

ADSORÇÃO DE Cr(VI) EM ESFERAS RETICULADAS DE QUITOSANA – NOVAS CORRELAÇÕES CINÉTICAS E TERMODINÂMICAS UTILIZANDO MICROCALORIMETRIA ISOTÉRMICA CONTÍNUA

Rivaldo Cardoso Silva, Marcos Antonio S. Andrade Jr. e Antonio Reinaldo Cestari*

Departamento de Química, Centro de Ciências e Estudos de Tecnologia, Universidade Federal de Sergipe, 49100-000 São Cristóvão - SE, Brasil

Recebido em 3/7/09; aceito em 22/10/09; publicado na web em 2/3/10

ADSORPTION OF Cr(VI) ONTO CROSSLINKED CHITOSAN MICROBEADS – NEW KINETIC AND THERMODYNAMIC CORRELATIONS USING CONTINUOUS ISOTHERMAL MICROCALORIMETRY. The synthesis and characterization of crosslinked chitosan microbeads and their application in the removal of Cr(VI) are described. New kinetic and thermodynamic parameters of Cr(VI) adsorptions processes were found using continuous isothermal calorimetry. All adsorption processes are exothermic in nature. However, a multivariate statistical analysis have pointed out that adsorption enthalpies were affected by important binary interactions of the initial Cr(VI) in solution and temperature. The adsorption energetic data were well fitted to a kinetic exponential model, which have indicated fractionary adsorption kinetic orders.

Keywords: chitosan; Cr(VI) adsorption; microcalorimetry.

INTRODUÇÃO

A quitina é um polissacarídeo biodegradável e de baixa toxicidade, largamente encontrada em invertebrados marinhos, terrestres e em fungos, sendo o segundo biopolímero mais abundante presente na natureza, depois da celulose.^{1,3} A quitosana é o produto da reação, em meio alcalino, da desacetilação da quitina.⁴ A principal diferença entre ambas encontra-se no carbono-2 dos anéis glicosídicos de suas estruturas. Na quitina, há a presença de grupos acetil (-CO-CH₃) e na quitosana, grupos amina (-NH₂). O grau de desacetilação, de no mínimo 65%, induz e controla a maior parte das propriedades das quitosanas.⁵

As reações de reticulações cruzadas conferem à quitosana uma excelente estabilidade química e mecânica, mesmo em meio ácido.⁶ Um dos principais compostos que promovem esse tipo de reação na quitosana é a epícloridrina, que apresenta a vantagem de reagir, preferencialmente, pelos grupos hidroxila do carbono-6 da cadeia polimérica. Assim, os grupos aminados do carbono-2 ficam mais disponíveis para interações químicas específicas.⁷

Quando os grupos amina se encontram protonados (-NH₃⁺), a quitosana pode interagir com espécies aniônicas em solução, como dextran sulfato de sódio, ácido salicílico, surfactantes aniônicos e corantes aniônicos, tipicamente por meio de interações eletrostáticas, ligações de hidrogênio e interações hidrofóbicas. Vários tipos de metais tóxicos, como o cromo, também formam espécies aniônicas em solução,⁸ apresentando, portanto, uma grande afinidade pela quitosana.

O cromo é um metal pesado encontrado em rochas, animais, plantas e solos, podendo formar uma grande variedade de compostos com estados de oxidação entre 0 e +6. O cromo trivalente é um elemento traço essencial para os humanos. Contudo, os compostos de cromo (VI), por serem fortemente oxidantes, são muito nocivos à saúde. Tais compostos se apresentam em solução aquosa, principalmente, nas formas de [CrO₄]²⁻, [Cr₂O₇]²⁻, HCrO₄⁻ e H₂CrO₄.⁹ Estas espécies podem penetrar nas membranas biológicas e causar danos às estruturas celulares. A intoxicação torna-se séria quando há adsorção pelo trato intestinal. Assim, torna-se necessário limitar a descarga de Cr(VI) ou removê-lo de efluentes aquáticos.¹⁰

Há diversos processos para realizar o tratamento de efluentes contendo metais pesados, dentre os quais a precipitação cáustica, eletrólise, evaporação e osmose reversa. Contudo, estes métodos apresentam vários inconvenientes, como alto consumo de energia, aplicabilidade limitada e baixa capacidade de remoção.¹¹ O fenômeno da adsorção, principalmente envolvendo interfaces sólido/solução, tem se mostrado adequado para a remoção de Cr(VI) de soluções aquosas diluídas.

Dado o grande potencial de aplicação da adsorção, um conhecimento prévio dos parâmetros cinéticos e termodinâmicos inerentes aos processos de interação que ocorrem na interface sólido/solução é extremamente necessário, pois propiciam uma boa fundamentação para se prever o comportamento dos materiais adsorventes nas mais diferentes situações experimentais.¹² Vários parâmetros importantes sofrem variações em função do tempo de contato do adsorvente na solução, da concentração inicial do adsorvato em solução, da temperatura de adsorção, dentre outros fatores experimentais.

Neste trabalho foi estudada a interação de Cr(VI) em solução aquosa com esferas de quitosana reticuladas. Os experimentos foram conduzidos em uma célula calorimétrica acoplada a um calorímetro Tian-Calvet, operando em modo isotérmico. Os resultados obtidos permitiram estabelecer novas correlações entre dados cinéticos, termodinâmicos e as quantidades adsorvidas de Cr(VI) nas esferas de quitosana.

PARTE EXPERIMENTAL

Materiais e reagentes

A quitosana com grau de desacetilação de 75% foi cedida pela Empresa C. E. Roeper, da Alemanha. Sua caracterização encontra-se descrita em estudos anteriores.¹³ Os reagentes de pureza analítica: epícloridrina, hidróxido de sódio, ácido acético e dicromato de potássio foram obtidos da Synth e utilizados sem purificação prévia.

Preparação das esferas de quitosana

Para o preparo das esferas de quitosana,¹³ 15,0 g de quitosana em pó foram completamente dissolvidos em 500 cm³ de uma solução

*e-mail: cestari@ufs.br

de ácido acético 0,140 mol dm⁻³ sob constante agitação, durante 24 h. O gel formado foi gotejado em uma solução constituída de 50,0 g de NaOH e 100,0 cm³ de etanol a 95%, utilizando-se uma bureta de 50 cm³, sob agitação magnética constante. As esferas formadas foram lavadas abundantemente com água desionizada e etanol. Em seguida, foram secas em estufa por 2 h a 330 K.

Reticulação das esferas de quitosana

Cerca de 15,0 g de esferas de quitosana foram adicionados a 100 cm³ de água bidestilada. Em seguida, adicionou-se uma solução de NaOH 0,01 mol dm⁻³, até a solução apresentar pH 10. Foram adicionados 5,7 cm³ de epícloridrina, sendo a suspensão agitada mecanicamente durante 2,0 h a 313 K. As esferas reticuladas foram lavadas abundantemente com água desionizada e etanol. Finalmente, foram secas em estufa a 330 K, durante 2 h.¹³

Caracterização das esferas por FTIR

Os espectros de absorção na região do infravermelho das esferas reticuladas e não reticuladas foram obtidos na faixa de 4000 a 400 cm⁻¹, com uma resolução de 4 cm⁻¹, utilizando-se um espectrofotômetro modelo Spectrum BX, com transformada de Fourier (FTIR), da Perkin Elmer. As esferas foram pulverizadas em um almofariz juntamente com KBr e transformadas em pastilhas finas por prensagem.

Estudos calorimétricos da adsorção de Cr(VI)

Os experimentos de adsorção foram realizados em uma célula calorimétrica de aço inox acoplada a um calorímetro do tipo Tian-Calvet, modelo C80, da Setaram Instruments, utilizando-se o sistema de quebra de membrana.¹⁴ De maneira sucinta, em um experimento típico, uma massa de aproximadamente 100 mg das esferas foi colocada na parte inferior da célula calorimétrica. Na parte superior, adicionaram-se 3,0 cm³ de solução de dicromato de potássio, preparada em tampão de HAc/NaAc pH 4,0. Uma membrana de Teflon® fina separou as soluções, sendo toda a célula estabilizada em uma temperatura pré-estabelecida. Quando se observou a formação de uma linha-base estável (precisão da ordem de ± 10⁻⁴ mW), em um gráfico de potência (mW) vs tempo (min), a membrana foi rompida com auxílio de uma haste móvel, sendo o processo de adsorção acompanhado de maneira contínua até o retorno da linha-base à sua posição original. A célula calorimétrica foi imediatamente aberta e uma alíquota da solução de Cr(VI) foi retirada para a determinação da concentração de equilíbrio. Os experimentos foram realizados em duplicata utilizando-se soluções de Cr(VI) nas concentrações de 5,0 x 10⁻⁴ e 5,0 x 10⁻³ mol dm⁻³, nas temperaturas de 308 e 318 K. As energias dos processos de adsorção de Cr(VI), Q_{ads} (J g⁻¹) e os tempos totais dos processos (T) foram calculados por integrações das curvas calorimétricas, utilizando-se o software Setsoft, da Setaram Instruments.

As interações dos componentes do solvente tamponado com as esferas de quitosana também são detectadas em experimentos conduzidos por calorimetria isotérmica. Para subtrair o efeito da interação, Q_m , realizaram-se testes calorimétricos de “brancos”, substituindo-se a solução de Cr(VI) pelo solvente tamponado. Assim, as energias resultantes relacionadas às interações esferas de quitosana/Cr(VI), Q_{int} , foram calculadas através da Equação 1:¹⁵

$$Q_{int} = Q_{ads} - Q_m \quad (1)$$

As determinações quantitativas de Cr(VI), após cada registro dos efeitos térmicos das energias de adsorção, Q_{ads} , foram realizadas pelo

método espectrofotométrico da difenilcarbazida (limite de detecção em torno de 0,5 mg dm⁻³).¹⁶ A quantidade de Cr(VI) adsorvida (N) em cada experimento calorimétrico de adsorção foi calculada utilizando-se a Equação 2:¹⁷

$$N = \frac{(C_i - C_f)V}{m} \quad (2)$$

onde N é a quantidade de Cr(VI) adsorvido em (mol g⁻¹); C_i e C_f são as concentrações inicial e final de cromo em solução (em mol dm⁻³), respectivamente; V é o volume da solução de Cr(VI) em dm³ e m é a quantidade (em g) de esferas presentes na célula calorimétrica.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 1 é apresentado um esquema de formação da quitosana reticulada com epícloridrina. A preferência pelo uso da quitosana na forma de esferas deveu-se ao fato destas apresentarem maiores estabilidade mecânica e facilidades operacionais em relação à quitosana em pó.¹⁸ Em um estudo anterior, foram determinadas as densidades das esferas, antes e após a reticulação com epícloridrina.¹³ Elas apresentaram aproximadamente 1,0 mm de diâmetro e densidades de 7,13 ± 0,34 x 10⁻⁴ e 4,19 ± 0,22 x 10⁻⁴ g/mm³, antes e após a reticulação, respectivamente. A diminuição das densidades das esferas ocorreu devido aos rearranjos da estrutura interna da quitosana, proporcionado pela inclusão das moléculas de epícloridrina.¹³

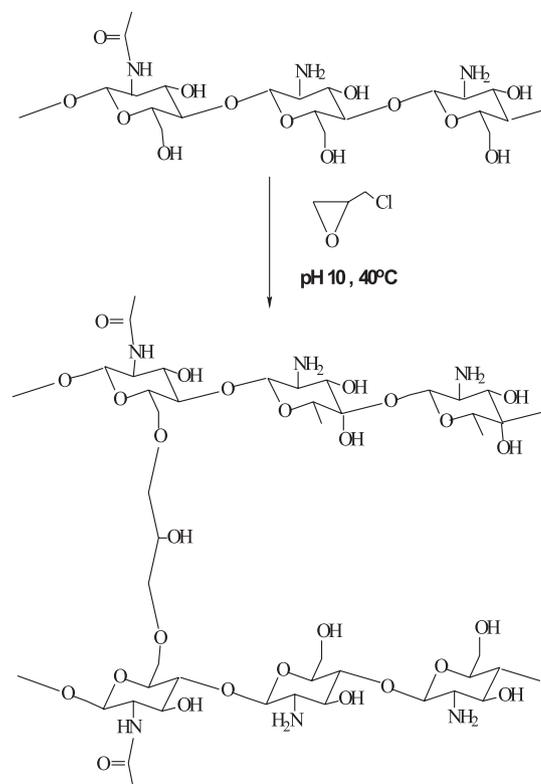


Figura 1. Esquema da reação das esferas de quitosana com a epícloridrina. Detalhes experimentais: temperatura 40 °C, pH 10,0, agitação constante durante 2 h

Caracterização por FTIR

Os espectros de FTIR das esferas não reticuladas e reticuladas com epícloridrina são mostrados na Figura 2. Comparando-se os espectros, é possível observar que a banda larga em torno de 3400

cm^{-1} , atribuída aos estiramentos dos grupos hidroxila (-OH) do polissacarídeo, diminuiu de intensidade, sugerindo a ocorrência da reação preferencial de reticulação pelos grupos OH da quitosana.¹³ Vários trabalhos da literatura também relatam esse tipo de reação preferencial da epícloridrina com a quitosana.^{3,4}

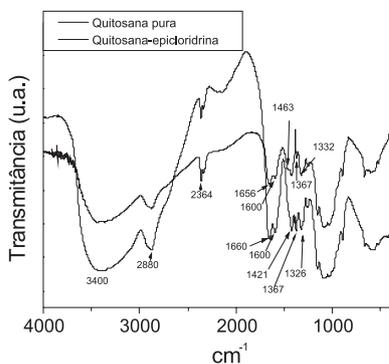


Figura 2. Espectros de FTIR das esferas de quitosana antes e após reticulação com epícloridrina

As diferenças mais significativas entre os dois espectros ocorreram na faixa de $1000\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$, onde são encontrados, principalmente, estiramentos do tipo C-O, os quais resultaram da reação da quitosana com a epícloridrina. Entre $1300\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$ encontram-se deformações do tipo C-H. A pequena banda em 1463 cm^{-1} no espectro das esferas reticuladas é atribuída ao estiramento de amina secundária N-H. Essa observação parece evidenciar que a reação da epícloridrina com as esferas também ocorreu, provavelmente em pequena extensão, utilizando alguns grupos amina da quitosana.¹³

Estudos de adsorção de Cr(VI) nas esferas

Os processos de adsorção em interfaces sólido/solução são relativamente complexos, uma vez que várias espécies podem adsorver sobre a superfície do adsorvente. Em estudos anteriores, determinou-se que as interações de espécies aniônicas oriundas do íon cromato com quitosanas ocorrem, preferencialmente, por interações eletrostáticas utilizando-se sítios de adsorção carregados positivamente, os quais se originam dos grupos orgânicos oxigenados e nitrogenados presentes na quitosana. As maiores adsorções de cromatos na quitosana ocorrem na faixa ácida da escala de pH, tipicamente entre 3,5 a 4,5, principalmente nas formas de $[\text{CrO}_4]^{2-}$ e HCrO_4^- .^{3,4}

Os valores das quantidades adsorvidas de Cr(VI), bem como dos parâmetros cinéticos e termodinâmicos são mostrados na Tabela 1. Um exemplo típico do perfil das curvas calorimétricas obtidas é mostrado na Figura 3. Inicialmente, nota-se o aumento progressivo das energias de

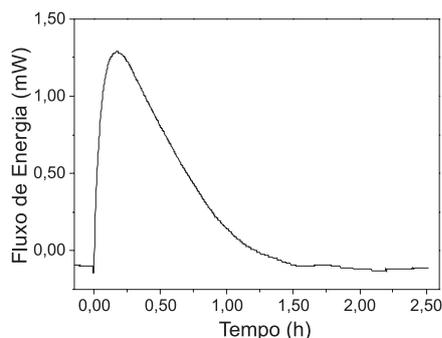


Figura 3. Exemplo de curva calorimétrica obtida nos processos de adsorção de Cr(VI) nas esferas de quitosana reticuladas em função do tempo de contato

Tabela 1. Parâmetros de adsorção de Cr(VI) nas esferas de quitosana. Resultados mostrados em duplicata

C_i de Cr(VI) (mol dm^{-3})	T (K)	$N/10^{-5}$ (mol g^{-1})	$-Q_i$ (J g^{-1})	Tempo de reação (min)	$-\Delta_{\text{ads}}H$ (kJ mol^{-1})
$5,0 \times 10^{-3}$	308	6,71	2,00	150	29,84
	308	6,96	2,31	145	33,22
	318	7,35	1,72	97	23,43
$5,0 \times 10^{-4}$	318	7,13	1,90	96	26,75
	308	0,56	0,80	118	142,58
	308	0,78	0,90	117	117,22
	318	0,29	1,03	80	363,86
	318	0,23	1,04	85	453,98

Estimativa do desvio padrão médio de 3% para os resultados calorimétricos diretos (Q_i e tempo de reação e de 5,7% para os resultados indiretos (N e ΔH).

adsorção relacionadas à ocupação dos sítios de adsorção mais energéticos das esferas de quitosana. Contudo, todas as curvas calorimétricas se apresentaram como gaussianas com assimetrias consideráveis, evidenciando heterogeneidades energéticas dos sítios de adsorção nas esferas de quitosana.¹⁴ Essas diferenças nas energias de interação dos sítios de adsorção são decorrentes da dependência existente entre os parâmetros de adsorção, ou seja, entre a quantidade adsorvida, a energia de adsorção e a fração de ocupação dos sítios de adsorção de um adsorvente sólido (θ). As oscilações observadas das linhas de base nos finais das curvas calorimétricas são características de processos de adsorção/dessorção, que ocorrem quando o equilíbrio químico é alcançado.¹⁹

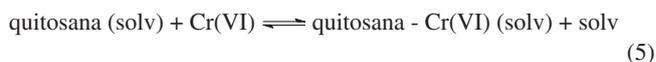
A entalpia de adsorção ($\Delta_{\text{ads}}H$) relaciona os valores de N e Q_{int} de um dado processo de adsorção, como mostrado na Equação 3.¹⁵ Termodinamicamente, a relação de dependência entre $\Delta_{\text{ads}}H$, a temperatura (T) e θ (entre 0 e 1) é mostrada na Equação 4:²⁰

$$\Delta_{\text{ads}}H = \frac{Q_{\text{int}}}{N} \quad (3)$$

$$-\Delta_{\text{ads}}H(T, \theta) = \int_0^1 Q_i(T, \theta) d\theta \quad (4)$$

Examinando-se os dados da Tabela 1, observa-se uma diminuição dos valores de $\Delta_{\text{ads}}H$ com o aumento de N e, conseqüentemente, também com o aumento progressivo de θ . Tipicamente, para processos de adsorção na interface sólido/solução, os valores de N aumentam de forma mais significativa em relação aos valores de Q_{int} , à medida que a concentração inicial do adsorvato na solução aumenta, pois as energias dos sítios de adsorção em adsorventes sólidos não mudam de maneira significativa com o aumento de θ .¹⁵

Nota-se que as variações nas concentrações iniciais de Cr(VI) e nas temperaturas de adsorção alteraram significativamente as quantidades adsorvidas de Cr(VI), bem como os parâmetros cinéticos e termodinâmicos calculados. As maiores quantidades de Cr(VI) adsorvido ocorreram nos experimentos realizados com as maiores concentrações iniciais do metal em solução. Isso pode ser explicado levando-se em consideração os processos de equilíbrio que ocorrem na interface sólido/solução, o qual é mostrado, de maneira genérica, na Equação 5.¹³



Sabe-se que vários processos químicos ocorrem simultaneamente, até que o equilíbrio adsorvente/adsorvato seja atingido, principalmente aqueles relacionados à remoção de parte das espécies químicas que

solvatam o adsorvato e os sítios de adsorção do adsorvente. Sempre quando ocorre aumento na concentração do adsorvato em solução, o equilíbrio estabelecido é deslocado para a direita, no sentido de aumentar a quantidade adsorvida pelo adsorvente.^{13,15}

Na Tabela 1 observa-se, ainda, que os tempos dos experimentos calorimétricos de adsorção variaram entre 80 e 150 min. A temperatura de adsorção parece apresentar influência menos significativa nos parâmetros de adsorção N , Q_{int} e $\Delta_{ads}H$. Porém, se nota que os maiores tempos de reação ocorreram nos experimentos realizados na menor temperatura, 308 K. Portanto, os processos de adsorção, em relação ao tipo de resposta observada, apresentam comportamentos cujas análises são relativamente complexas, onde as variáveis concentração inicial de Cr(VI) em solução e a temperatura podem atuar de maneira sinérgica ou antagônica entre si, dependendo do tipo de resposta avaliada para os processos de adsorção.

Na tentativa de avaliar os resultados obtidos de maneira mais clara, foi realizada uma análise multivariada dos resultados calorimétricos, utilizando-se um planejamento fatorial 2², para analisar os efeitos das variáveis concentração inicial de Cr(VI) em solução (C_i) e a temperatura de adsorção (T), e de suas interações binárias.²¹ As respostas dos planejamentos foram os parâmetros relacionados às quantidades adsorvidas de Cr(VI) (N), aos tempos dos processos (T_r) e às variáveis termodinâmicas Q_{int} e $\Delta_{ads}H$. Os resultados obtidos são mostrados na Tabela 2. A partir da análise dos valores dos efeitos calculados e de seus respectivos erros, observa-se que os parâmetros N e Q_{int} são fortemente influenciados pelo efeito principal de C_i e pela interação binária entre C_i e T . A temperatura não mostrou efeito significativo para esses parâmetros. No entanto, os efeitos principais da C_i e T , bem como das suas interações binárias, são todos estatisticamente importantes nos processos de adsorção de Cr(VI) nas esferas, em relação aos parâmetros T_r e $\Delta_{ads}H$. Ressalta-se que as correlações cinéticas e termodinâmicas observadas somente puderam ser obtidas e discutidas pelo uso da técnica da microcalorimetria isotérmica contínua.

Tabela 2. Resultados da análise multivariada da adsorção de Cr(VI) nas esferas de quitosana reticuladas

Fatores		Efeitos observados \pm erros dos efeitos				
C_i (mol dm ⁻³)	T (K)	Tipo do efeito	$N/10^{-5}$ (mol g ⁻¹)	$-Q_{int}$ (J g ⁻¹)	Tempo de reação (min)	$-\Delta_{ads}H$ (kJ mol ⁻¹)
5,0x10 ⁻⁴	308	Média	3,75	1,46	111	148,86
			$\pm 0,05$	$\pm 0,05$	$\pm 0,90$	$\pm 11,74$
5,0x10 ⁻³	308	C_i	6,57	1,04	22	241,10
			$\pm 0,10$	$\pm 0,09$	$\pm 1,8$	$\pm 23,44$
5,0x10 ⁻⁴	318	T	-0,002	-0,08	-43	-136,29
			$\pm 0,10$	$\pm 0,09$	$\pm 1,8$	$\pm 23,44$
5,0x10 ⁻³	318	$C_i \times T$	0,41	-0,26	-8,0	142,73
			$\pm 0,10$	$\pm 0,09$	$\pm 1,8$	$\pm 23,44$

Foram realizados alguns testes de modelagem cinética de adsorção, utilizando-se a isoterma cinética resultante da somatória dos fluxos de calor das curvas calorimétricas obtidas, conforme pode ser observado na Figura 4. Os dados da isoterma cinética foram ajustados a um modelo matemático exponencial, o qual contempla o cálculo das ordens e das constantes cinéticas de velocidade, utilizando-se a Equação 6:¹⁷

$$Q_{int} = Q_e \cdot (1 - \exp^{-k \cdot t^n}) \quad (6)$$

onde Q_e é a quantidade máxima do fluxo de energia registrado dos processos de adsorção, k é a constante de velocidade (min⁻¹) e n representa a ordem dos processos cinéticos de adsorção. De modo

geral, o modelo exponencial apresentou bons ajustes ($R^2 \geq 0,998$ e Qui-quadrado $< 10^{-10}$), com valores médios de n e k de 1,65 e 4,50 x 10⁻⁴ min⁻¹, respectivamente.

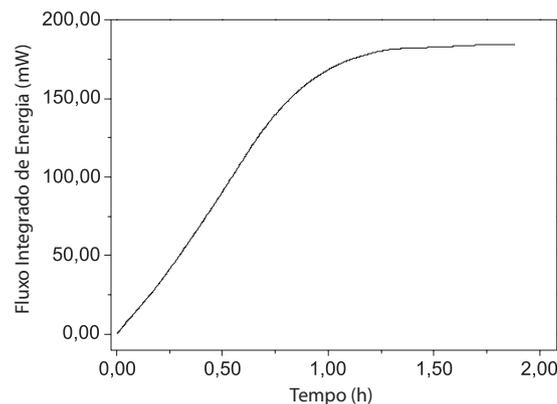


Figura 4. Exemplo de isoterma cinética obtida a partir das curvas calorimétricas dos processos de adsorção de Cr(VI) nas esferas de quitosana reticuladas

CONCLUSÃO

Neste trabalho, esferas de quitosana foram sintetizadas e caracterizadas, evidenciando-se diferenças químicas e estruturais significativas, antes e após reticulação com epícloridrina. Avaliaram-se processos de adsorção de Cr(VI) nas esferas reticuladas, utilizando-se microcalorimetria isotérmica contínua. Essa técnica possibilitou o cálculo e análise de novas correlações entre parâmetros cinéticos e termodinâmicos de adsorção que ocorrem nas interfaces sólido/solução. Todos os processos de adsorção foram exotérmicos. A análise estatística multivariada evidenciou a existência de interações binárias importantes entre as variáveis, afetando significativamente os valores numéricos dos tempos dos processos cinéticos e das entalpias de adsorção ($\Delta_{ads}H$). A modelagem cinética mostrou que os processos cinéticos de adsorção ocorrem, tipicamente, com ordens cinéticas fracionárias.

AGRADECIMENTOS

M. A. S. Andrade Jr agradece ao CNPq pelas bolsas (IC/PIBIC). A. R. Cestari agradece ao CNPq pela bolsa de Produtividade em Pesquisa e pelo apoio financeiro e à CAPES pelo apoio financeiro e pela bolsa de Pós-Doutorado.

REFERÊNCIAS

- Muzzarelli, R. A. A.; *Carbohydr. Polym.* **2009**, *76*, 167.
- Kasaai, M. R.; *J. Agric. Food Chem.* **2009**, *57*, 1667.
- Guibal, E.; *Sep. Purif. Technol.* **2004**, *38*, 43.
- Guibal, E.; *Prog. Polym. Sci.* **2005**, *30*, 71.
- Curti, E.; Campana-Filho, S. P.; *J. Macromol. Sci. Pure Appl. Chem.* **2006**, *A43*, 555.
- Sinha, V. R.; Singla, A. K.; Wadhawan, S.; Kaushik, R.; Kumria, R.; Bansal, K.; Dhawan, S.; *Int. J. Pharm.* **2004**, *274*, 1.
- Miao, J.; Chen, G.; Gao, C.; Dong, S.; *Desalination* **2008**, *233*, 147.
- Chatterjee, S.; Lee, D. S.; Lee, M. W.; Woo, S. H.; *Bioresour. Technol.* **2009**, *100*, 2803.
- Ganjali, M. R.; Babaei, L. H.; Badiei, A.; Saberian, K.; Behbahani, S.; Ziarani, G. M.; Niasari, M. S.; *Quim. Nova* **2006**, *29*, 440.
- Andrade, P. S.; Lima, C. A. P.; Sousa, J. T.; Lima, G. G. C.; Vieira, F. F.; *Quim. Nova* **2007**, *5*, 1082.
- Deepika, S.; Buddhi, D.; *Int. J. Environ. Pollut.* **2006**, *27*, 324.
- Rao, R. A. K.; Khan, M. A.; *Colloids Surf. A* **2009**, *332*, 121.

13. Cestari, A. R.; Vieira, E. F. S.; Mota, J. A.; *J Hazard. Mater.* **2008**, *160*, 337.
14. Cestari, A. R.; Vieira, E. F. S.; da Rocha, F. C.; *Thermochim. Acta* **2005**, *430*, 211.
15. Vieira, E. F. S.; Cestari, A. R.; Airoidi, C.; Loh, W.; *Biomacromolecules* **2008**, *9*, 1195.
16. Boni, M. R.; Scaffoni, S.; *J. Hazard. Mater.* **2009**, *166*, 1087.
17. Cestari, A. R.; Vieira, E. F. S.; Tavares, A. M. G.; Bruns, R. E.; *J. Hazard. Mater.* **2008**, *153*, 566.
18. Pillai, C. K. S.; Paul, W.; Sharma, C. P.; *Prog. Polym. Sci.* **2009**, *34*, 641.
19. Vieira, E. F. S.; Cestari, A. R.; da Silva, R. G.; Pinto, A. A.; Miranda, C. R.; Conceição, A. C. F.; *Thermochim. Acta* **2004**, *419*, 45.
20. Garcia-Cuello, V.; Moreno-Piraján, J. C.; Giraldo-Gutiérrez, L.; Sapag, K.; Zgrablich, G.; *Microporous Mesoporous Mater.* **2009**, *120*, 239.
21. Barros Neto, B.; Scarmínio, I. S.; Bruns, R. E.; *Como fazer experimentos, Pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria*, 2ª ed., Ed. da Unicamp: Campinas, 2001.