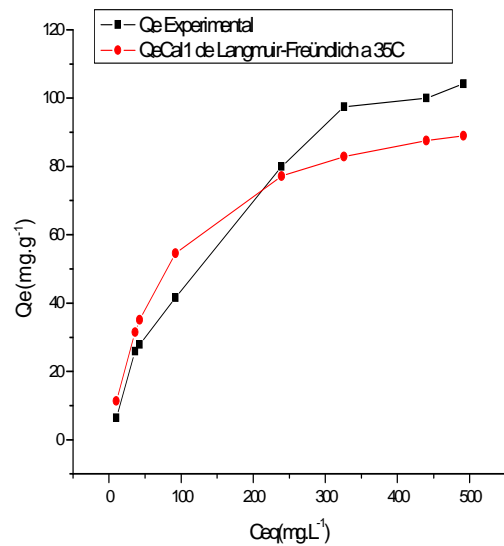
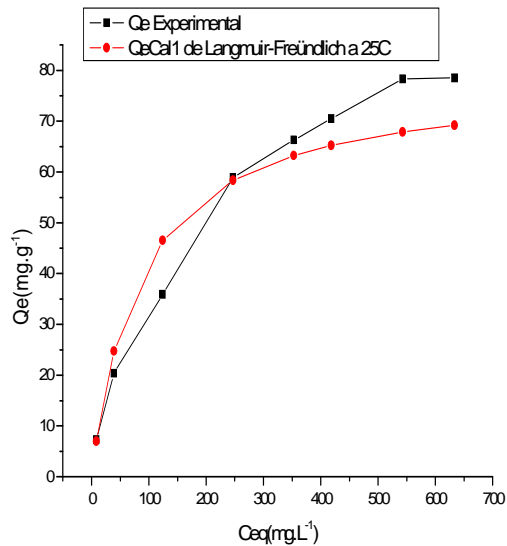
Figuras 77 e 78: Gráfico do modelo de equilíbrio de Freundlich a 25 °C (esquerda) e 35 °C (direita).



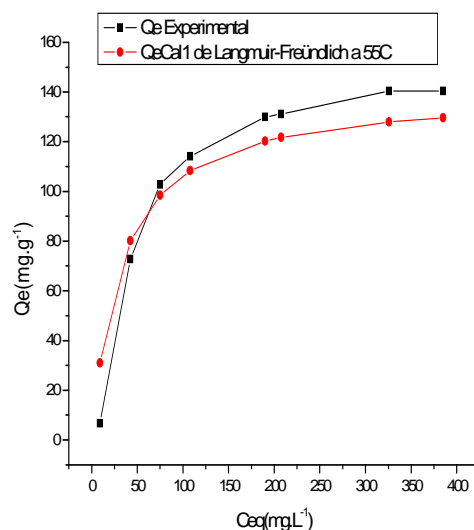
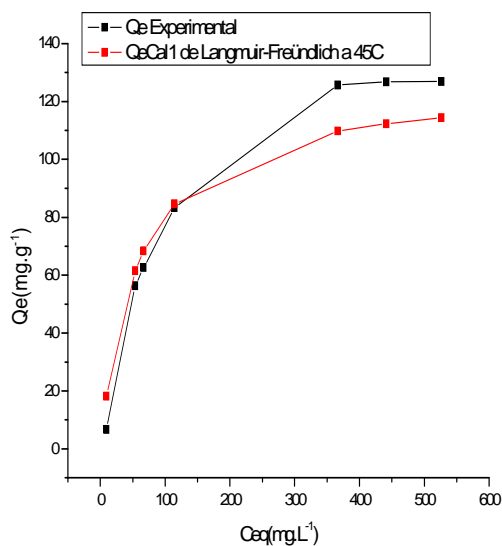
Figuras 79 e 80: Gráfico do modelo de equilíbrio de Freundlich a 45 °C (esquerda) e 55 °C (direita).

2-Modelos de Isotermas com Três Parâmetros

2.1- Isotermas de Langmuir-Freundlich

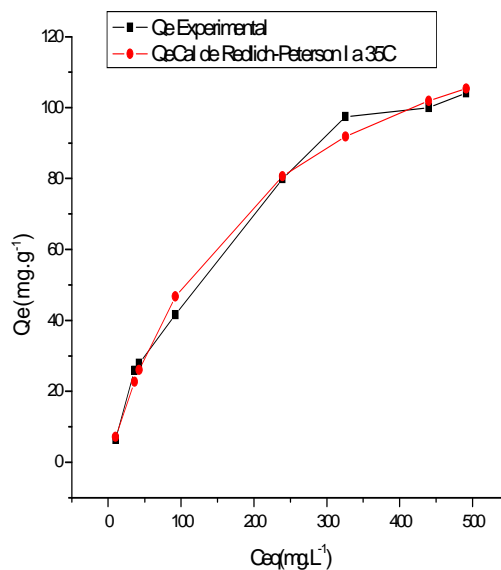
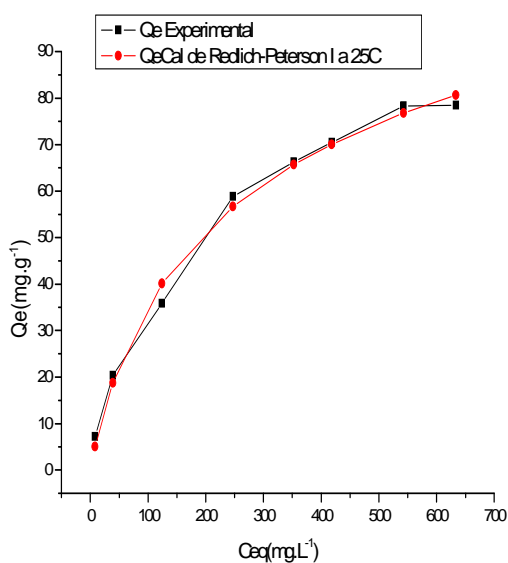


Figuras 81 e 82: Gráfico do modelo de equilíbrio de Langmuir-Freundlich a 25 °C (esquerda) e 35 °C (direita).

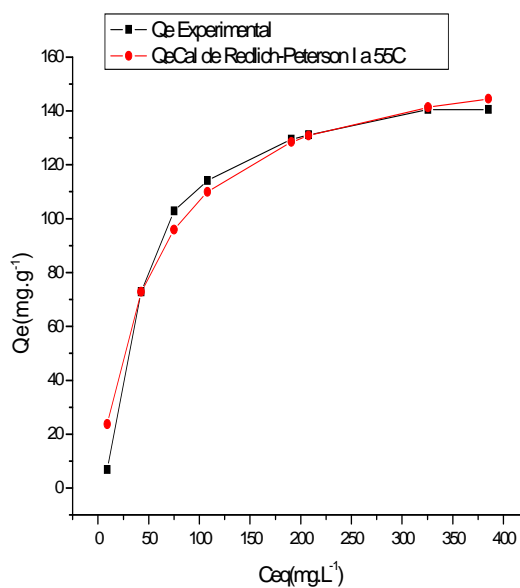
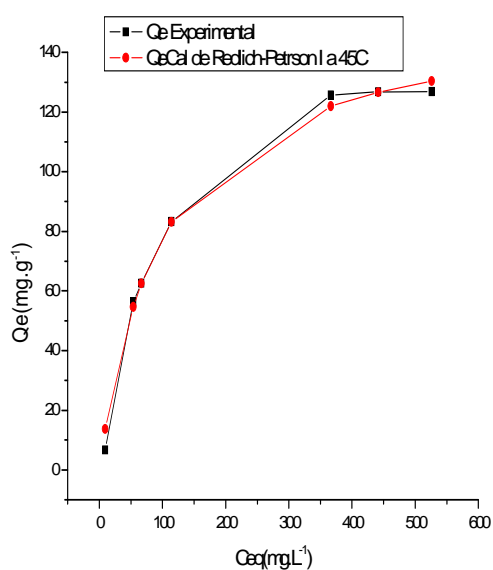


Figuras 83 e 84: Gráfico do modelo de equilíbrio de Langmuir-Freundlich a 45 °C (esquerda) e 55 °C (direita).

2.2-Isotermas de Redlich-Peterson

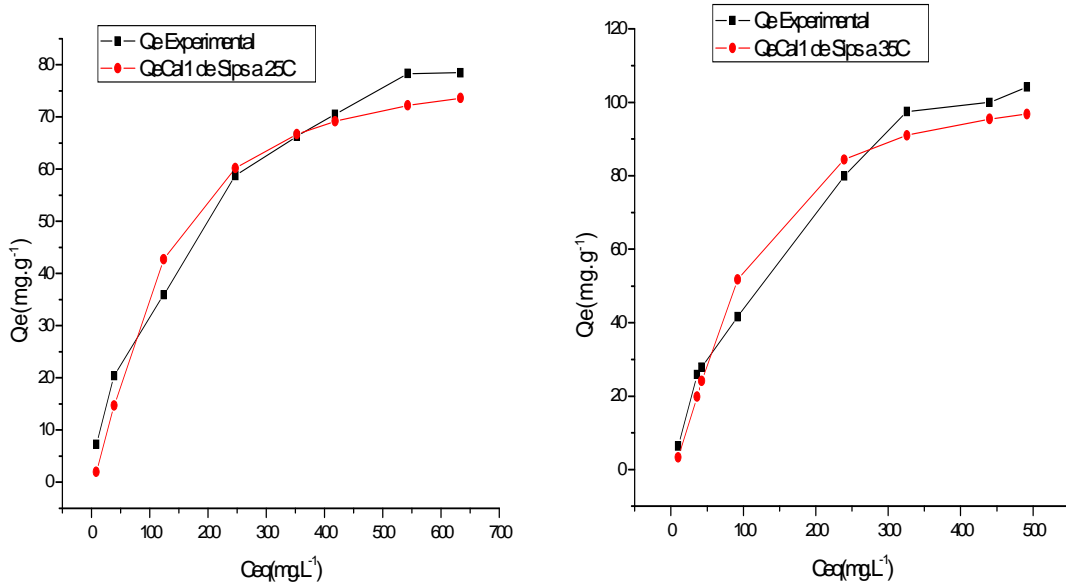


Figuras 85 e 86: Gráfico do modelo de equilíbrio de Redlich-Peterson a 25°C (esquerda) e 35 °C (direita).

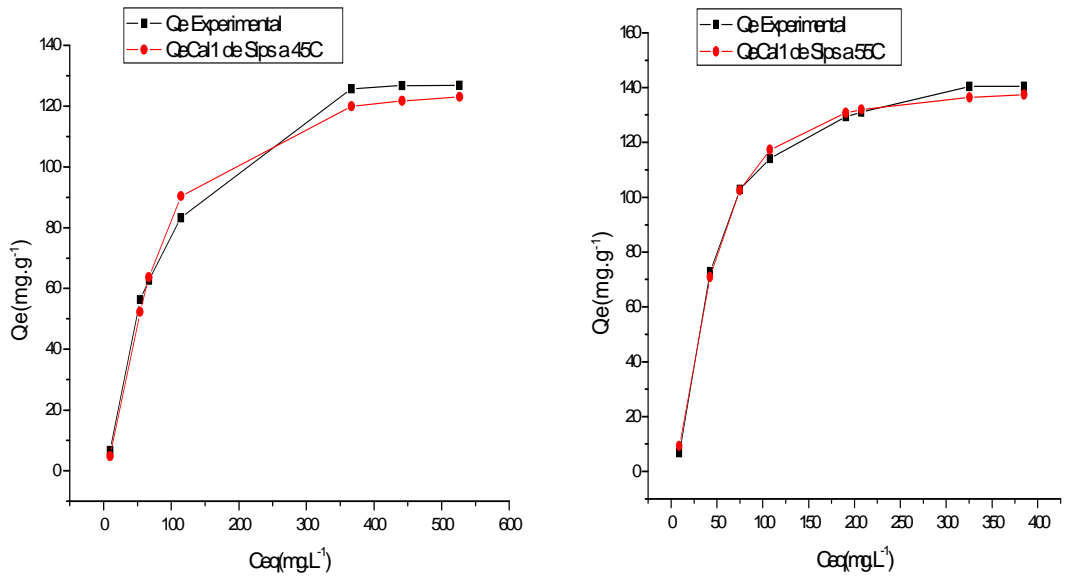


Figuras 87 e 88: Gráfico do modelo de equilíbrio de Redlich-Peterson a 45 °C (esquerda) e 55 °C (direita).

2.3-Isotermas de Sips

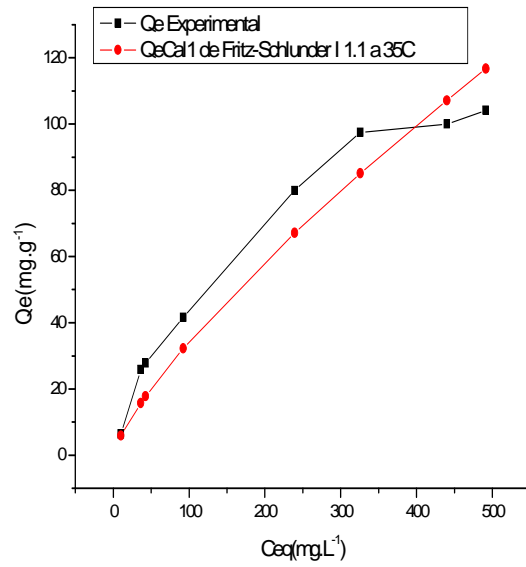
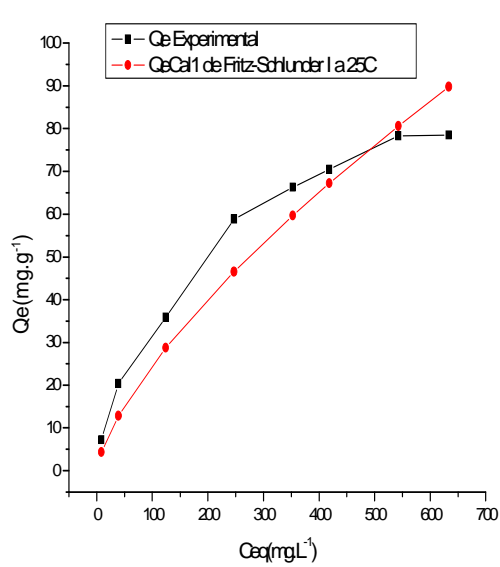


Figuras 89 e 90: Gráfico do modelo de equilíbrio de Sips a 25 °C (esquerda) e 35 °C (direita).

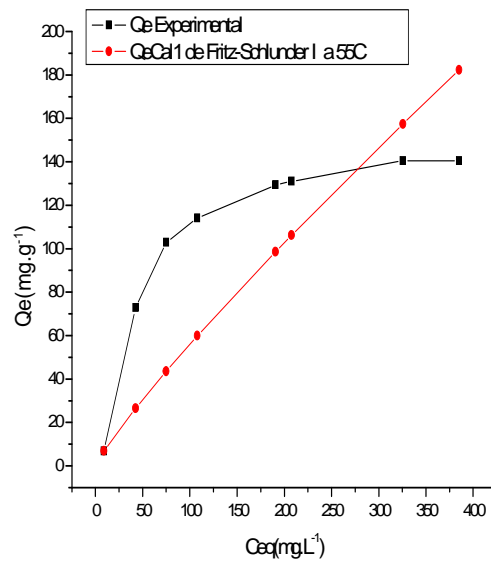
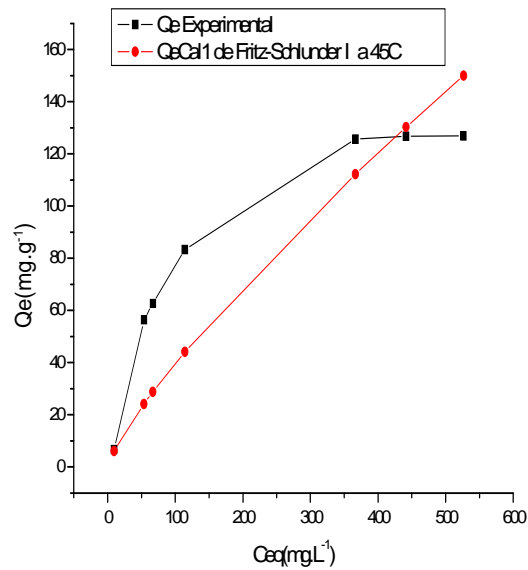


Figuras 91 e 92: Gráfico do modelo de equilíbrio de Sips a 45 °C (esquerda) e 55 °C (direita).

2.4-Isotermas de Fritz-Schlunder I

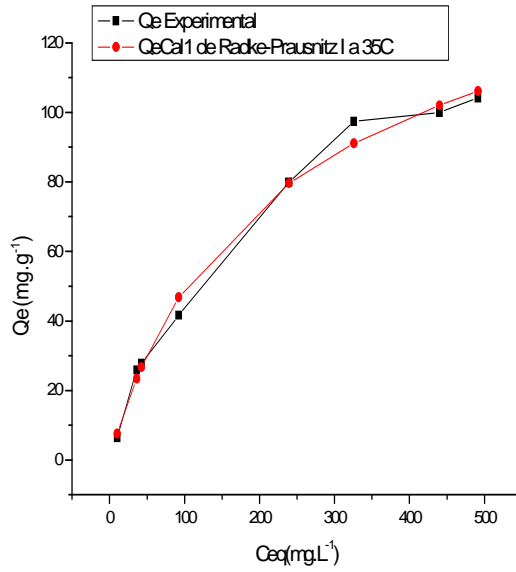
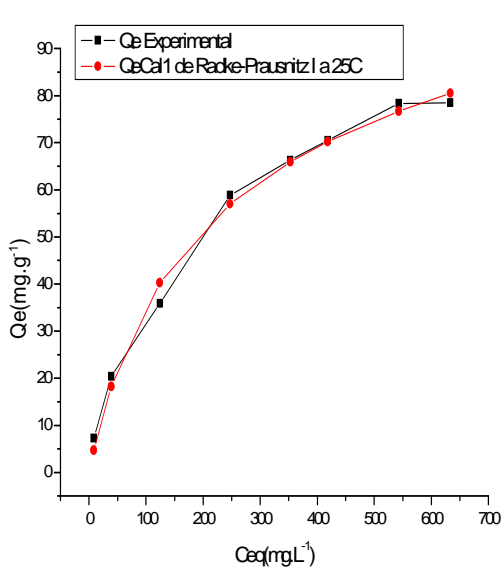


Figuras 93 e 94: Gráfico do modelo de equilíbrio de Fritz-Schlunder I a 25 °C (esquerda) e 35 °C (direita).

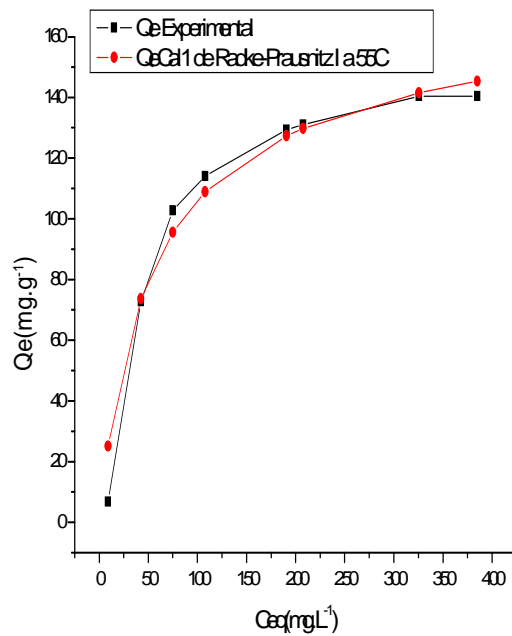
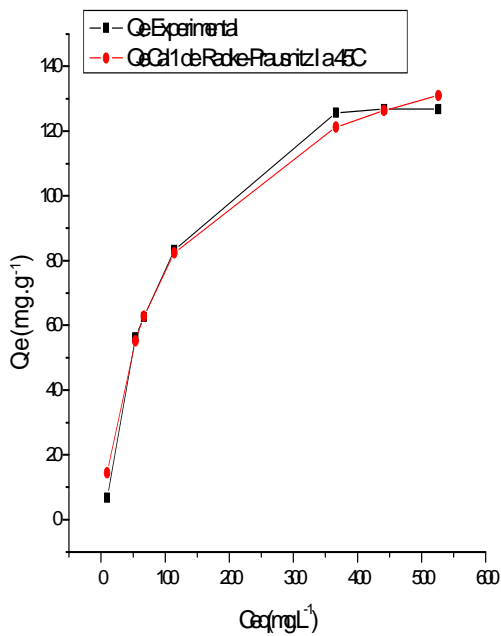


Figuras 95 e 96: Gráfico do modelo de equilíbrio de Fritz-Schlunder I a 4 °C (esquerda) e 55 °C (direita).

2.5-Isotermas de Radke-Prausnitz I

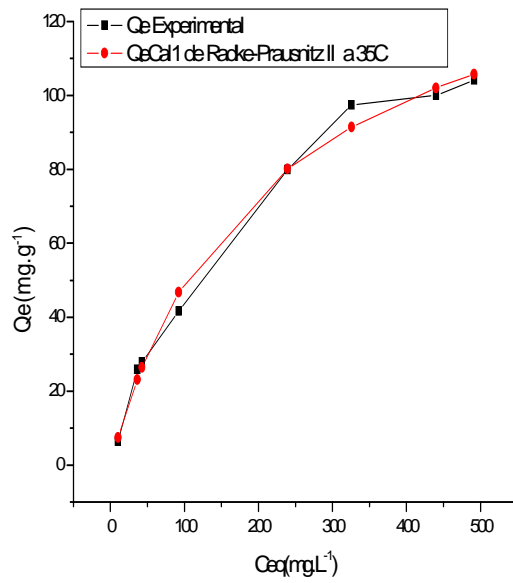
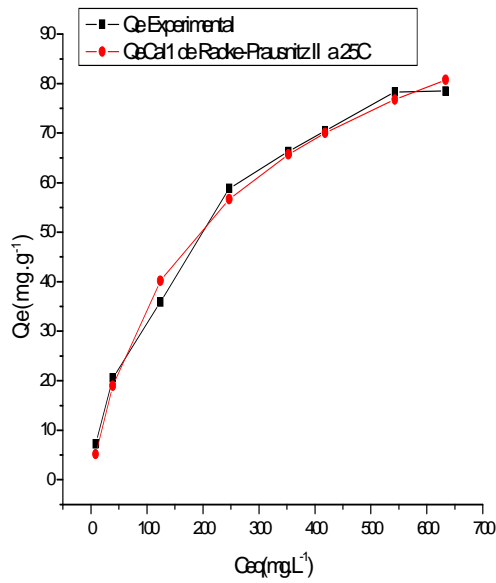


Figuras 97 e 98: Gráfico do modelo de equilíbrio de Radke-Prausnitz I a 25 °C (esquerda) e 35 °C (direita).

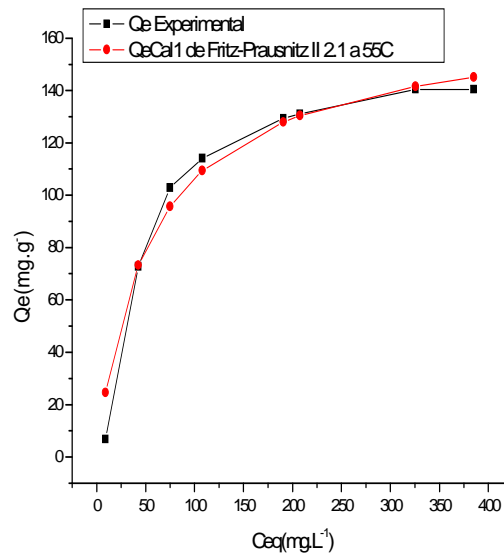
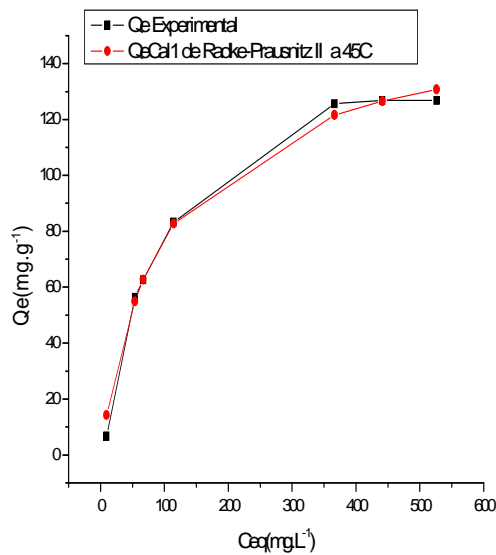


Figuras 99 e 100: Gráfico do modelo de equilíbrio de Radke-Prausnitz I a 45 °C (esquerda) e 55 °C (direita).

2.6-Isotermas de Radke-Prausnitz II

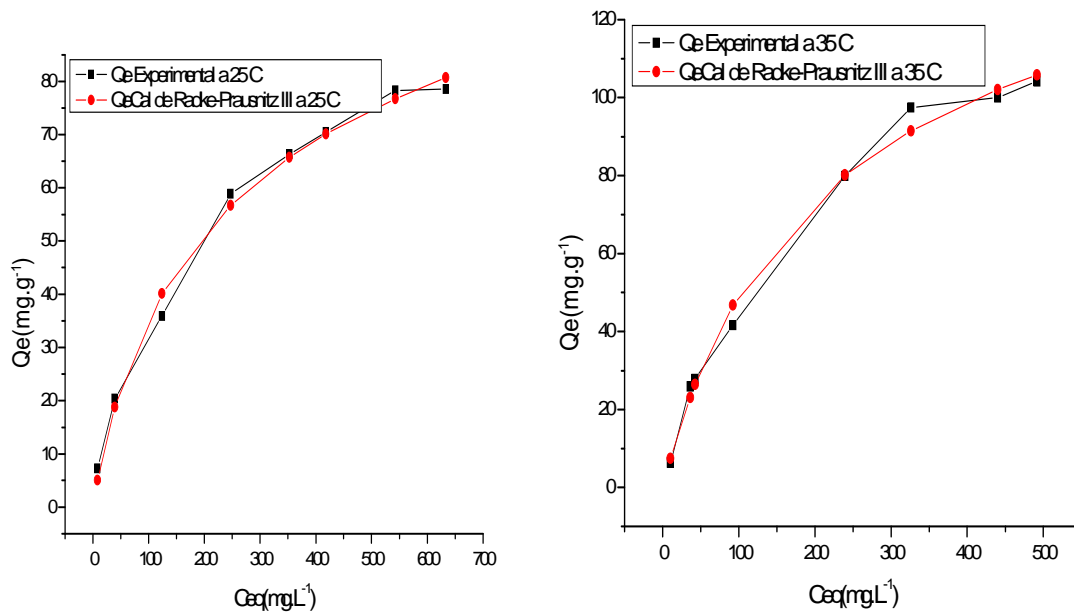


Figuras 101 e 102: Gráfico do modelo de equilíbrio de Radke-Prausnitz II a 25 °C (esquerda) e 35 °C (direita).

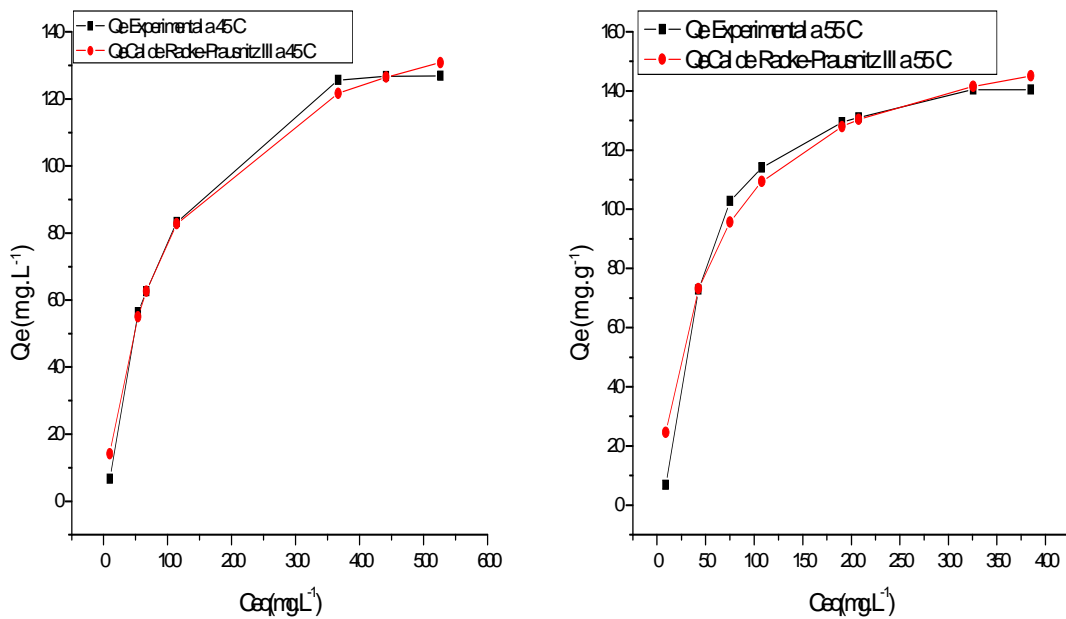


Figuras 103 e 104: Gráfico do modelo de equilíbrio de Radke-Prausnitz II a 45 °C (esquerda) e 55 °C (direita).

2.7-Isotermas de Radke-Prausnitz III

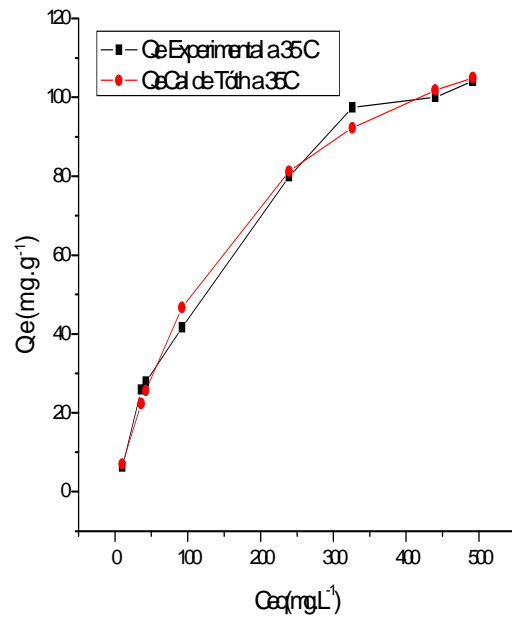
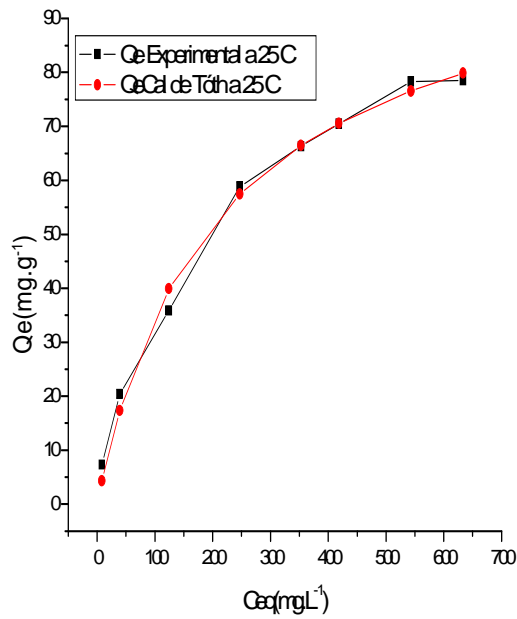


Figuras 105 e 106: Gráfico do modelo de equilíbrio de Radke-Prausnitz III a 25 °C (esquerda) e 35 °C (direita).

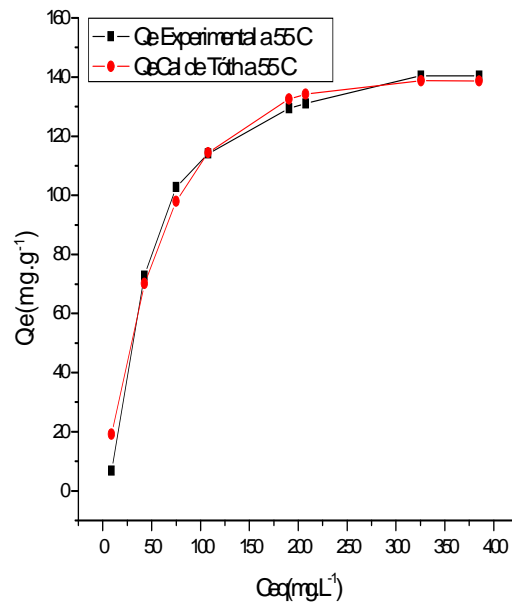
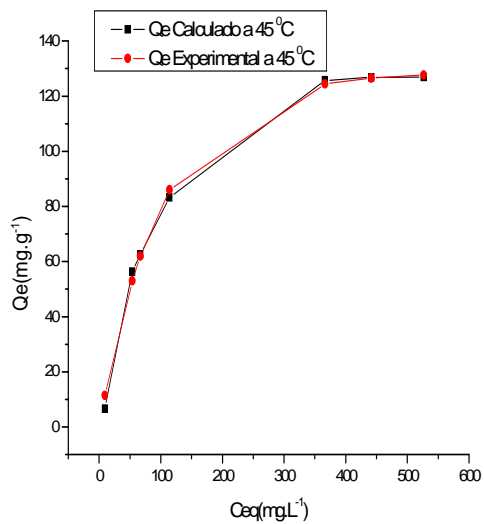


Figuras 107 e 108: Gráfico do modelo de equilíbrio de Radke-Prausnitz III a 45 °C (esquerda) e 55 °C (direita).

2.8-Isotermas de Tóth



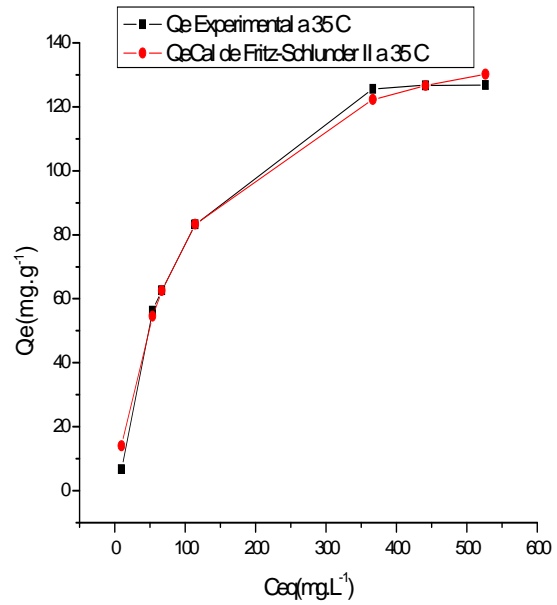
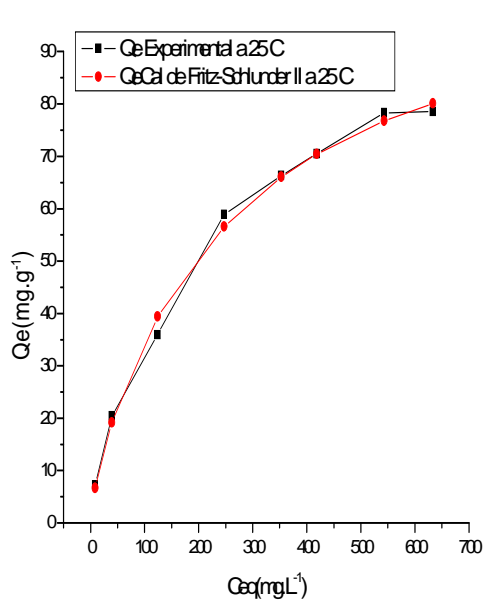
Figuras 109 e 110: Gráfico do modelo de equilíbrio de Tóth a 25 °C (esquerda) e 35 °C (direita).



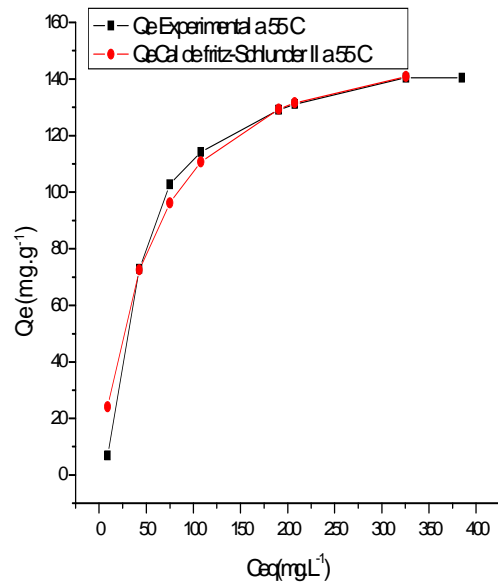
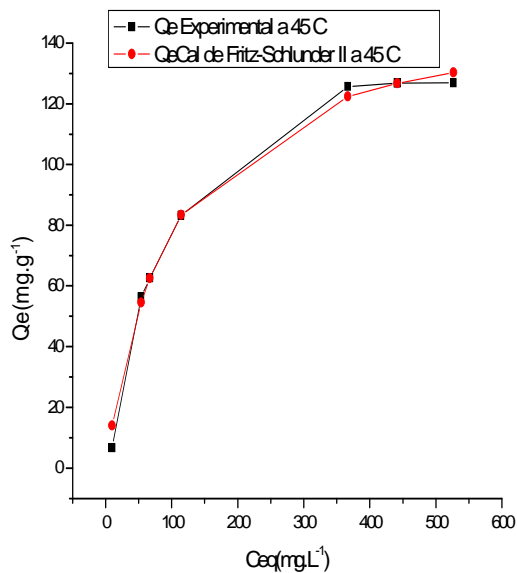
Figuras 111 e 112: Gráfico do modelo de equilíbrio de Tóth a 45 °C (esquerda) e 55 °C (direita).

3- Modelos de Isotermas com Quatro Parâmetros

3.1-Isotermas de Fritz-Schlunder II

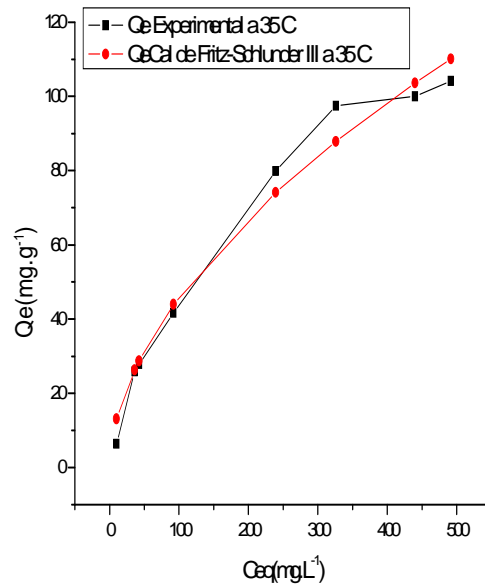
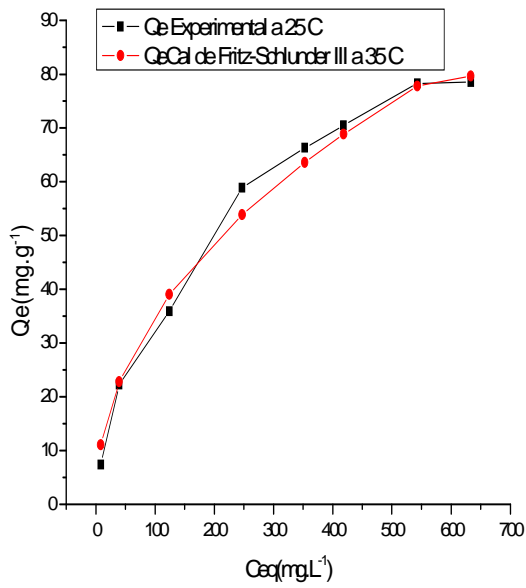


Figuras 113 e 114: Gráfico do modelo de equilíbrio de Fritz-Schlunder II a 25 °C (esquerda) e 35 °C (direita).

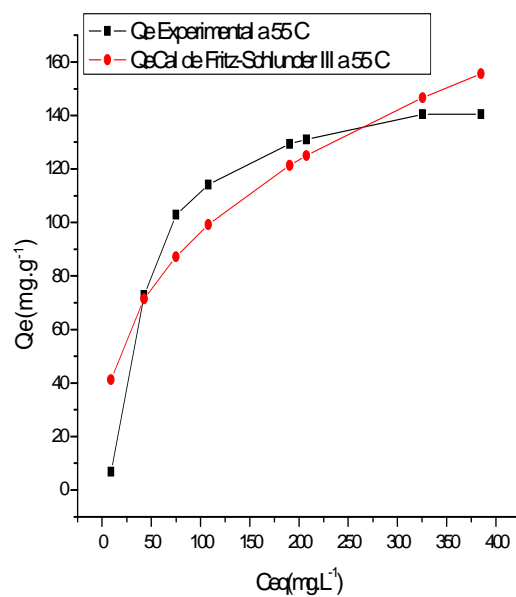
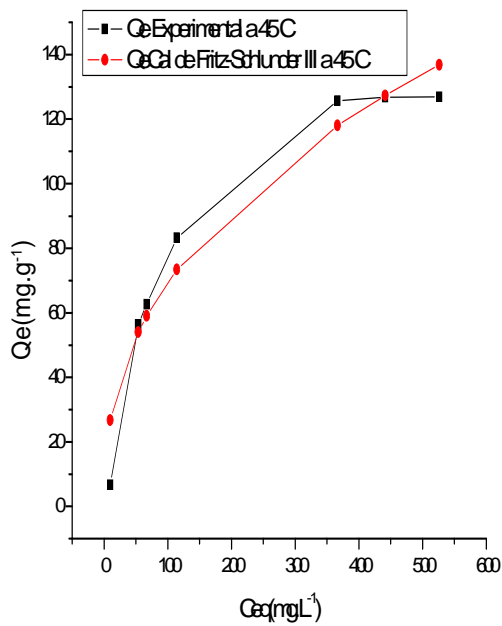


Figuras 115 e 116: Gráfico do modelo de equilíbrio de Fritz-Schlunder II a 45 °C (esquerda) e 55 °C (direita).

3.2-Isotermas de Fritz-Schlunder III

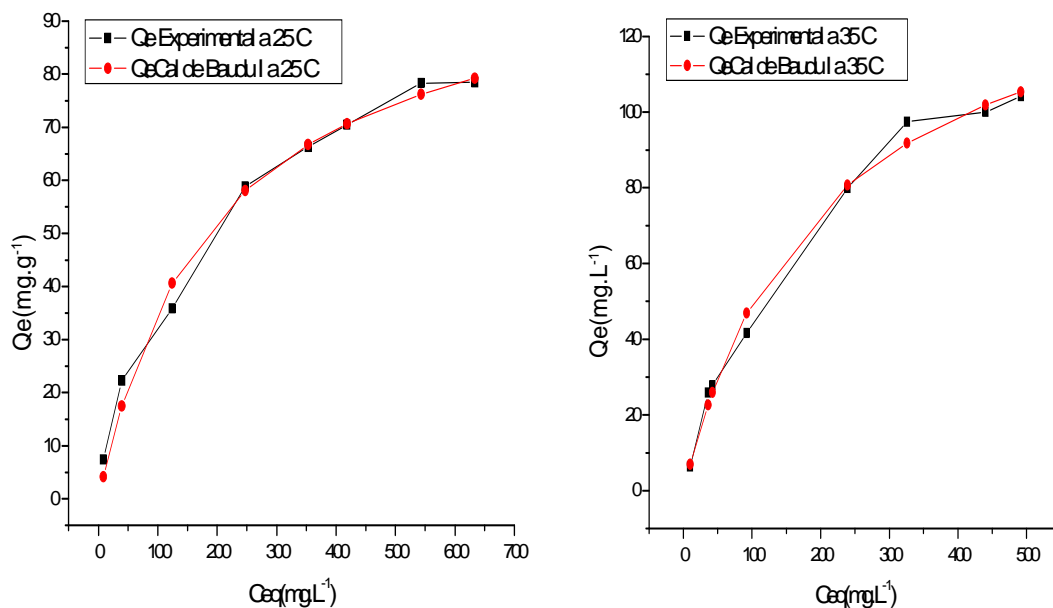


Figuras 117 e 118: Gráfico do modelo de equilíbrio de Fritz-Schlunder III a 25 °C (esquerda) e 35 °C (direita).

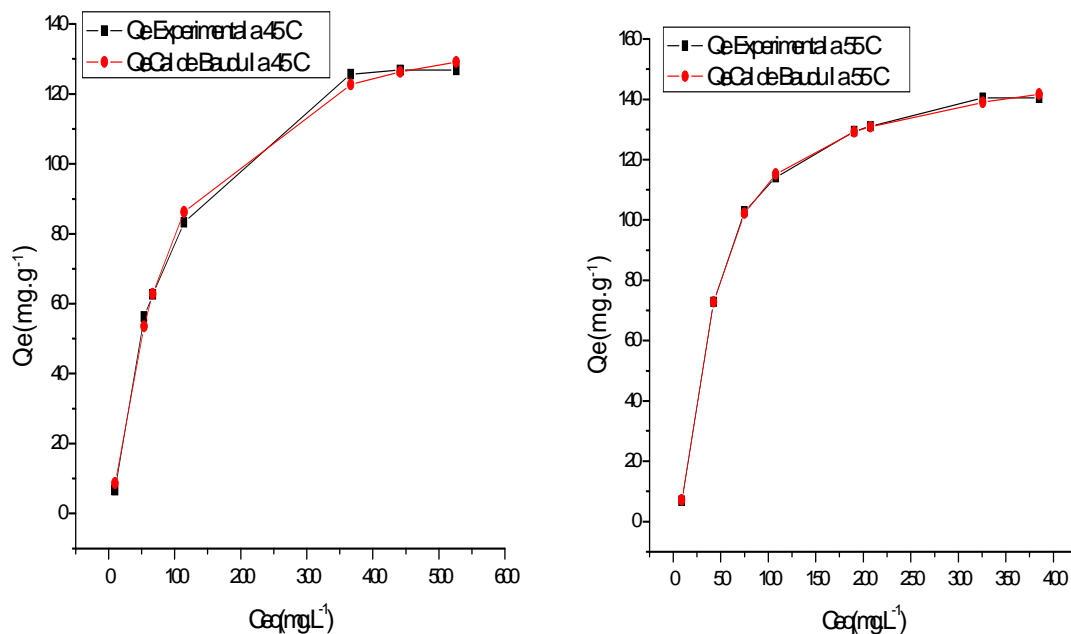


Figuras 119 e 120: Gráfico do modelo de equilíbrio de Fritz-Schlunder III a 45 °C (esquerda) e 55 °C (direita).

3.3-Isotermas de Baudu I

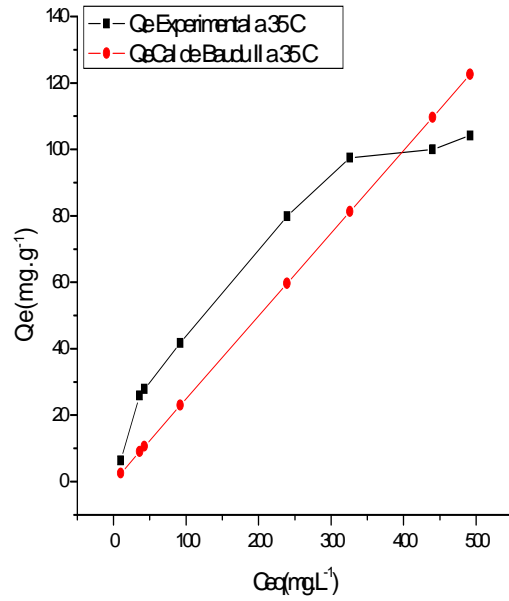
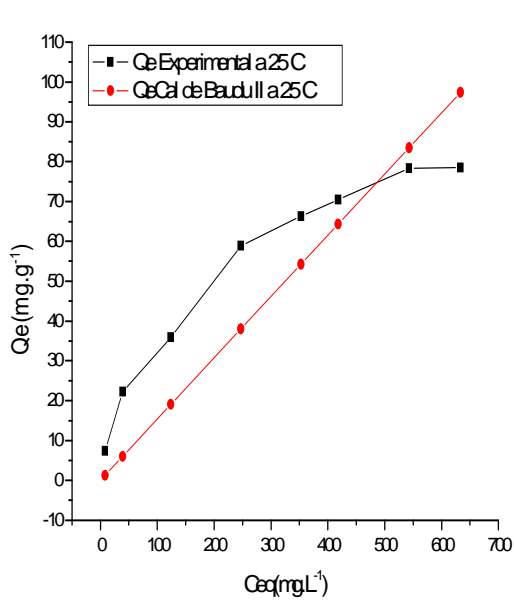


Figuras 121 e 122: Gráfico do modelo de equilíbrio de Baudu I a 25 °C (esquerda) e 35 °C (direita).

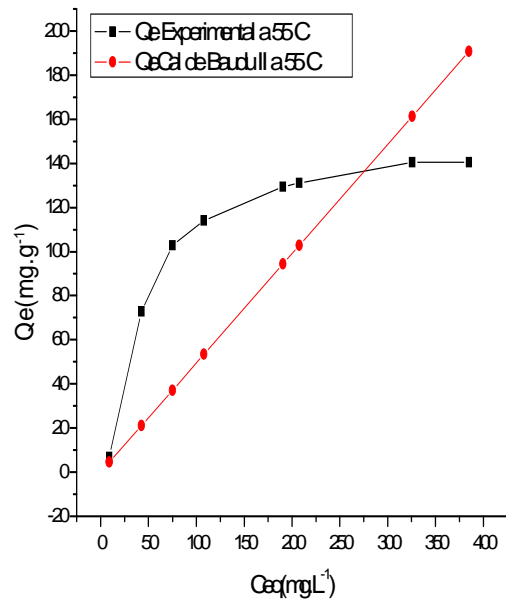
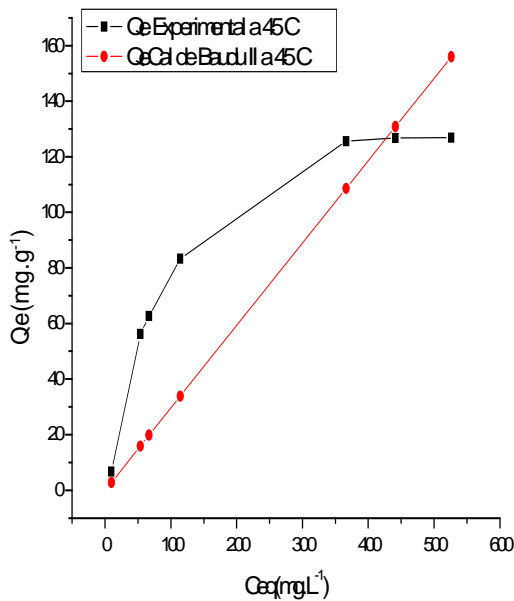


Figuras 123 e 124: Gráfico do modelo de equilíbrio de Baudu I a 45 °C (esquerda) e 55 °C (direita).

3.4-Isotermas de Baudu II



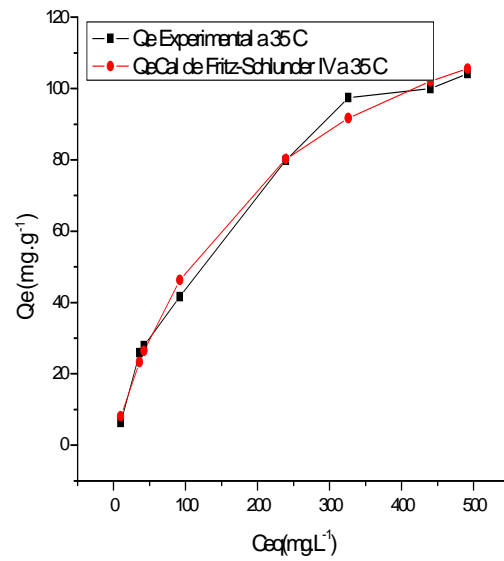
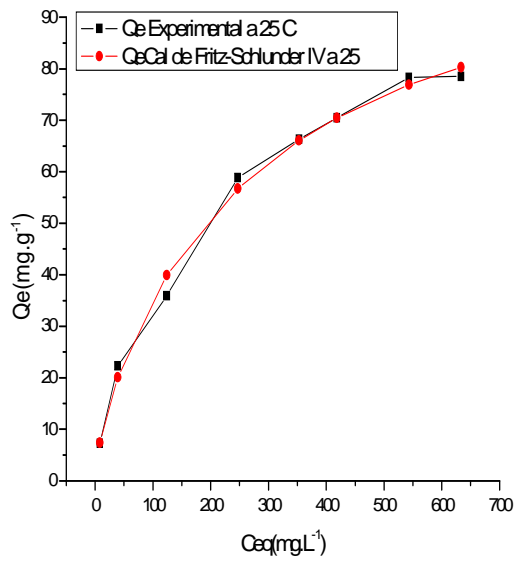
Figuras 125 e 126: Gráfico do modelo de equilíbrio de Baudu II a 25 °C (esquerda) e 35 °C (direita).



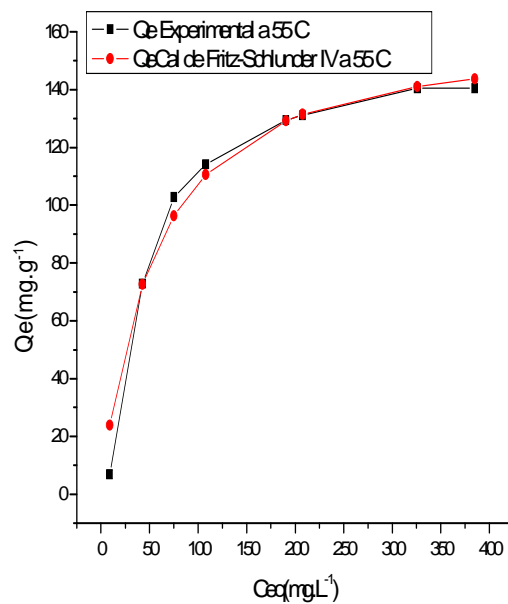
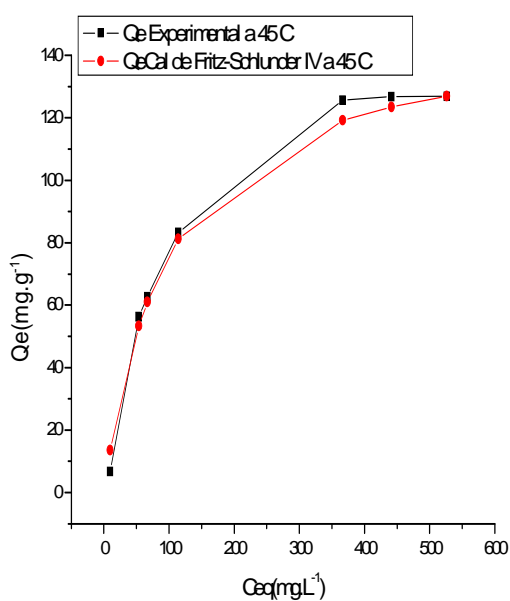
Figuras 127 e 128: Gráfico do modelo de equilíbrio de Baudu II a 45 °C (esquerda) e 55 °C (direita).

4-Modelos de Isotermas com Cinco Parâmetros

3.5-Isotermas de Fritz-Schlunder IV



Figuras 129 e 130: Gráfico do modelo de equilíbrio de Fritz-Schlunder IV a 25 °C (esquerda) e 35 °C (direita).



Figuras 131 e 132: Gráfico do modelo de equilíbrio de Fritz-Schlunder IV a 45 °C (esquerda) e 55 °C (direita).

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)