



**Universidade Federal de Sergipe
Pró-Reitoria de Pós-Graduação e Pesquisa
Programa de Pós-Graduação em Ciência e
Engenharia de Materiais**

Dissertação de Mestrado

Novas abordagens para análise de dados de interações em interfaces sólido/solução

Elisio Cristovão Souza dos Santos

**SÃO CRISTÓVÃO, SE – BRASIL
FEVEREIRO DE 2012**

Elisio Cristovão Souza dos Santos

**Novas abordagens para análise de
dados de interações em interfaces
sólido/solução**

Orientador: Prof. Dr. Antônio Reinaldo Cestari

**SÃO CRISTÓVÃO, SE – BRASIL
FEVEREIRO DE 2012**

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE**

S237n Santos, Elisio Cristovão Souza dos Santos
Novas abordagens para análise de dados de interações em interfaces sólido/solução / Elisio Cristovão Souza de Santos. – São Cristóvão, 2012.
84f. : il.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais)
– Núcleo de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Sergipe, 2012.

Orientador: Prof. Dr. Antônio Reinaldo Cestari.

1. Engenharia de materiais. 2. Modelagem. 3. Interação. 4. Termodinâmica. 5. Corantes. I. Título.

CDU 66.017

DEDICO ESTE TRABALHO:

Eduvirgem Souza Melo
Antônio Purcino dos Santos (In Memória)

AGRADECIMENTOS

Ao Senhor Deus, responsável por toda perseverança nesse processo;

A minha mãe, Eduvirgen Souza Melo, por todos os sacrifícios realizados até hoje;

Ao meu pai, Antônio Purcino dos Santos, que não se faz presente de forma física, mais nunca saíra de minha memória;

Aos meus irmãos: Antônio Vicente Celestino Souza Bezerra, Elaine e Marta pelo apoio e colaboração de vocês nos momentos mais difíceis de minha vida;

A minha noiva, Euda Sérvulo Santos Silva, que foi a que mais teve paciência nos momentos angustiantes;

A todos do Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais;

A todos os velhos e novos amigos que sempre prestavam solidariedade e me mantinha alegre nos momentos mais difíceis;

Ao meu orientador Prof^o Pós-Doutor Antônio Reinaldo Cestari, pelo apoio e incentivo que me deu no momento mais difícil do mestrado. Aceitando me orientar sem sequer me conhecer, e mesmo assim sempre me orientando com discernimento e segurança;

Ao CNPq pela bolsa de estudo concedida integralmente.

NOVAS ABORDAGENS PARA ANÁLISE DE DADOS DE INTERAÇÕES EM
INTERFACE SÓLIDOS/SOLUÇÃO

Elisio Cristovão Souza dos Santos

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA
E ENGENHARIA DE MATERIAIS DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU
DE MESTRE EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DOS MATERIAS.

Aprovado por:

Prof. Dr. Antonio Reinaldo Cestari
Universidade Federal de Sergipe

Prof^a. Dra. Iara Fátima Gimenez
Universidade Federal de Sergipe

Prof^a. Dra. Elaine Cristina Nogueira Lopes de Lima
Universidade Federal de Sergipe

SÃO CRISTÓVÃO, SE – BRASIL
FEVEREIRO DE 2012

Resumo da dissertação apresentada ao P2CEM/UFS como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais (M.Sc.)

**Novas abordagens para análise de dados de interações em interfaces
sólidos/solução**

Elisio Cristovão Souza dos Santos

Fevereiro/2012

Orientador: Antônio Reinaldo Cestari

Nesse trabalho, realizaram-se abordagens inovadoras sobre a análise de dados de sorção em interfaces sólido/solução. Avaliaram-se dados de equilíbrio da sorção do corante amarelo remazol em sílica-aminopropil. Os melhores ajustes foram obtidos utilizando-se os modelos de equilíbrio químico de Langmuir, Langmuir-Freundlich e Sips. Muitas abordagens tradicionais para calcular as constantes de equilíbrio (K_{eq}) de sorção desse processo mostraram-se inadequadas, obtendo-se valores numéricos extremamente baixos e inconsistentes com interações adsorvente/adsorbato de naturezas químicas intensas e estáveis. Dados de sorção do corante azul de remazol em híbrido sílica/quitosana foram avaliados utilizando-se a abordagem inovadora de Azizian, obtendo-se constantes de equilíbrio (K_{eq}) utilizando-se dados cinéticos de sorção. Os valores das K_{eq} foram levados e diminuíram com aumento da temperatura. Avaliaram-se também dados de sorção de corantes remazol amarelo, azul e vermelho em micropérolas de quitosana. Porém, a metodologia de Azizian não apresentou ajustes adequados, devido provavelmente às variações dos valores das K_{eq} em função do aumento da concentração inicial do corante em solução.

Uma nova metodologia de análise de dados de sorções sólido/solução também foi analisada, utilizando-se a técnica de microcalorimetria para estudar a sorção do corante azul de metileno em escamas do peixe Robalo. Os dados cinéticos mostraram bons ajustes ao modelo cinético de ordem fracionária. No entanto, o modelo de Azizian também apresentou falta de ajuste. A avaliação de dados de sorção em interfaces sólido/solução deve ser realizada criteriosamente, pois escolhas de metodologias inapropriadas levam a resultados errôneos. A metodologia de Azizian mostrou-se promissora para calcular constantes de equilíbrio de sorção a partir de dados cinéticos. Acredita-se que essa Dissertação tenha contribuído para introduzir novos aspectos relevantes, relacionados à obtenção e análise de parâmetros de sorção de processos em interfaces sólido/solução.

Palavras – Chave: Sorção; Modelagem; Interface sólido/solução.

Abstract of Dissertation presented to P2CEM/UFS as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master in Materials Science and Engineering (M.Sc.).

New approaches to interactions data analysis at solid/solution interface

Elisio Cristovão Souza dos Santos

February/2012

Advisors: Antônio Reinaldo Cestari

In this work, innovative approaches of sorption data at solid/solution interfaces were shown. Firstly, sorption data of a yellow dye on sílica-aminopropyl were evaluated. The experimental data were well fitted to the sorption models in equilibrium of Langmuir, Langmuir-Freundlich e Sips. It was concluded that some values of the sorption equilibrium constants (K_{eq}) of this sorption process were inadequate, since their numerical values were too low, which is not in agreement with high-performance chemically-stable sorption processes. Sorption data of a remazol blue dye on a silica/chitosan hybrid were evaluated using an innovative methodology proposed by Azizian. From this model, values of K_{eq} can be calculated using sorption kinetic data of a given sorption system. The Azizian model was well fitted to the experimental data of this sorption system. In addition, it was observed that the values of K_{eq} were all high in nature and decreased as temperature increases. The Azizian methodology was also tested in sorption data of the remazol dyes yellow, blue and red on Epichlorohydrin – crosslinked chitosan spheres. However, the Azizian model was not fitted properly, due probably to changes of the value of K_{eq} in relation to initial dye concentration in solution.

An innovative methodology using the microcalorimetry technique was used to evaluate the sorption of the methylene blue dye on fish scales of Robalo fish. The kinetic data was well fitted to a three-parameter kinetic model. However, the Azizian model was also not fitted to this sorption system, due also to changes of the value of K_{eq} in relation to initial dye concentration in solution.

It was concluded that the choice of a given sorption model is important in order to calculate correct sorption parameters. In general, the Azizian methodology is promising to calculate the equilibrium constant values from kinetic data. It is believed that the contributions from this Dissertation are important in order to propose new ways to calculate and to understand sorption phenomena at solid/solution interfaces.

Keywords: sorption; modeling; solid/solution interfaces.

ÍNDICE

Índice de figuras	x
Índice de tabelas	xiv
Lista de símbolos	xv
1. Introdução	1
1.1. Considerações gerais sobre sorção em interfaces sólido/solução.....	3
1.2. Descrição sucinta dos principais modelos de sorção em interfaces sólido/solução.....	4
1.2.1. Modelos cinéticos de sorção em interfaces sólido/solução	5
1.2.2. Modelos de sorção sólido/solução no equilíbrio químico	14
1.2.3. Modelos de sorção em equilíbrio químico	15
1.3. Termodinâmica de sorção em interfaces sólido/solução	18
1.4. Considerações sobre processos de sorção sólido/solução estudados por calorimetria isotérmica	22
2. Objetivo geral	26
2.1. Objetivos específicos	26
3. Modelagem matemática dos dados de sorção	27
3.1. Sistemas de sorção avaliados em interfaces sólido/solução	27
3.1.1. Sorção de corante amarelo remazol em sílica funcionalizada	27
3.1.2. Determinação de constantes de equilíbrio a partir de dados cinéticos em interações sólido/solução.	39
3.1.3. Uso de microcalorimetria para avaliação de fenômenos de sorção em interfaces sólido/solução	50
4. Conclusões	59
5. Referências	61

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Grânulos de Carvão Ativado.....	1
Figura 2. Esquema de reticulação de quitosana utilizando-se acrilato de metila	2
Figura 3. Curva de ajuste linear de pseudo primeira ordem pelo método linear da sorção de MB, TA e HA em quatro carbonos preparados	7
Figura 4. Curva típica de pseudo segunda ordem pelo método linear sorção de Hg (II) em EIR em diferentes concentrações iniciais de Hg (II)	9
Figura 5. Curva típica do modelo de ordem fracionária pelo método linear para sorção em de Hg(II) em sílica/ditizona	11
Figura 6. Principais tipos de isothermas, segundo classificação de Giles	14
Figura 7. Esquema geral do vaso calorimétrico do sistema de quebra de membrana do calorímetro C80(SETARAM)	23
Figura 8. Curvas típicas de processos de interações em interfaces sólido /solução.	24
Figura 9. Estrutura do corante Amarelo Remazol	27
Figura 10. Estrutura da sílica funcionalizada com o ligante aminopropil	27
Figura 11. Confrontação dos dados de equilíbrio obtidos experimentalmente (pontos) com os dados obtidos pelo modelo de Langmuir a 25°C.	29
Figura 12. Confrontação dos dados de equilíbrio obtidos experimentalmente (pontos) com os dados obtidos pelo modelo de Lagmuir-Freundlich a 25°C.	29
Figura 13. Confrontação dos dados de equilíbrio obtidos experimentalmente (pontos) com os dados obtidos pelo modelo de Sips a 25°C.	30
Figura 14. Confrontação dos dados de equilíbrio obtidos experimentalmente (pontos) com os dados obtidos pelo modelo de Freundlich a 25°C.	30
Figura 15. Confrontação dos dados de equilíbrio obtidos experimentalmente (pontos) com os dados obtidos pelo modelo de Langmuir a 35°C.	31
Figura 16. Confrontação dos dados de equilíbrio obtidos experimentalmente (pontos) com os dados obtidos pelo modelo de Lagmuir-Freundlich a 35°C.	31
Figura 17. Confrontação dos dados de equilíbrio obtidos experimentalmente (pontos) com os dados obtidos pelo modelo de Freundlich a 35°C.	32
Figura 18. Confrontação dos dados de equilíbrio obtidos experimentalmente (pontos) com os dados obtidos pelo modelo de Freundlich a 35°C.	32

Figura 19. Confrontação dos dados de equilíbrio obtidos experimentalmente (pontos) com os dados obtidos pelo modelo de Langmuir a 45°C.	33
Figura 20. Confrontação dos dados de equilíbrio obtidos experimentalmente (pontos) com os dados obtidos pelo modelo de Lagmuir-Freundlich a 45°C.	33
Figura 21. Confrontação dos dados de equilíbrio obtidos experimentalmente (pontos) com os dados obtidos pelo modelo de Sips a 45°C.	34
Figura 22. Confrontação dos dados de equilíbrio obtidos experimentalmente (pontos) com os dados obtidos pelo modelo de Freundlich a 45°C.	34
Figura 23. Confrontação dos dados de equilíbrio obtidos experimentalmente (pontos) com os dados obtidos pelo modelo de Langmuir a 55°C.	35
Figura 24. Confrontação dos dados de equilíbrio obtidos experimentalmente (pontos) com os dados obtidos pelo modelo de Langmuir-Freundlich a 55°C.	35
Figura 25. Confrontação dos dados de equilíbrio obtidos experimentalmente (pontos) com os dados obtidos pelo modelo de Sips a 55°C.	36
Figura 26. Confrontação dos dados de equilíbrio obtidos experimentalmente (pontos) com os dados obtidos pelo modelo de Freundlich a 55°C.	36
Figura 27. Gráfico de van't Hoff da sorção do corante Amarelo de Remazol em sílica aminopropil, utilizando a K_{eq} obtida do modelo de Sips.	38
Figura 28. Estrutura do corante Azul de Remazol – AR	39
Figura 29. Estrutura do híbrido sílica/quitosana.....	40
Figura 30. Confrontação dos valores experimentais (em vermelho) com os valores calculados utilizando-se o modelo de ordem fracionária (em preto). Concentração inicial do corante em solução: 23mg/L, temperatura: 25°C	40
Figura 31. Constantes cinéticas (k) em função da concentração inicial, relacionadas à sorção do corante azul em híbrido sílica/quitosana a 25°C.	42
Figura 32. Constantes cinéticas (k) em função da concentração inicial, relacionadas à sorção do corante azul em híbrido sílica/quitosana a 35°C.	43
Figura 33. Constantes cinéticas (k) em função da concentração inicial, relacionadas à sorção do corante azul em híbrido sílica/quitosana a 45°C.	43
Figura 34. Constantes cinéticas (k) em função da concentração inicial, relacionadas à sorção do corante azul em híbrido sílica/quitosana a 55°C.	44
Figura 35. Estrutura dos corantes do tipo Remazol: amarelo (A), azul (B) e vermelho (C)	46

Figura 36. Estrutura da quitosana reticuladas com epícloridrina	46
Figura 37. Constantes cinéticas (k) em função da concentração inicial, relacionadas à sorção do corante amarelo de remazol em quitosana reticulada com epícloridrina, a 25°C.....	47
Figura 38. Constantes cinéticas (k) em função da concentração inicial, relacionadas à sorção do corante azul de remazol em quitosana reticulada com epícloridrina, a 25°C.	48
Figura 39. Constantes cinéticas (k) em função da concentração inicial, relacionadas à sorção do corante vermelho de remazol em quitosana reticulada com epícloridrina, a 25°C.....	48
Figura 40. Estrutura química do corante azul de metileno (AZM)	50
Figura 41. Representação da estrutura protéica do colágeno I (tropocolágeno)	51
Figura 42. Confrontação entre a curva calorimétrica experimental (em preto) e teórica (em vermelho), a partir do modelo cinético de ordem fracionária, para a sorção de azul de metileno em escamas de peixe robalo. Concentração inicial do corante: $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$	52
Figura 43. Confrontação entre a curva calorimétrica experimental (em preto) e teórica (em vermelho), a partir do modelo cinético de ordem fracionária, para a sorção de azul de metileno em escamas de peixe robalo. Concentração inicial do corante: $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$	52
Figura 44. Confrontação entre a curva calorimétrica experimental (em preto) e teórica (em vermelho), a partir do modelo cinético de ordem fracionária, para a sorção de azul de metileno em escamas de peixe robalo. Concentração inicial do corante: $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$	53
Figura 45. Confrontação entre a curva calorimétrica experimental (em preto) e teórica (em vermelho), a partir do modelo cinético de ordem fracionária, para a sorção de azul de metileno em escamas de peixe robalo. Concentração inicial do corante: $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$	53
Figura 46. Confrontação entre a curva calorimétrica experimental e teórica, a partir do modelo cinético de ordem fracionária. Concentração inicial do corante: $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$	54
Figura 47. Confrontação entre a curva calorimétrica experimental e teórica, a partir do modelo cinético de ordem fracionária. Concentração inicial do corante: $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$	55
Figura 48. Confrontação entre a curva calorimétrica experimental e teórica, a partir do modelo cinético de ordem fracionária. Concentração inicial do corante: $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$	55

Figura 49. Confrontação entre a curva calorimétrica experimental e teórica, a partir do modelo cinético de ordem fracionária. Concentração inicial do corante: $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$	56
Figura 50. Gráfico da constante cinética k de de sorção do corante azul de metileno em escamas do peixe Robalo.	57
Figura 51. Gráfico da linearização da constante cinética k de de sorção do corante azul de metileno em escamas do peixe Robalo, duplicata.	57

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Metodologias para determinação da constante de equilíbrio químico (K_{eq}). 20	
Tabela 2. Valores de q_e e C_{eq} para sorção de corante amarelo Remazol em sílica aminopropil.	28
Tabela 3. Parâmetros de sorção no equilíbrio de corante amarelo Remazol em sílica aminopropil.	37
Tabela 4. Energia livre encontrados para a sorção de corante amarelo de remazol em sílica funcionalizada com ligante aminopropil.	38
Tabela 5. Constantes cinéticas da sorção do corante azul de Remazol no híbrido sílica/quitosana, em relação à concentração do corante em solução e à temperatura. 41	
Tabela 6. Valores das constantes cinéticas e de equilíbrio para a sorção do corante Azul de Remazol em híbrido sílica-quitosana.	44
Tabela 7. Energia livre para sorção de corante Azul de Remazol em híbrido sílica-quitosana calculado com K_{eq} encontrado por metodologia de Azizian	45
Tabela 8. Constantes cinéticas das adsorções de corantes Remazol em micropérolas de quitosana.	47
Tabela 9. Resultados das constantes cinéticas de sorção, dessorção e da constante de equilíbrio, para a sorção dos corantes amarelo, azul e vermelho em micropérolas de quitosana.	49
Tabela 10. Constantes cinéticas dos dados microcalorimétricos obtidos por modelo de ordem fracionária.	56
Tabela 11. Valores das constantes cinéticas e de equilíbrio para a sorção do corante azul de metileno em escamas do peixe Robalo.	58

LISTA DE SÍMBOLOS

- ΔG = Variação da energia livre de Gibbs ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)
- ΔS = Variação da entropia ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$)
- ΔH = Variação de entalpia ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)
- θ_{eq} = Fração de cobertura no equilíbrio
- $1/m_S$ = Expoente de Sips (adimensional)
- $A_{(s)}$ = adsorvente
- $A\text{-}B_{(s)o}$ = interação adsorvente-adsorbato
- AR = Corante Azul de Remazol
- AZM = Corante azul de metileno
- $B_{(\text{eq})}$ = adsorbato em equilíbrio
- C_{eq} = Concentração de corante presente em equilíbrio ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
- C_0 = Concentração inicial de adsorbato em solução ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
- EIR = extratores de resina empreginada
- HA = Ácido húmicos
- Hg (II) = Mercúrio II
- k_1 = Constante Cinética de Pseudo Primeira Ordem de Lagergren (min^{-1})
- k_2 = Constante Cinética de Pseudo Segunda Ordem de Ho e McKay (min^{-1})
- k_a = constantes de velocidade de sorção ($\text{L}/\text{min}\cdot\text{mol}$)
- k_d = constante de velocidade de dessorção (min^{-1})
- K_{eq} = Constante de equilíbrio (L/mol)
- K_F = Constantes de equilíbrio de Freundlich ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}$)
- k_i = Constante cinética de sorção de ordem fracionária (min^{-1})
- K_L = Constante de equilíbrio de Langmuir ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}$)
- K_{LF} = Constante de equilíbrio de Langmuir-Freundlich para um sólido com sítios de adsorção heterogêneos ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}$)
- K_S = Constante de equilíbrio de Sips ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}$)
- MB = Azul de Metileno
- m_c = massa de sorvente (g)
- M_w = massa molar do soluto (g/mol)
- m_{LF} = Parâmetro de heterogeneidade de Langmuir-Freundlich ($1 \leq m_{LF} \leq 0$)
- m_S = Parâmetro exponencial de Sips (adimensional)
- nF = Constante de Freundlich indicadora da intensidade da sorção (adimensional)
- n_i = Constante relacionada à ordem cinética dos processos das interações do modelo de ordem fracionária (adimensional)

PTFE = Teflon[®]

q_e = Quantidade de corante adsorvido no equilíbrio (mg.g^{-1})

$q_{e_{max}}$ = Quantidade máxima de soluto adsorvido para a formação de uma monocamada completa, calculada pelo modelo de Langmuir (mg.g^{-1})

Q_r = Energia de sorção adsorvente-adsorbato

q_t = Quantidade de corante adsorvido a um dado tempo de contato (mg.g^{-1})

Q_w = Energia de solvatação adsorvente-solvente.

R = Constante dos gases ($8,314 \text{ J.K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$).

t = Tempo

T = Temperatura absoluta (K)

TA = Ácido tânico

v_a = taxa de adsorção

v_d = taxa de dessorção

V = volume de solução

1. INTRODUÇÃO

Existem várias tecnologias disponíveis para o tratamento de efluentes aquosos que apresentam contaminação por agentes químicos orgânicos e inorgânicos. As mais comuns dizem respeito aos tratamentos biológicos, remoção por membranas, oxidações químicas, técnicas eletroquímicas e aos processos de adsorção por materiais sólidos. Esta última categoria vem sendo muito utilizada, pois, além de tornarem muitos processos de separação econômicos e eficientes, são de fácil aplicação e podem ser regenerados [01]. Os materiais sólidos citados, ou adsorventes, podem ser de origens naturais ou sintéticas que apresentam boa seletividade, eficiência, resistência mecânica, além de custos de obtenção relativamente baixos [02]. O carvão ativado foi um dos primeiros adsorventes utilizados no processo de remoção de metais pesados e corantes de águas e efluentes industriais. É um material predominantemente composto por carbono, produzido pelo aquecimento de compostos que contêm carbono em suas estruturas, como: madeira, casca de coco, entre outros, na ausência ou com pouco oxigênio no meio reacional [03]. A figura 1 mostra grânulos de carvão ativado vistos a olho nu [04].



Figura 1. Grânulos de Carvão Ativado [04]

Um dos fatores que inviabiliza o uso do carvão ativado é seu elevado custo de produção e de regeneração. Dessa forma, existem estudos para obtenção de materiais adsorventes com alta capacidade de remoção de poluentes, principalmente em meio aquoso, além de apresentarem baixos custos de obtenção, fácil regeneração e boa seletividade [05]. Exemplos de adsorventes de origem natural (biossorventes) incluem argilas, biomassas, alginato e escamas de peixe [06-08]. Há também os materiais que são constituídos pela combinação de componentes orgânicos e inorgânicos, dando origem a materiais híbridos com características diferentes daqueles que lhe originaram [09]. Com os materiais híbridos pode-se controlar e melhorar a afinidade do adsorvente para determinados estudos específicos [10]. 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. Esses materiais podem ser utilizados em métodos convencionais tais como estudos de adsorção sob agitação ou empacotados em colunas de adsorção. A grande vantagem do uso de adsorventes híbridos em coluna empacotada é que podem ser facilmente regenerados após o uso [01]. No entanto, vários materiais precisam sofrer reações iniciais, para estabilizarem suas estruturas químicas. Essas reações, denominadas de reticulação, tendem a unir quimicamente as cadeias orgânicas dos híbridos, utilizando-se vários reagentes para essa finalidade. Como exemplo, a reticulação da quitosana, um biopolímero adsorvente, utilizando acrilato de metila é mostrada na figura 2 [11].

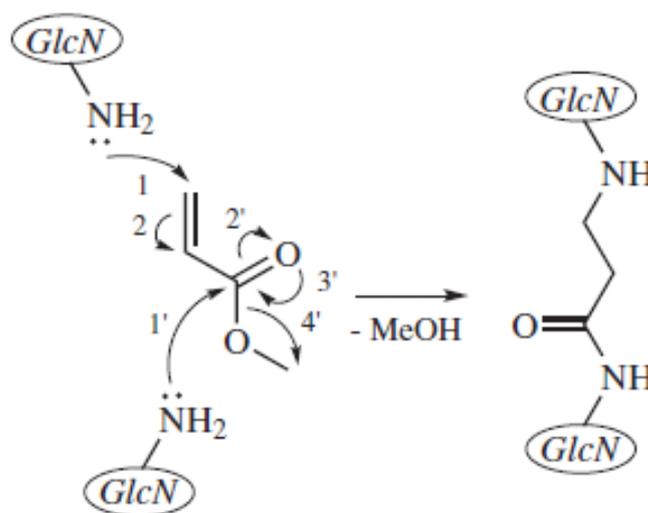


Figura 2. Esquema de reticulação de quitosana utilizando-se acrilato de metila [11].

Um dos maiores desafios no uso de sistemas de adsorção está relacionado à compreensão dos processos e mecanismos envolvidos. Em geral, dados relevantes são obtidos por modelagens matemáticas relacionadas aos processos de adsorção [01]. Os modelos mais relevantes são relacionados aos aspectos cinéticos e de equilíbrio químico dos processos de sorção.

Tipicamente, os processos de sorção em interfaces sólido/solução são realizados determinando-se as capacidades de sorção de um dado adsorbato em um dado adsorvente. Contudo, essas capacidades de sorção são muito dependentes das condições experimentais, tais como o tempo de sorção, o pH do meio, a massa do adsorvente, dentre outros. A literatura apresenta vários modelos de sorção em interfaces sólido/solução. A escolha de um dado modelo está diretamente relacionada à sua capacidade de explicar adequadamente o maior número possível de parâmetros de um dado sistema de estudo. Além disso, a metodologia de cálculo dos parâmetros estudados de um dado modelo tem que ser realizada de forma simples e direta, sem a necessidade de utilização de pacotes computacionais de utilização complexa. Alguns detalhes sobre modelagens matemáticas em interfaces sólido/solução são descritos a seguir.

1.1. CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE SORÇÃO EM INTERFACES SÓLIDO/SOLUÇÃO

O termo sorção é definido como a transferência de íons e/ou moléculas entre uma fase líquida ou gasosa para uma fase sólida [12-14], sendo um termo geral muito utilizado para caracterizar os processos de adsorção e absorção. A adsorção ocorre quando a espécie química que será adsorvida (adsorbato) presente em uma solução acumula-se na superfície de um sólido (adsorvente), devido à ação de forças de superfícies não balanceadas [15]. Já absorção ocorre quando o adsorbato interage com os sítios mais internos do adsorvente. Porém, na maioria dos casos, é difícil saber quando e onde um processo ou outro ocorre de fato. Não é raro também ocorrerem os dois processos simultaneamente em um dado sistema de estudo. Então, o termo genérico “sorção” vem sendo muito utilizado.

Processos de sorção em interfaces sólido/solução resultam do conjunto de interações de espécies químicas presentes na fase fluida (adsorbato) sobre superfícies sólidas de um material (adsorvente). Algumas espécies químicas da fase fluida interagem com o sólido adsorvente, ficando retidas na superfície da fase sólida. Esse fenômeno ocorre porque átomos da superfície do adsorvente apresentam

números de coordenação menores em relação aos mesmos átomos localizados na estrutura interna do adsorvente. Processos de sorção podem ser afetados por vários fatores experimentais, tais como a natureza do adsorvente, a estrutura molecular do adsorvente e/ou do adsorbato, o pH do meio, a solubilidade do adsorbato e a temperatura do meio adsortivo.

O fenômeno da adsorção pode ser dividido em duas classes distintas: física (fisissorção) e química (quimissorção) [16]. Adsorções físicas ocorrem por meio de interações fracas entre a superfície do sólido adsorvente e o adsorbato, sem a formação de ligações químicas que ocorrem por compartilhamento de elétrons entre o adsorvente e o adsorbato [16, 17]. Por outro lado, as quimissorções ou adsorções químicas consistem em interações adsorvente/adsorbato por meio de interações químicas covalentes, onde as forças de interações são mais fortes, quando comparadas às forças observadas na adsorção física. Quimissorções ocorrem pela formação de uma única camada de interação adsorbato-adsorvente. A formação de policamadas do adsorbato sobre a superfície do adsorvente ocorre quando há a presença de forças de interação fracas, tipicamente ligações de hidrogênio, interações hidrofóbicas ou forças de van der Waals [18]. Adsorções em interfaces sólido/solução ocorrem em três etapas consecutivas, como descritas a seguir [19, 20]:

- Transporte das espécies químicas do seio da solução para a superfície do adsorvente;
- Difusão do adsorbato pelos poros do adsorvente;
- Interação do adsorbato nos sítios de sorção do adsorvente, podendo ser de natureza química ou física.

A maneira como esses processos ocorrem influenciarão diretamente na magnitude dos parâmetros inerentes do processo de sorção em estudo.

1.2. DESCRIÇÃO SUSCINTA DOS PRINCIPAIS MODELOS DE SORÇÃO EM INTERFACES SÓLIDO/SOLUÇÃO

Os parâmetros de interação adsorbato-adsorvente são diretamente relacionados à capacidade de sorção de um adsorvente em relação a um determinado adsorbato. No entanto, a capacidade de sorção é variável e extremamente sujeita à maneira como os experimentos de sorção foram conduzidos. Inicialmente, realizam-se

experimentos com temperatura controlada, sobre a determinação da capacidade de sorção em função do tempo de contato adsorvente-adsorbato, mantendo-se fixas todos os outros parâmetros relevantes, como o meio reativo, pH do meio, a massa do adsorvente e a concentração inicial do adsorbato em solução. Com isso, obtêm-se curvas (isotermas) das capacidades de sorção do adsorvente em função do tempo de contato. Por outro lado, as isotermas de sorção do adsorbato no equilíbrio químico são construídas variando-se a concentração do adsorbato em solução, fixando-se o tempo de contato e os outros fatores citados.

Com a finalidade de entender a influência dos principais fatores envolvidos em processos de sorção, a literatura apresenta muitos trabalhos que utilizam modelos para explicar o comportamento de processos de sorção. Os principais modelos envolvendo o comportamento cinético de processos de sorção sólido/solução são os de pseudo primeira ordem de Lagergren e de pseudo segunda ordem de Ho-McKay [21-22]. Da mesma maneira, existem vários modelos de sorção sólido/solução para se avaliar os principais parâmetros de processos de sorção sólido/solução, quando os mesmos atingem os respectivos equilíbrios químicos. [23-26]. Os mais utilizados são os de Langmuir e Freundlich. Além disso, via de regra, esses modelos cinéticos e de equilíbrio ajustam-se bem a muitos processos de sorção e foram construídos por formalismos físico-químicos apropriados e bem descritos [27]. Na construção de um projeto de sorção, é importante estabelecer a correlação mais adequada para os parâmetros cinéticos e de equilíbrio. Nesse sentido, modelos matemáticos podem ser úteis na interpretação dos mecanismos de sorção e na previsão das quantidades adsorvidas em condições experimentais específicas [21-22]. Alguns detalhes sobre o desenvolvimento e uso desses modelos são descritos a seguir.

1.2.1. MODELOS CINÉTICOS DE SORÇÃO EM INTERFACES SÓLIDO/SOLUÇÃO

O modelo de pseudo primeira ordem é bastante utilizado e citado na literatura, [28]. Esse modelo, descrito inicialmente por Lagergren em 1898, apresenta uma das mais antigas equações que possibilita a obtenção da taxa de sorção em relação à uma dada unidade de tempo, em função da capacidade de sorção [29]. Esse modelo descreve a taxa de sorção em função do tempo utilizando a seguinte Equação (01):

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

onde q_t representa a quantidade adsorvida do adsorbato em um dado tempo t , k_1 é a constante de velocidade de pseudo primeira ordem e q_e representa a quantidade sorvida de adsorbato no equilíbrio. Segundo Langergren, o termo $(q_e - q_t)$ constitui a “força motriz” dos processos de sorção, sendo que à medida que esse termo diminui numericamente o processo cinético em questão tende a ser progressivamente mais lento. Com a integração da Equação 01, aplicando-se as condições de contorno em $t = 0$ para $t = t$ e $q_t = 0$ para $q_t = q_t$ obtém-se a Equação 02 [30-31]:

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

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

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

Em geral, construindo-se gráficos de $\ln(q_e - q_t)$ versus t obtêm-se padrões gráficos relativamente lineares, onde o intercepto com o eixo y é igual ao valor teórico de q_e , e pelo valor numérico da inclinação da reta obtida, obtém-se o valor da constante k_1 [32]. Curvas típicas da obtenção da constante cinética de pseudo primeira ordem podem ser observadas na Figura 3, levando-se em consideração processos de sorção para a adsorção de Azul de Metileno (MB), ácido tânico (TA), e ácido humico (HA) em quatro carbonos preparados [33].

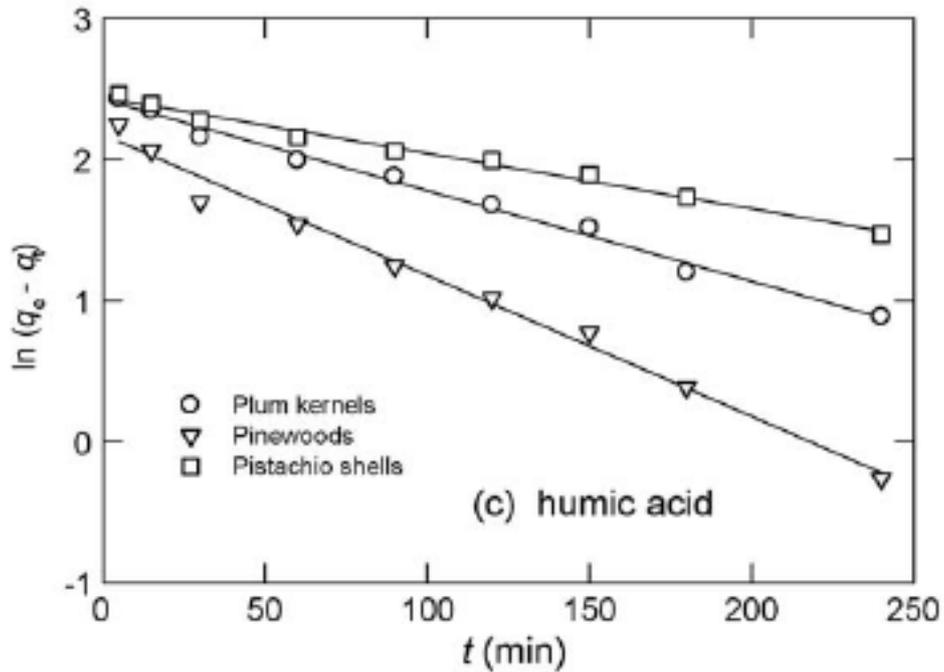


Figura 3. Curva de ajuste linear de pseudo primeira ordem pelo método linear da sorção de MB, TA e HA em quatro carbonos preparados [33].

De um modo geral, esse modelo é melhor ajustado quando a concentração inicial do adsorbato em solução é elevada, tipicamente acima de 400 mg/L [29]. Além disso, esse modelo tende a não apresentar bons ajustes para todo o período de sorção avaliado, sendo melhor ajustado nas fases iniciais dos processos de sorção.

O modelo de pseudo segunda ordem, desenvolvido por Ho e McKay em 1998, apresenta bons ajustes para processos de sorção que ocorrem durante períodos de tempo relativamente longos. Alguns autores postulam que esse modelo é melhor ajustado para processos de interação controlados por quimissorção, onde ocorre compartilhamento de elétrons entre o adsorvente e o adsorbato, em monocamadas [34]. No entanto, essa suposição não foi ainda efetivamente comprovada.

De forma análoga ao modelo de pseudo primeira ordem, o modelo de pseudo segunda ordem é mostrado na Equação (04) [21].

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

onde k_2 é a constante de velocidade de pseudo segunda ordem. A Equação 04 pode ser integrada para as mesmas condições de contorno aplicadas para o modelo de primeira ordem. Dessa forma encontra-se a Equação (05).

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

A Equação 05 pode ser rearranjada para uma forma linearizada conveniente, encontrando-se a Equação (06):

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (06)$$

As constantes cinéticas k_2 e q_e são calculadas a partir dos coeficientes angulares e lineares de gráficos de t/q_t versus t . Salienta-se que para utilizar a Equação 06 não é preciso conhecer ou estimar o termo q_e , como deve ser feito para o uso da Equação 03. Isso representa uma vantagem, pois quando o termo q_e é estimado incorretamente, os valores de k_1 podem apresentar erros consideráveis. A Figura 4 mostra um exemplo típico de curva de pseudo segunda ordem pelo método linear da sorção de Hg (II) em novos extratores de resina empreginada (EIR) em diferentes concentrações iniciais de Hg (II) (condições: volume da solução de 199 mL; EIR de 50mg/dose; pH 5,5; velocidade de agitação de 220 rpm; temperatura de $\pm 298K$) [35].

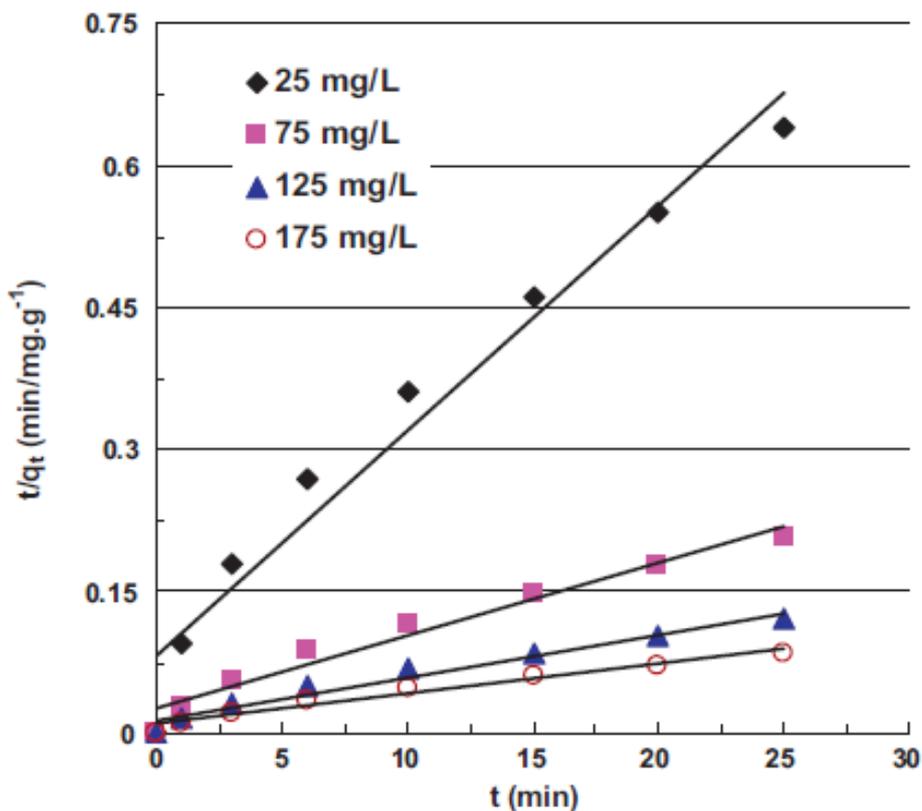


Figura 4. Curva típica de pseudo segunda ordem pelo método linear sorção de Hg (II) em EIR em diferentes concentrações iniciais de Hg (II) [35].

Estudos indicam que as constantes cinéticas de sorção sólido/solução podem variar em função do tempo de contato. Isso se deve, principalmente, à natureza heterogênea dos sítios de sorção dos adsorventes, bem como das formas diferentes de ocupação dos mesmos, em função da sua fração de ocupação [19]. Além disso, os modelos cinéticos citados e apresentados anteriormente nesse trabalho descrevem adequadamente processos cinéticos de sorção sólido/solução quando as ordens cinéticos de reação são numericamente próximos de 1 ou 2. Porém, quando isso não ocorre, esses modelos apresentam falta de ajuste.

Para avaliar sistemas de sorção onde há mudanças dos parâmetros cinéticos em função do tempo, um modelo cinético alternativo de ordem variável foi desenvolvido pelo Grupo de Síntese e Aplicação de Materiais, da Universidade Federal de Sergipe [36]. Estudos recentes de sorção demonstram excelentes ajustes desse modelo a vários sistemas de sorção sólido/solução [37-39]. O modelo de ordem fracionária apresenta uma função exponencial, conforme Equação 07.

$$\alpha = \left(1 - \exp^{-k_i t^{\bar{n}_i}} \right) \quad (07)$$

onde α é a fração adsorvida em um dado tempo t , sendo $\alpha = q_t/q_e$, k_i é a constante cinética de sorção, e n_i uma constante relacionada à ordem cinética dos processos das interações, ambos em relação à uma dada faixa de tempo de sorção analisado. Substituindo-se o termo “ α ” obtém-se a Equação (08):

$$q_t = q_e \cdot \left(1 - \exp^{-k_i t^{\bar{n}_i}} \right) \quad (08)$$

Esse modelo também apresenta uma forma linear adequada para se calcular os parâmetros cinéticos k_i e n_i , mostrada pela Equação (09):

$$\ln \left(\ln \left(\frac{q_e}{q_e - q_t} \right) \right) = n_i \ln k_i + n_i \ln t \quad (09)$$

Para o cálculo das constantes cinéticas n_i e k_i , um gráfico $\ln(\ln(q_e/q_e - q_t))$ versus $\ln t$ é construído. Os valores numéricos das constantes cinéticas k_i e n_i são determinados, respectivamente, pelos coeficientes lineares e angulares e lineares da Equação 09 [37]. Esse tipo de gráfico costuma produzir curvas multilíneas. Assim, é possível obter-se vários valores de k_i e n_i ($i= 1, 2, 3, \dots$), em função do tempo de contato adsorvente-adsorbato. Quando se obtém vários valores distintos de n_i , sugere-se a existência de mudanças mecanísticas de sorção em função do tempo de contato adsorbato/adsorvente [40]. Um exemplo de uma curva típica da aplicação desse modelo pode ser observado na Figura 5 na sorção de Hg(II) em sílica/ditizona [36].

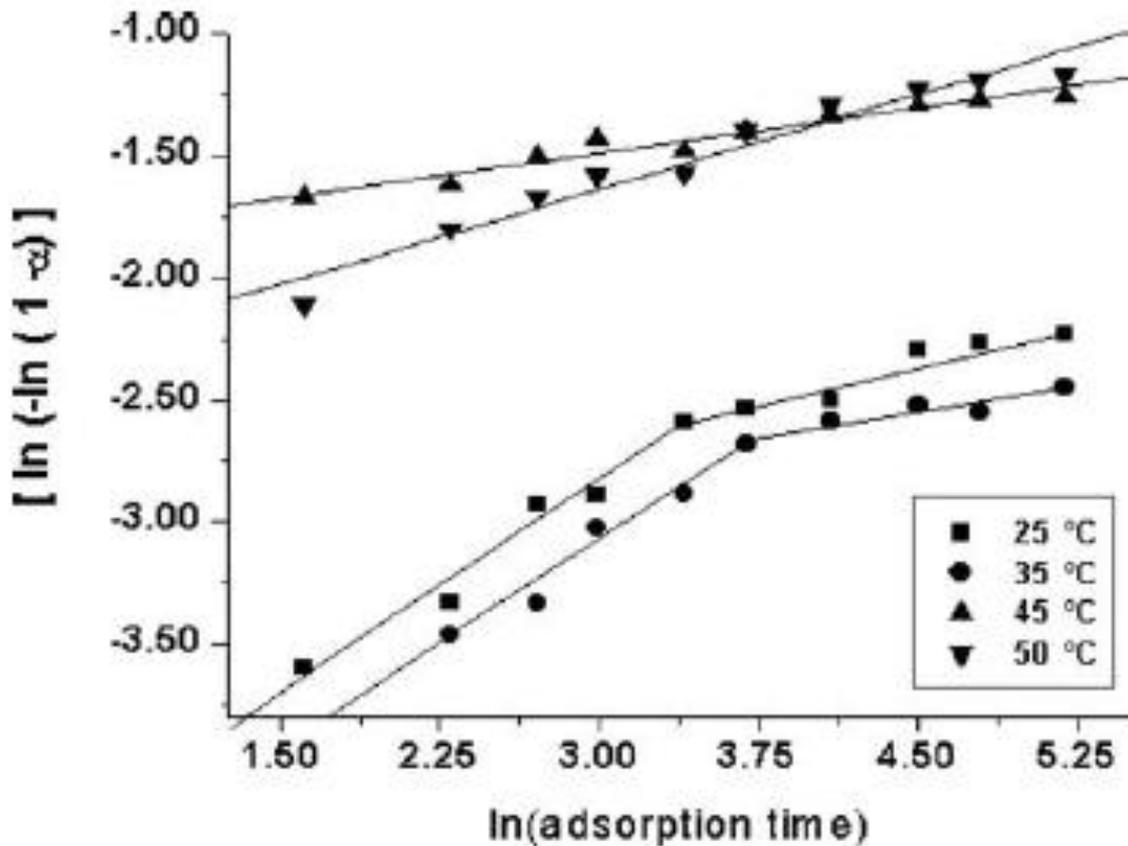
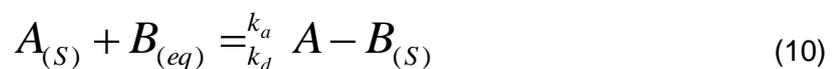


Figura 5. Curva típica do modelo de ordem fracionária pelo método linear para sorção em de Hg(II) em sílica/ditizona [36].

Há poucos trabalhos na literatura que estabelecem correlações entre dados de sorção cinéticos e de equilíbrio, para um mesmo sistema de estudo. Tipicamente, os dados cinéticos e de equilíbrio são obtidos em sistemas de estudos separados, tornando-se difícil o estabelecimento de correlações cinética/equilíbrio, para um dado sistema de sorção [12]. Assim, Azizian propôs uma abordagem diferente para a determinação de constantes de equilíbrio a partir de dados cinéticos de sorção em interfaces sólido/solução. Essa metodologia é inovadora, sendo que praticamente nenhum fenômeno de sorção sólido/solução foi efetivamente estudado por ela. Além disso, ela está baseada em fundamentos físico-químicos adequados, partindo-se do princípio que os processos físicos e/ou químicos alcançam seus estados de equilíbrio quando as velocidades de sorção e dessorção são iguais [26].

Inicialmente, considera-se o seguinte equilíbrio genérico sorção e dessorção [26]:



onde $A_{(s)}$, $B_{(eq)}$ e $A-B_{(s)}$ representam o adsorvente, o adsorbato em equilíbrio na solução e a interação adsorvente-adsorbato, respectivamente. As constantes k_a e k_d são, respectivamente, as constantes de velocidade de sorção e dessorção. Partindo-se desse pressuposto foi desenvolvido um método de obtenção das constantes cinéticas de sorção e dessorção a partir de considerações sobre os principais fatores envolvidos nos processos de sorção. As taxas de dessorção e adsorção são:

$$v_a = k_a C (1 - \theta) \quad (11)$$

$$v_d = k_d \theta \quad (12)$$

onde θ é a fração de cobertura do adsorvente ($0 \leq \theta \leq 1$) e C é a concentração molar do soluto em equilíbrio [26]. A Equação da taxa geral é:

$$\frac{d\theta}{dt} = v_a - v_d \quad (13)$$

$$\frac{d\theta}{dt} = k_a C (1 - \theta) - k_d \theta \quad (14)$$

Devido à adsorção de soluto da solução sobre a superfície do adsorvente, a concentração de solutos na solução diminui, ou seja,

$$C = C_0 - \beta \theta \quad (15)$$

onde C_0 é a concentração inicial molar de soluto, C é a sua concentração molar no equilíbrio, sendo o termo β definido pela equação (16):

$$\beta = \frac{m_c q_m}{M_w V} \quad (16)$$

onde m_c é a massa (g) de sorvente, q_m é a capacidade máxima de sorvente, M_w é a massa molar do soluto (g/mol) e V é o volume de solução (L). Desse modo, pode-se reescrever β como:

$$\beta = \frac{C_0 - C_{eq}}{\theta_{eq}} \quad (17)$$

onde C_{eq} é a concentração de equilíbrio molar do soluto e θ_{eq} é a fração de cobertura no equilíbrio. Inserindo-se a Eq. (14) na Eq. (15), tem-se:

$$\frac{d\theta}{dt} = k_a (C_0 - \beta\theta) - k_d\theta \quad (18)$$

A Equação (18) é a equação geral desenvolvida por Azizian, que é usada em diferentes condições para a derivação de vários modelos de cinética de sorção. A partir desse ponto, pode-se obter uma expressão final simplificada, de acordo com a Equação (19) [26]:

$$k = k_a C_0 + k_d \quad (19)$$

Assim, construindo-se um gráfico entre k e C_0 , pode-se chegar aos valores de k_a e k_d através dos valores numéricos dos coeficientes angular e linear, respectivamente. Com os valores de k_a e k_d pode-se calcular o valor da K_{eq} utilizando-se a Equação (20) [26].

$$K_{eq} = \frac{k_a}{k_d} \quad (20)$$

Dessa maneira, a constante de equilíbrio pode ser estimada, sem a necessidade da realização de experimentos de equilíbrio complementares. Porém, como isotermas de sorção no equilíbrio vêm sendo realizadas sistematicamente em praticamente todos os estudos de sorção, uma descrição breve de seus principais modelos são mostrados a seguir.

1.2.2. MODELOS DE SORÇÃO SÓLIDO/SOLUÇÃO NO EQUILÍBRIO QUÍMICO

O equilíbrio de sorção em interfaces sólido/solução é definido quando a velocidade de sorção do adsorbato é igual à velocidade de dessorção (remoção) do adsorbato dos sítios do adsorvente [38, 41]. Os parâmetros determinados dos modelos de sorção no equilíbrio, bem como as grandezas termodinâmicas de sorção que podem ser obtidas posteriormente, geralmente fornecem informações importantes, tanto do mecanismo de sorção, bem como da magnitude da afinidade adsorvente-adsorbato [42, 43]. Em 1974, Giles propôs uma classificação para as isotermas de equilíbrio, em função do formato das curvas de sorção. Quatro casos particulares são empregados como as principais formas de isotermas usualmente observadas. A Figura 6 representa estas classes: isotermas do tipo “C” (*constant partition*), “L” (Langmuir), “H” (*high affinity*) e “S” (*spherical*) [44].

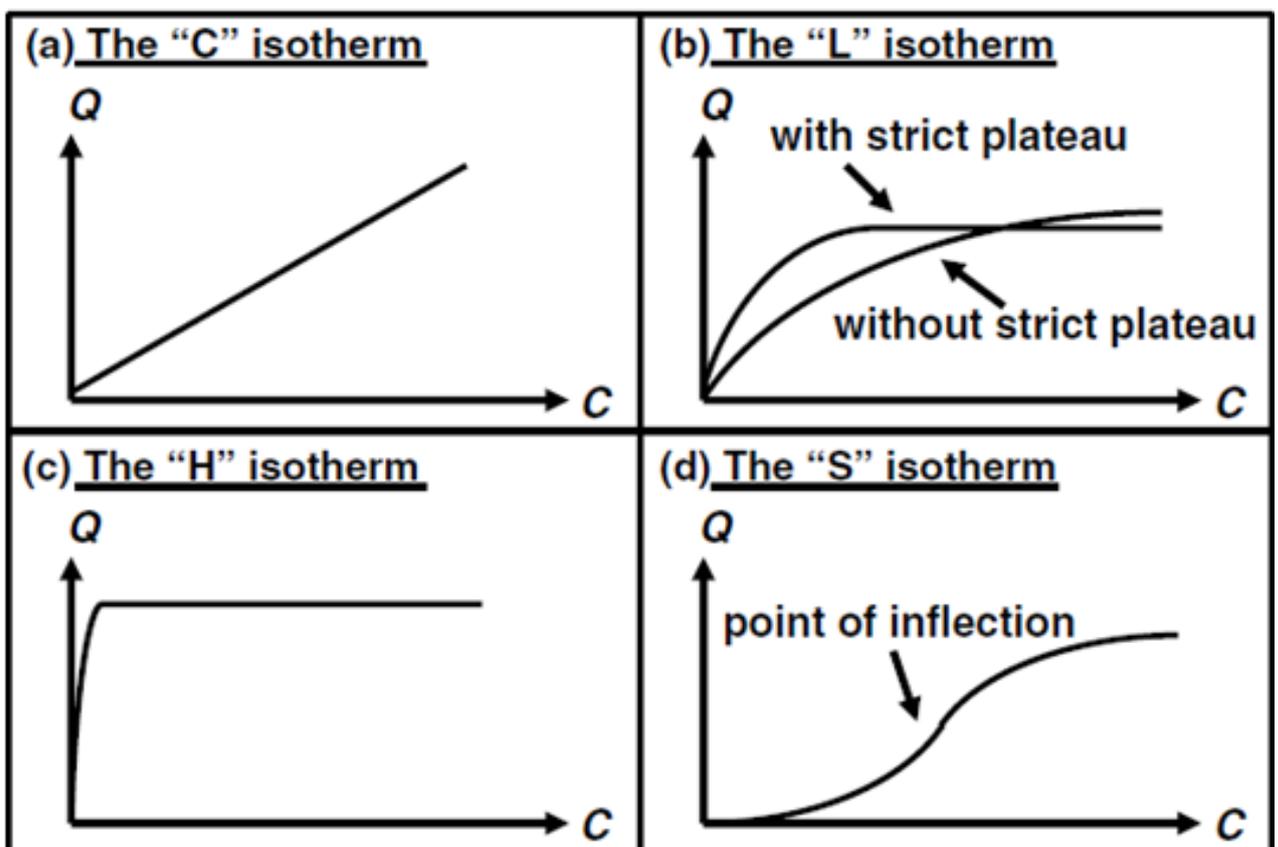


Figura 6. Principais tipos de isotermas, segundo classificação de Giles [44].

As isotermas do tipo C (*constant partition*) são lineares para toda a faixa de concentração de adsorbato no equilíbrio. Dessa forma, a razão entre a concentração

do soluto em solução e a quantidade de soluto sorvido sobre o sólido é a mesma para uma dada faixa de concentração de adsorbato em solução.

As isotermas do tipo L (Langmuir) possuem curvatura inicial voltada para baixo devido à diminuição da disponibilidade dos sítios ativos de sorção. A curva observada nesse tipo de isoterma sugere saturação progressiva dos sítios de sorção do adsorvente, podendo ou não ser observados platôs de saturação dos sítios, paralelos ao eixo c das isotermas.

As isotermas do tipo H (*high affinity*) são uma variação das isotermas do tipo L. Elas aparecem quando o adsorbato tem grande afinidade pelo adsorvente. A quantidade adsorvida inicial é alta e após um período de tempo relativamente curto, o equilíbrio é alcançado.

As isotermas do tipo S (*spherical*) apresentam pontos de inflexão, sugerindo que os sítios de sorção são heterogêneos energeticamente e que as interações adsorvente/adsorbato são fracas para os pontos experimentais obtidos em concentrações muito baixas de soluto. Nesse caso, as interações adsorbato/adsorbato e solvente/adsorvente são energeticamente significativas [45].

1.2.3. MODELOS DE SORÇÃO EM EQUILÍBRIO QUÍMICO

O principal modelo de equilíbrio descrito e utilizado na literatura é o de Langmuir. O modelo de Langmuir baseia-se na hipótese de que a superfície do adsorvente contém um número finito de sítios ativos de sorção, os quais podem ser ocupados por apenas uma espécie química do adsorbato, além de sugerir que as forças de interação entre as moléculas adsorvidas são desprezíveis [46]. Para baixas concentrações do adsorbato em solução, o modelo prediz uma capacidade de sorção teórica em monocamadas. A Equação do modelo de Langmuir é representada pela Equação (21).

$$q_e = \frac{q_{e\max} \cdot K_L \cdot C_{eq}}{1 + K_L \cdot C_{eq}} \quad (21)$$

onde q_e representa a quantidade de adsorbato adsorvido no equilíbrio, $q_{e\max}$ refere-se à quantidade máxima de adsorbato adsorvido para a formação de uma monocamada completa; K_L corresponde a constante de Langmuir, relacionada com a

afinidade adsorvente-adsorbato e à energia de sorção e C_{eq} , representa à concentração do adsorbato no equilíbrio [46]. Para facilitar os cálculos dos parâmetros de equilíbrio $q_{e\max}$ e K_L , a isoterma de Langmuir pode ser transformada em uma forma linear apropriada. A literatura descreve pelo menos três maneiras de linearizar a Equação (21) [44]. No entanto, a forma comumente utilizada nos trabalhos, a qual vem mostrando os melhores ajustes matemáticos é mostrada na Equação (22):

$$\frac{C_{eq}}{q_e} = \frac{1}{K_L \cdot q_{e\max}} + \frac{C_{eq}}{q_{e\max}} \quad (22)$$

Os parâmetros de equilíbrio podem ser encontrados a partir dos coeficientes angulares e lineares dos gráficos de C_{eq}/q_e versus C_{eq} .

Um modelo usado com grande frequência é o modelo de Freundlich. Esse modelo de isoterma de sorção é uma equação empírica baseada na sorção em superfícies heterogêneas, com uma ocupação exponencial de sítios ativos. A isoterma de Freundlich supõe que os sítios de sorção mais energéticos são ocupados prioritariamente e que ocorre a diminuição da intensidade das interações com o aumento progressivo da ocupação dos sítios de sorção [47].

O modelo de Freundlich é conhecido por ser adequado somente para determinadas faixas de concentração do adsorbato em solução [48]. Dessa forma esse modelo é melhor aplicável para concentrações baixas de adsorbato em solução. A Equação de Freundlich é dada pela Equação (23)

$$q_e = K_F \cdot C_{eq}^{\frac{1}{n_F}} \quad (23)$$

A forma linearizada da Equação de Freundlich é dada pela Equação (24).

$$\ln q_e = \ln K_F + \left(\frac{1}{n_F} \right) \cdot \ln C_{eq} \quad (24)$$

onde K_F e n_F são constantes de Freundlich, as quais relacionam-se com a capacidade e a intensidade da sorção, respectivamente. Os valores de K_F e $1/n_F$

podem ser determinados de uma curva linear de $\ln q_e$ versus $\ln C_{eq}$. O valor do expoente $1/n_F$ dá uma indicação do caráter do processo de sorção, onde valores de $n_F > 1$ sugerem condições de sorção favoráveis [49].

Os demais modelos apresentam mais de dois parâmetros a serem determinados. Um desses modelos é o modelo de Langmuir-Freundlich, definido na Equação (25) [38]:

$$q_e = \frac{q_{e,max} \cdot K_{LF} \cdot C_{eq}^{m_{LF}}}{1 + K_{LF} \cdot C_{eq}^{m_{LF}}} \quad (25)$$

onde $q_{e,max}$ é a capacidade máxima de sorção segundo o modelo, K_{LF} é a constante de equilíbrio de Langmuir-Freundlich para uma dada interação na interface sólido/solução e m_{LF} é o parâmetro de heterogeneidade.

O modelo de sorção de Sips, mostrado na Equação (26), é uma variação do modelo de Langmuir-Freundlich.

$$q_e = \frac{q_{e,max} \cdot K_S \cdot (C_{eq})^{m_s}}{1 + K_S \cdot (C_{eq})^{m_s}} \quad (26)$$

onde $q_{e,max}$ é a capacidade máxima de sorção de Sips, K_S é a constante de equilíbrio de Sips, e m_s é o parâmetro exponencial de Sips, relacionado à intensidade de sorção.

Alguns autores também relacionam os valores numéricos dos parâmetros m_{LF} e m_s com a quantidade média de espécies químicas do adsorbato que ocupam os sítios de sorção [50-51]. Para cálculos apropriados das constantes de sorção dos modelos de Langmuir-Freundlich e Sips, deve-se utilizar a chamada metodologia não-linear, utilizando-se programas computacionais apropriados. Isso, pois a metodologia linear é adequada para modelos com até dois parâmetros ajustáveis. Nota-se também que os modelos de Langmuir-Freundlich e Sips podem ser analisados como modificações do modelo de Langmuir. Quando os parâmetros m_{LF} e m_s são iguais à unidade, as equações de Langmuir-Freundlich e Sips transformam-se na Equação de Langmuir.

1.3. TERMODINÂMICA DE SORÇÃO EM INTERFACES SÓLIDO/SOLUÇÃO

Num processo de sorção em interfaces sólido/solução, a temperatura é um fator importante que afeta drasticamente as quantidades sorvidas e todo os perfis das isotermas de sorção. Alguns parâmetros termodinâmicos, como a energia livre de Gibbs (ΔG), as variações de entropia (ΔS) e entalpia (ΔH) podem ser calculados a partir da obtenção de isotermas de sorção em temperaturas diferentes. Em sistemas de sorção sólido/solução, um dos parâmetros mais importantes a serem determinados é a constante de equilíbrio (K_{eq}) de sorção. Isso ocorre, pois os cálculos das grandezas termodinâmicas citadas são realizados a partir do conhecimento dos valores numéricos das K_{eq} . As grandezas termodinâmicas podem ser úteis para analisar as espontaneidades e verificação dos aspectos mecanísticos predominantes.

Existem várias metodologias descritas na literatura para calcular as constantes de equilíbrio de sorção para processos que ocorrem em interfaces sólido/solução. No entanto, na grande maioria dos casos, os autores não esclarecem adequadamente a origem da metodologia utilizada, bem como suas validades e a validade dos resultados obtidos por elas. Para algumas metodologias, é possível obter mais de um valor de K_{eq} , dependendo dos valores de q_e e C_{eq} utilizados. No entanto, os autores também não fazem menção sobre esse detalhe, ou se um valor médio de K_{eq} foi utilizado nos cálculos dos parâmetros termodinâmicos de sorção. Algumas metodologias de cálculo da K_{eq} serão descritas aqui.

Alguns autores utilizam diretamente a constante de interação do modelo de Langmuir (K_L), como sendo a constante de equilíbrio. No entanto, esse modelo não é ajustado adequadamente em muitos sistemas de sorção, devido à heterogeneidade acentuada dos sítios de sorção e à não formação de monocamadas nos processos de sorção. Dessa forma, todos os parâmetros termodinâmicos calculados a partir dos valores de K_L podem apresentar-se incorretos e inadequados.

Um método que vem sendo muito utilizado para o cálculo da K_{eq} é a utilização da Equação (27), relacionando-se as quantidades adsorvidas (q_e) com as quantidades do adsorbato presente em solução no equilíbrio (C_{eq}).

$$K_{eq} = \frac{q_e}{C_{eq}} \cdot V \quad (27)$$

Outra forma de encontrar essas constantes é utilizando-se o gráfico de $\ln(q_e/C_{eq})$ versus q_e [52]. Uma reta é extrapolada para q_e igual a zero, ou seja, o coeficiente linear dessa reta será igual a K_{eq} .

O método descrito na Equação (28) talvez seja o mais comumente encontrado na literatura, para o pretense cálculo da K_{eq} [53]. Nela a quantidade adsorvida no equilíbrio é dividida pela concentração no equilíbrio.

$$K_{eq} = \frac{q_{eq}}{C_{eq}} \quad (28)$$

Outra metodologia para a determinação da constante de equilíbrio está representada na Equação (29). Nesta, a constante de equilíbrio é determinada pela divisão entre a subtração da concentração inicial (C_o) e a concentração no equilíbrio (C_{eq}) e a concentração no equilíbrio.

$$K_{eq} = \frac{C_o - C_{eq}}{C_{eq}} \quad (29)$$

Um fator importante a ser ressaltado são as unidades utilizadas nos cálculos das constantes. Na grande maioria dos casos, os autores utilizam as constantes q_e e C_{eq} nas unidades mg/g e mg/L , respectivamente. Azizian [26] define que as unidades ideais para a obtenção desses parâmetros devem ser em “ mol/g ou mol/L ”, para q_e e C_{eq} , respectivamente. Isso, pois as unidades dos parâmetros termodinâmicos utilizam o Joule (J) na composição de suas unidades. Assim sendo, é necessária a devida transformação de unidades para “ mol/g ou mol/L ”, para a realização dos cálculos realizados e de suas discussões. A Tabela 01 apresenta um resumo das metodologias frequentemente encontradas em literaturas para a determinação da constante de equilíbrio químico (K_{eq}).

Tabela 1. Metodologias para determinação da constante de equilíbrio químico (K_{eq}).

METODO	UNIDADE DE K_{eq}	REFERÊNCIA
$q_e = \frac{q_{e\max} \cdot (K_{LF} \cdot C_{eq})^{m_{LF}}}{1 + (K_{LF} \cdot C_{eq})^{m_{LF}}}$	L/mol	[38]
$q_e = \frac{q_{e,\max} \cdot K_S \cdot (C_{eq})^{m_s}}{1 + K_S \cdot (C_{eq})^{m_s}}$	L/mol	[38]
$q_e = \frac{q_{e\max} \cdot K_L \cdot C_{eq}}{1 + K_L \cdot C_{eq}}$	L/mol	[44]
$q_e = K_F \cdot C_{eq}^{\frac{1}{n_F}}$	L/mol	[48]
$K_{eq} = \frac{C_i - C_{eq}}{C_{eq}}$	L/mol	[51]
$\ln(q_e/C_{eq})$ vs q_e	L/mol	[52]
$K_{eq} = \frac{q_{eq}}{C_{eq}}$	L/g	[53]

Na literatura, os parâmetros termodinâmicos em processos de sorção são determinados realizando-se experimentos em temperaturas distintas. No entanto, a faixa de temperatura em que os experimentos podem ser conduzidos é relativamente pequena, haja vista que características intrínsecas do adsorvente e do adsorbato devem ser preservadas. Assim, com o aumento da temperatura, o volume da solução deve permanecer relativamente constante, bem como o adsorvente não pode sofrer processos de decomposição térmica. Levando-se em consideração essas restrições citadas, de maneira geral, os experimentos são conduzidos entre a temperatura ambiente até aproximadamente 50°C [54]. A maneira utilizada para calcular os parâmetros termodinâmicos utiliza o método de van't Hoff, (Equação 30).

$$\frac{\partial \ln K_{eq}}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} = - \frac{\Delta H}{R} \quad (30)$$

Os valores de entalpia e entropia e energia livre de Gibbs podem ser calculados utilizando-se as equações (31) e (32) [54-55]:

$$\ln K_{eq} = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (31)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (32)$$

onde K_{eq} é a constante de equilíbrio, T é a temperatura do meio (K) e R é a constante dos gases ($8,314 \text{ J.K}^{-1}\text{mol}^{-1}$).

Construído-se um gráfico (denominado de gráfico de van't Hoff) entre $\ln K_{eq}$ versus $1/T$, pode-se determinar as entalpias de sorção (ΔH) e a entropia (ΔS) para um dado processo de sorção sólido/solução. Tipicamente, obtém-se um padrão linear para esse tipo de gráfico, onde os valores numéricos dos coeficientes angular e linear são utilizados para calcular a entalpia e a entropia de sorção, respectivamente [21, 51].

A energia livre (ΔG) também pode ser calculada utilizando-se a Equação (33) [56-57].

$$\Delta G = -RT \ln K_{eq} \quad (33)$$

Como as metodologias de cálculo da K_{eq} pode variar consideravelmente, os parâmetros termodinâmicos podem também ser muito diferentes, dependendo da forma de cálculo de K_{eq} . A unidade para ΔG é J/mol ou kJ/mol. Uma vez que a unidade do termo "RT" é dado também em J/mol, a constante de equilíbrio (K_{eq}) deve ser adimensional. Para um dado processo de sorção a partir de uma solução aquosa, a constante de equilíbrio " K_{eq} " pode ser facilmente recalculada multiplicando-o por 55,5 que é o número de mols da água por litro de solução. A Equação (34) define essa metodologia [58].

$$\Delta G = -RT \ln(55.5 K_{eq}) \quad (34)$$

Uma análise relativamente superficial dessa modificação pode sugerir que toda a água presente no sistema de sorção participa do processo de sorção e que ela deve

ser inserida nas expressões que calculem os valores da K_{eq} . Evidentemente, esse argumento não é verdadeiro. De fato, a quantidade de água que efetivamente deve ser levada em consideração é aquela liberada dos sítios de sorção do adsorbente e da esfera de interação do adsorbato, para que a interação adsorbente-adsorbato possa ocorrer efetivamente. Assim, a verdadeira concentração de água, em mol L⁻¹, que está efetivamente presente no equilíbrio de sorção é pequena. Então, não parece ser viável e correto que a K_{eq} seja multiplicada por um valor relativamente elevado (55,5). Porém, como a concentração de água citada é difícil de ser determinada, parece ser mais sensato que a K_{eq} seja multiplicada pela unidade, nas equações de determinação e utilização da K_{eq} dos sistemas de sorção sólido/solução.

1.4. CONSIDERAÇÕES SOBRE PROCESSOS DE SORÇÃO SÓLIDO/SOLUÇÃO ESTUDADOS POR CALORIMETRIA ISOTÉRMICA

As interações em interfaces sólido/solução provocam variações de energias térmicas no meio fluido onde ocorrem esses tipos de fenômenos. Tipicamente, processos de sorção sólido/solução são exotérmicos, porém outras interações secundárias também ocorrem, levando a resultados finais que podem ser exotérmicos ou endotérmicos. Para que as interações adsorbente/adsorbato ocorram, é necessário que parte das moléculas do solvente deixe as esferas de coordenação dos sítios de sorção de adsorbente e do adsorbato. Esses processos são tipicamente endotérmicos, havendo, então, alterações das energias de sorção.

Para se determinar as energias de sorção em interfaces sólido/solução, os experimentos devem ser realizados em uma célula de reação em ambiente isotérmico de um calorímetro. A célula de reação mostrada na Figura 7 refere-se ao sistema de determinação energética conhecida por “técnica da quebra de membrana” (*membrane breaking technique*). A célula é constituída de um corpo (A), contendo um ombro no centro das duas terminações. Este corpo não é simétrico. A parte mais baixa é usada para abrigar um contêiner (B), no qual é colocado um dos reagentes. Este contêiner é fechado com uma membrana circular presa entre dois anéis seladores (C) e (D) de PTFE (Teflon). Estes se encaixam perfeitamente um no outro, apertando a membrana e fechando o contêiner. A parte superior do corpo tem uma capacidade para até 5,0 mL e é usada para abrigar a segunda amostra que deve ser um solvente calorimétrico adequado. Esta parte é fechada por uma tampa perfurada (E) que apresenta um anel de teflon preso no corpo. Uma vareta móvel (F) cruza a tampa e o protetor térmico, podendo ser manuseada de fora do calorímetro. Uma hélice (G) é presa ao final da

vareta e permite que seja empurrada para dentro da célula rompendo a membrana [49].

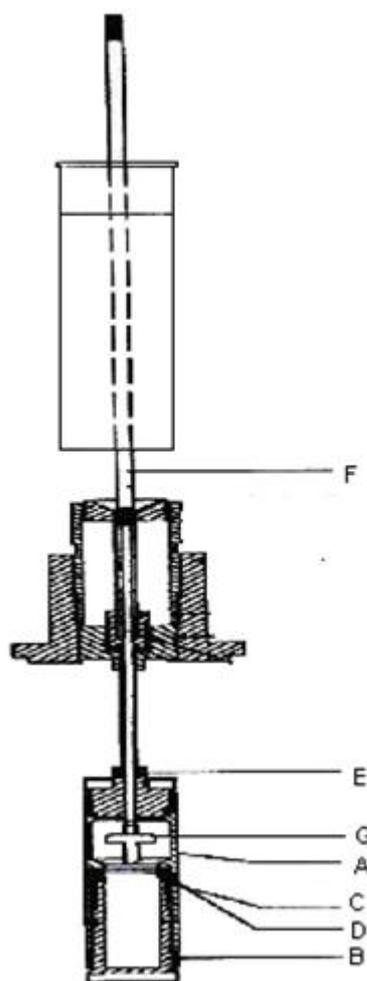


Figura 7. Esquema geral do vaso calorimétrico do sistema de quebra de membrana do calorímetro C80(SETARAM) [49].

As curvas calorimétricas geradas são registros gráficos de Potência (mW) *versus* tempo (Figura 8), onde Q_r é a energia de sorção adsorvente-adsorbato e Q_w é a energia de solvatação adsorvente-solvente. A energia do processo de sorção é dado por $Q_r - Q_w$ [49]. A integração das curvas obtidas é numericamente igual à energia de um dado processo de sorção. Além disso, os processos calorimétricos determinam, com grande precisão, o tempo exato de um dado processo de sorção. As energias de sorção calorimétricas podem também ser avaliadas por integração parcial das curvas calorimétricas. Dessa forma, se podem determinar as energias de sorção isostéricas, ou seja, em função de uma dada fração fixa de ocupação dos sítios de sorção. A diminuição das energias isostéricas de sorção com o aumento da ocupação dos sítios

de sorção é característico para adsorventes que apresentam sítios de sorção energeticamente heterogêneos [59].

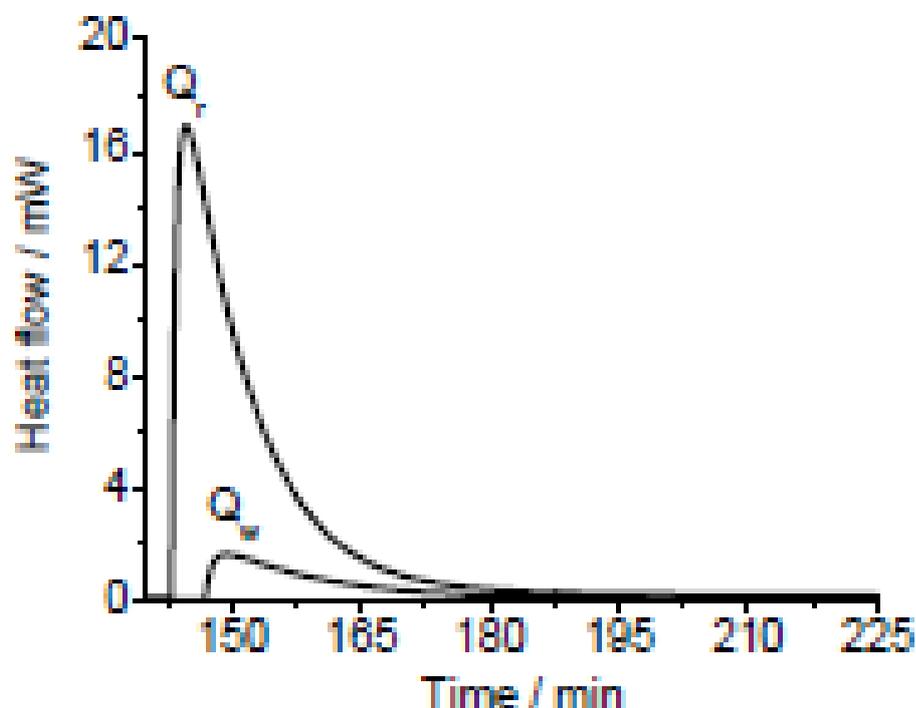


Figura 8. Curvas típicas de processos de interações em interfaces sólido /solução.

De posse dos valores das energias isostéricas de sorção, pode-se somá-las, obtendo-se gráficos das somatórias das energias de sorção em função do tempo de sorção. As curvas resultantes apresentam aspectos semelhantes às curvas cinéticas, realizadas tipicamente em experimentos individuais em banhos termostatizados isotérmicos (batelada). Assim, além da determinação direta das energias de sorção, os modelos cinéticos descritos nesse trabalho, para determinar parâmetros cinéticos de sorção, também podem ser aplicados às curvas cinéticas obtidas pela metodologia calorimétrica. Nosso grupo de estudo vem utilizando a calorimetria isotérmica de solução em vários processos distintos, como sorção de corantes industriais em sílica funcionalizada e em escamas de peixe Robalo [60]. No entanto, os resultados obtidos ainda necessitam de análise mais profunda, levando-se em consideração as interdependências dos parâmetros de sorção energéticos (calorimétricos) com os cinéticos.

Nesse trabalho, foram avaliadas, as metodologias para a obtenção de dados de sorção e parâmetros termodinâmicos em interfaces sólido/solução, obtidos da

forma tradicional, pelo processo de batelada e por calorimetria isotérmica em solução. Apesar de estarem muitas vezes publicados, esses dados apresentam informações relevantes ainda não exploradas, principalmente àquelas relacionadas com a possibilidade de cálculo e análise das constantes de equilíbrio de sorção a partir de dados cinéticos, dentre outras possibilidades. Esse tipo de abordagem interativa cinética/equilíbrio é relativamente inexplorado na literatura, podendo fornecer novas informações sobre processos de sorção sólido/solução. Outro estudo abordado no trabalho é o estudo comparativo das metodologias para determinação de parâmetros termodinâmicos (energia livre), visto que para um mesmo conjunto de dados de sorção as metodologias apresentam resultados diferentes, dependendo da metodologia de cálculo da constante de equilíbrio de sorção de um dado sistema de estudo. Assim, acredita-se que isso mostre claramente a relevância do presente estudo.

2. OBJETIVO GERAL

Avaliar processos de sorção em interfaces sólido/solução

2.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Coletar dados de estudos cinéticos e de equilíbrio químico de sorções em interfaces sólido/solução.
- Estabelecer abordagens comparativas para cálculos de parâmetros de sorção no equilíbrio químico.
- Utilizar dados cinéticos para determinar parâmetros de equilíbrio e estabelecer uma nova abordagem integrada cinética/equilíbrio.
- Realizar estudo comparativo de metodologias para obtenção de parâmetros termodinâmicos nos processos de sorção selecionados.
- Aplicar as novas abordagens integradas cinética/equilíbrio em dados de sorção obtidos por microcalorimetria isotérmica em soluções aquosas.

3. MODELAGEM MATEMÁTICA DOS DADOS DE SORÇÃO

Os dados utilizados para modelagem neste trabalho foram todos determinados experimentalmente pelo grupo de pesquisa em desenvolvimento e otimização de materiais da Universidade Federal de Sergipe, segundo descrição em cada tópico específico nesse trabalho. Os dados estudados foram avaliados pelo software Origin[®], versão 7.5.

3.1. SISTEMAS DE SORÇÃO AVALIADOS EM INTERFACES SÓLIDO/SOLUÇÃO

3.1.1. SORÇÃO DE CORANTE AMARELO REMAZOL EM SÍLICA FUNCIONALIZADA

Inicialmente, estudaram-se dados de sorção no equilíbrio do corante amarelo Remazol em sílica funcionalizada com o ligante aminopropil [61]. As estruturas químicas desse corante e da sílica aminopropil são mostradas na figura 09 e 10 respectivamente. Esse tipo de material vem sendo muito utilizado em vários estudos de sorção, pois possibilita interações eletrostáticas adsorvente-corante intensas e estáveis.

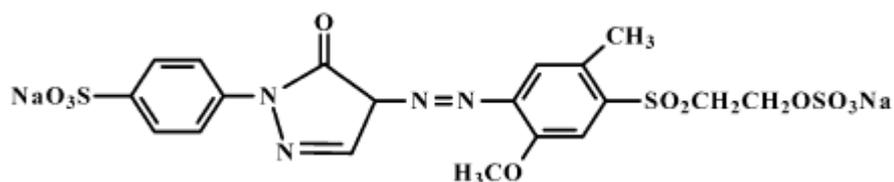


Figura 9. Estrutura do corante Amarelo Remazol [62].

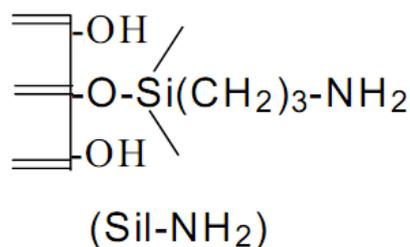


Figura 10. Estrutura da sílica funcionalizada com o ligante aminopropil [62].

Os experimentos foram conduzidos pelo sistema de batelada, utilizando-se 50 mL de solução tamponada do corante (pH 4,0), em presença de 100 mg da sílica funcionalizada. O tempo de contato adsorvente-adsorbato foi de 4 h. Outros detalhes desse estudo específico podem ser encontrados na Ref. [62].

A Tabela 2 apresenta os valores das quantidades adsorvidas no equilíbrio (q_e), em mg/g e a concentração no equilíbrio (C_{eq}) em mg/L. As temperaturas utilizadas nesse estudo foram de 25, 35, 45 e 55°C.

Tabela 2. Valores de q_e e C_{eq} para sorção de corante amarelo Remazol em sílica aminopropil.

25°C		35°C		45°C		55°C	
q_e (mg/g)	C_{eq} (mg/L)						
2,99	4,02	3,99	2,02	4,01	1,98	4,23	1,54
9,48	11,4	11,2	8,01	11,9	6,58	12,2	6,05
11,61	28,5	15,3	21,1	16,6	18,6	18,2	15,3
18,7	67,9	18,9	67,5	23,2	58,9	27,6	50,2
19,9	105,2	22,4	100,2	24,7	95,6	27,7	89,7
20	158,7	22,5	153,7	24,7	149,3	27,8	143,2

Os dados experimentais da Tabela 1 foram utilizados para o cálculo dos parâmetros de equilíbrio, usando-se as metodologias das equações 19 e 20, a do gráfico entre $\ln(q_e/C_{eq})$ vs q_e , bem como os modelos de Langmuir, Langmuir-Freundlich e Sips, sendo todos os cálculos realizados por metodologia não-linear. Os ajustes gráficos desses modelos são mostrados nas figuras 10 a 26.

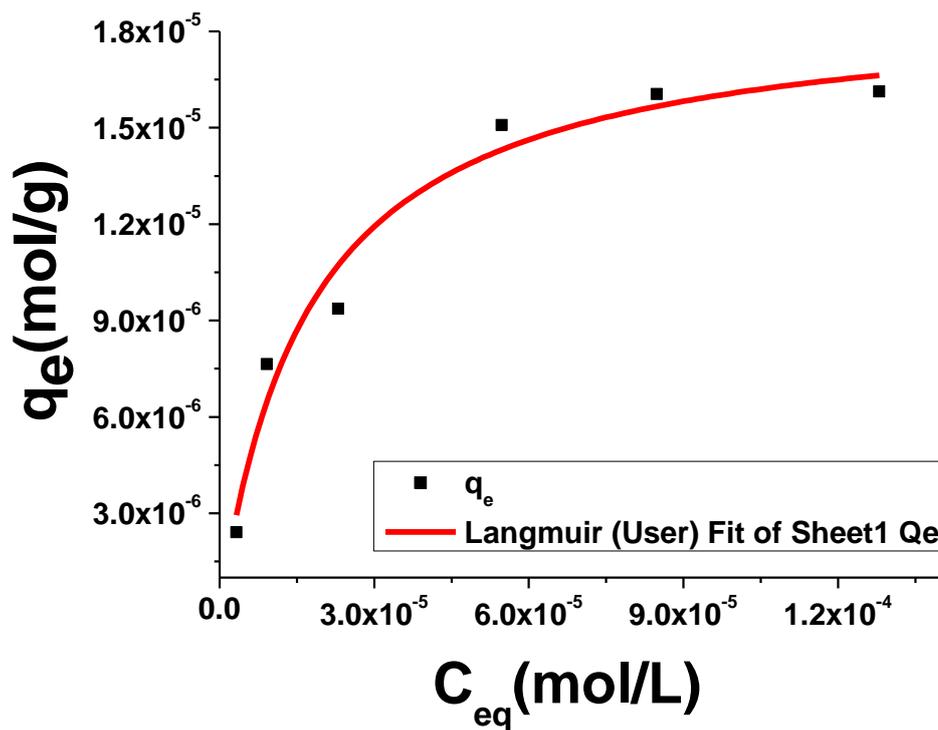


Figura 11. Confrontação dos dados de equilíbrio obtidos experimentalmente (pontos) com os dados obtidos pelo modelo de Langmuir a 25°C.

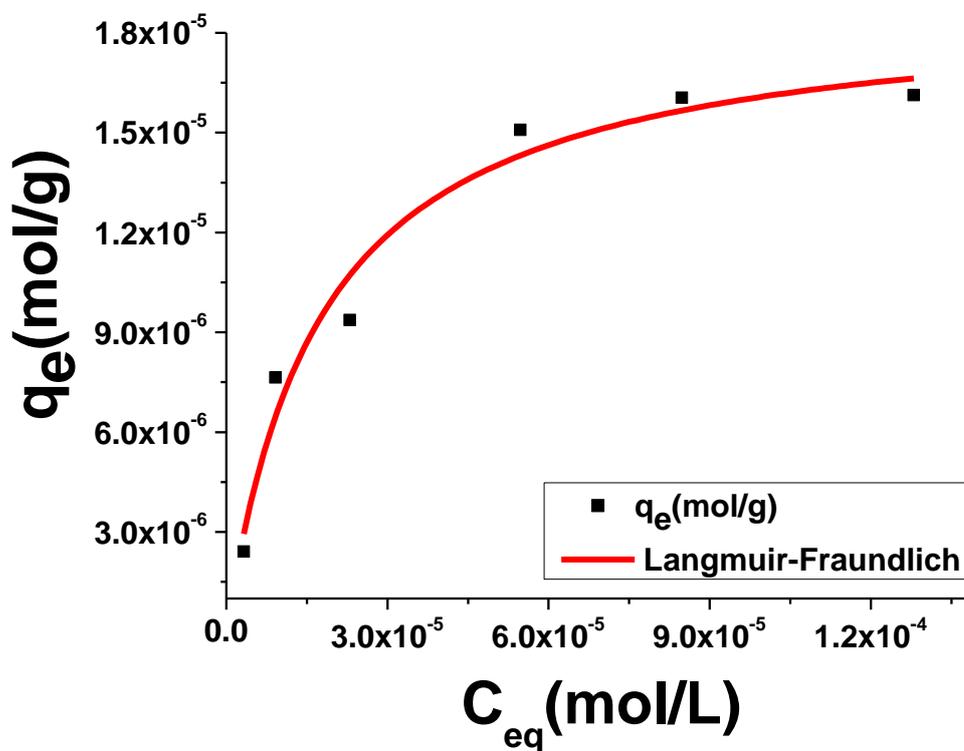


Figura 12. Confrontação dos dados de equilíbrio obtidos experimentalmente (pontos) com os dados obtidos pelo modelo de Lagmuir-Freundlich a 25°C.

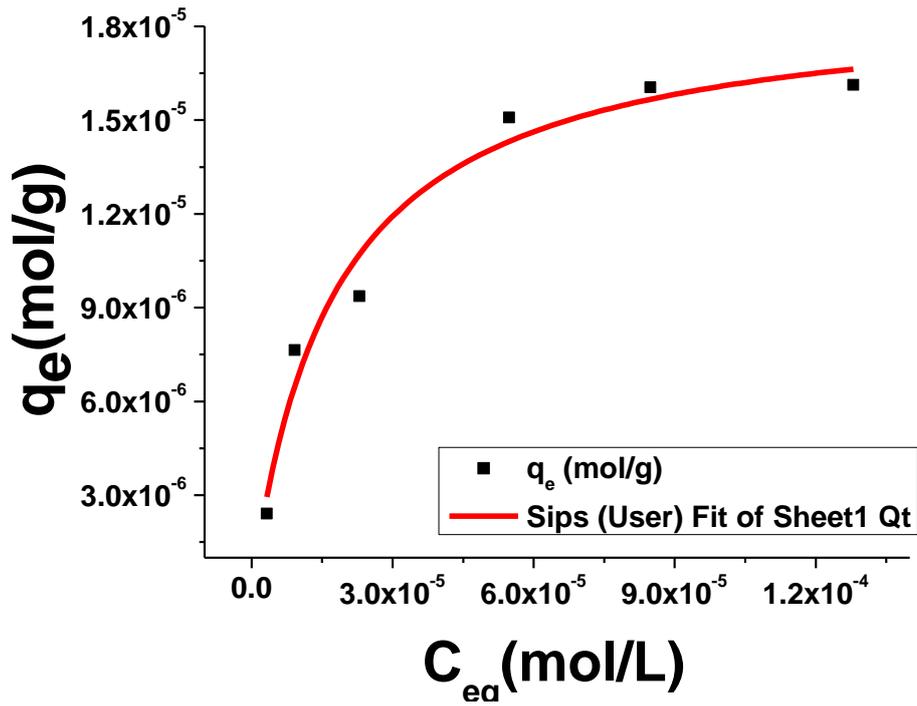


Figura 13. Confrontação dos dados de equilíbrio obtidos experimentalmente (pontos) com os dados obtidos pelo modelo de Sips a 25°C.

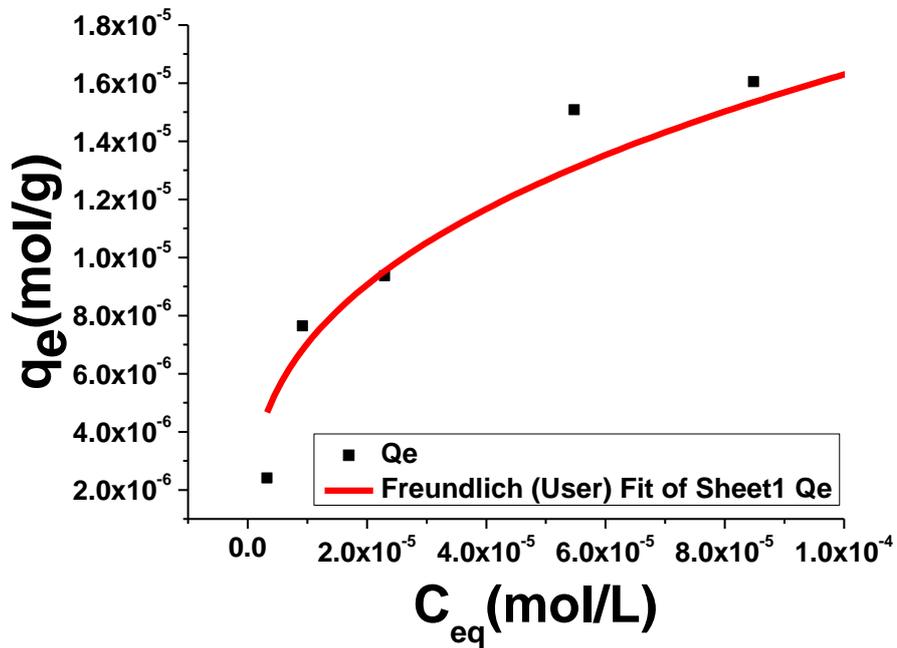


Figura 14. Confrontação dos dados de equilíbrio obtidos experimentalmente (pontos) com os dados obtidos pelo modelo de Freundlich a 25°C.

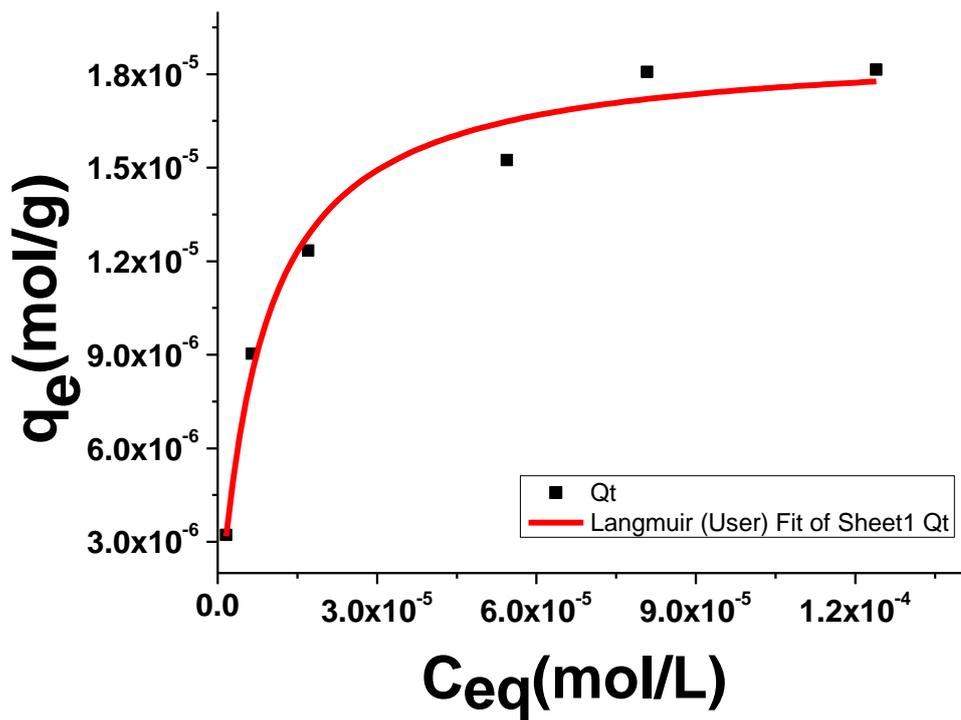


Figura 15. Confrontação dos dados de equilíbrio obtidos experimentalmente (pontos) com os dados obtidos pelo modelo de Langmuir a 35°C.

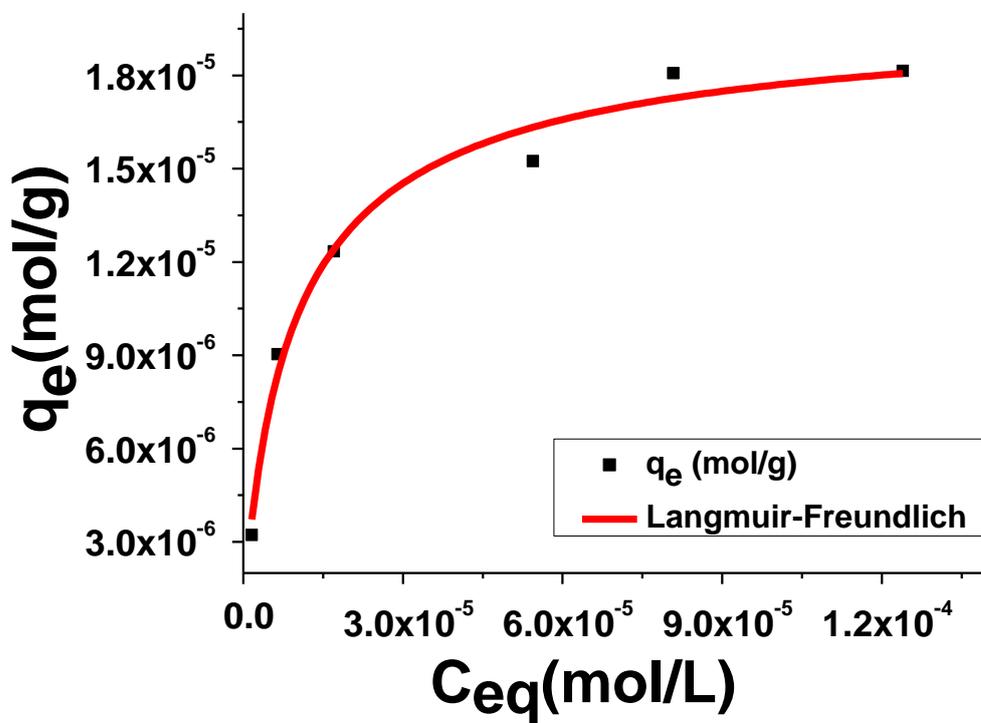


Figura 16. Confrontação dos dados de equilíbrio obtidos experimentalmente (pontos) com os dados obtidos pelo modelo de Lagmuir-Freundlich a 35°C.

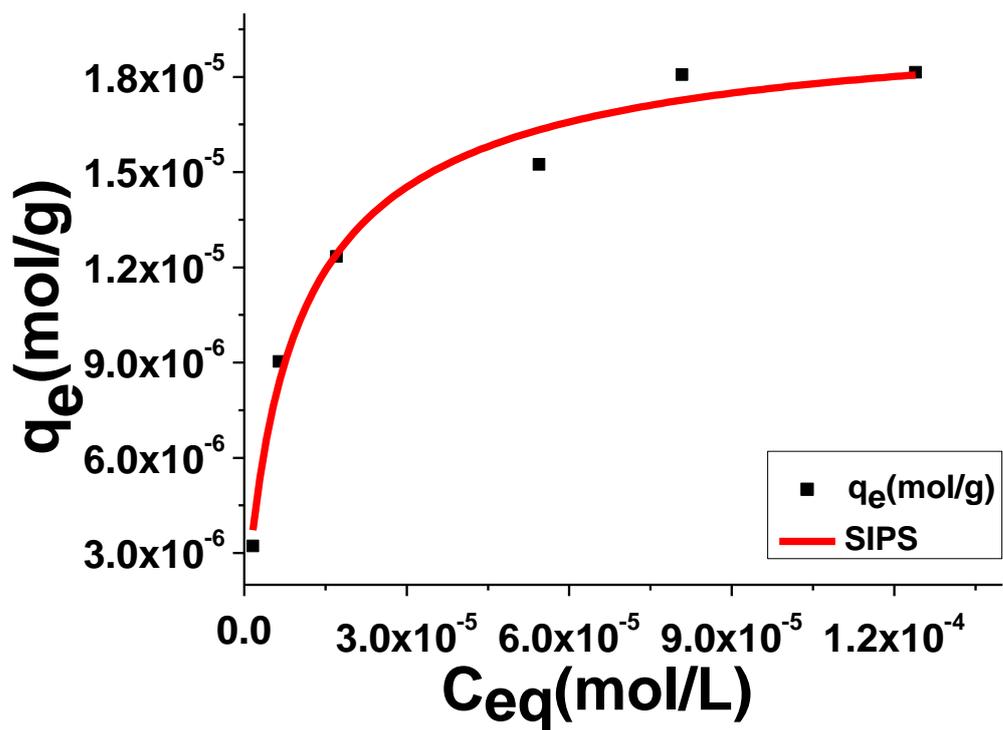


Figura 17. Confrontação dos dados de equilíbrio obtidos experimentalmente (pontos) com os dados obtidos pelo modelo de Freundlich a 35°C.

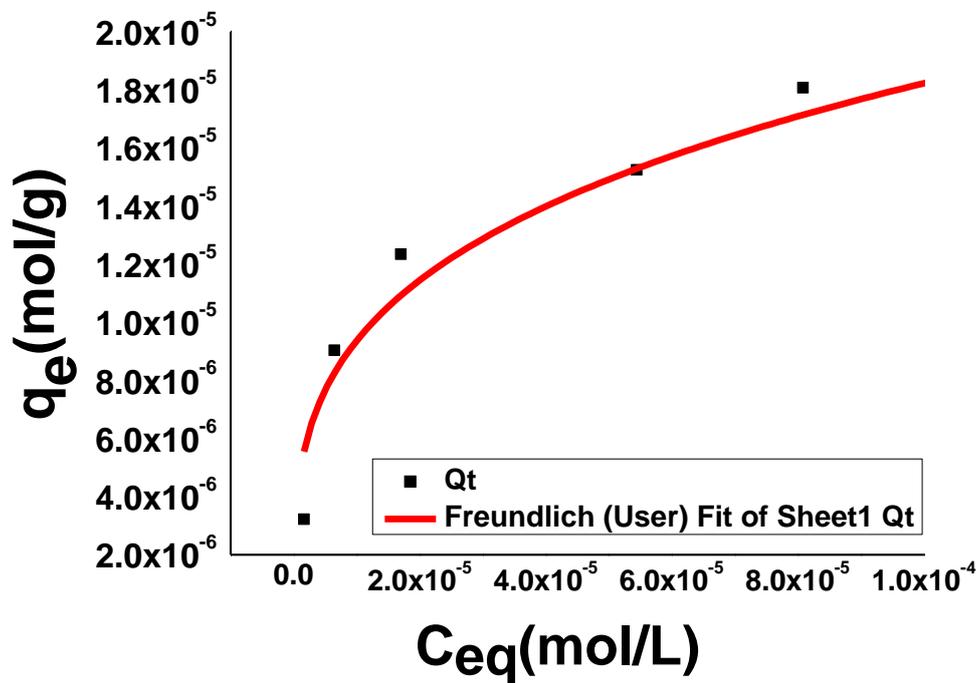


Figura 18. Confrontação dos dados de equilíbrio obtidos experimentalmente (pontos) com os dados obtidos pelo modelo de Freundlich a 35°C.

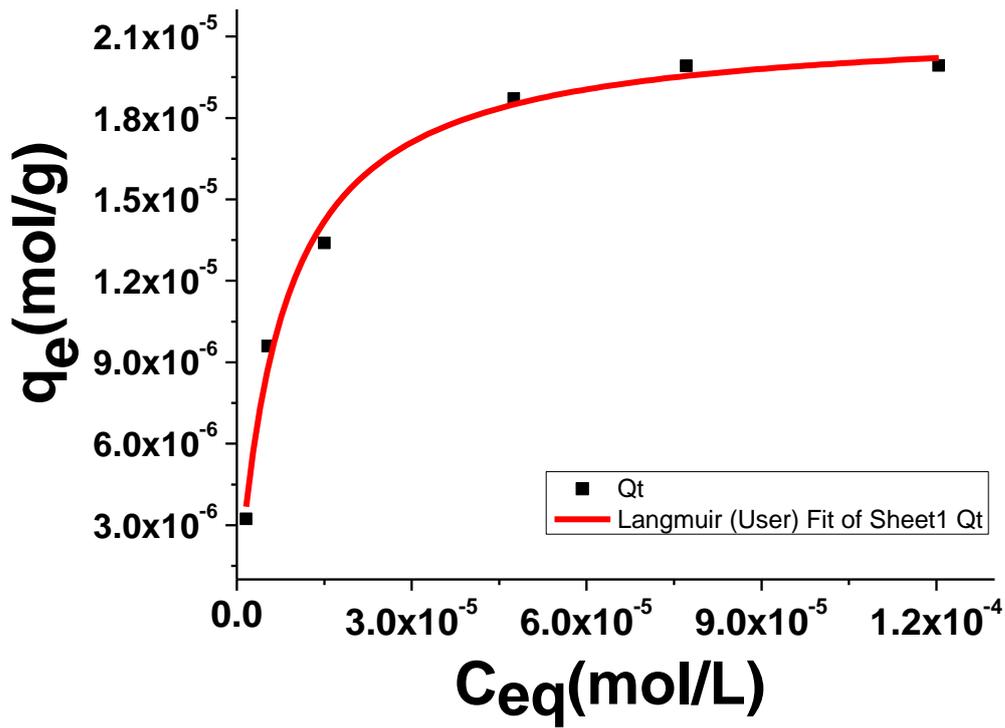


Figura 19. Confrontação dos dados de equilíbrio obtidos experimentalmente (pontos) com os dados obtidos pelo modelo de Langmuir a 45°C.

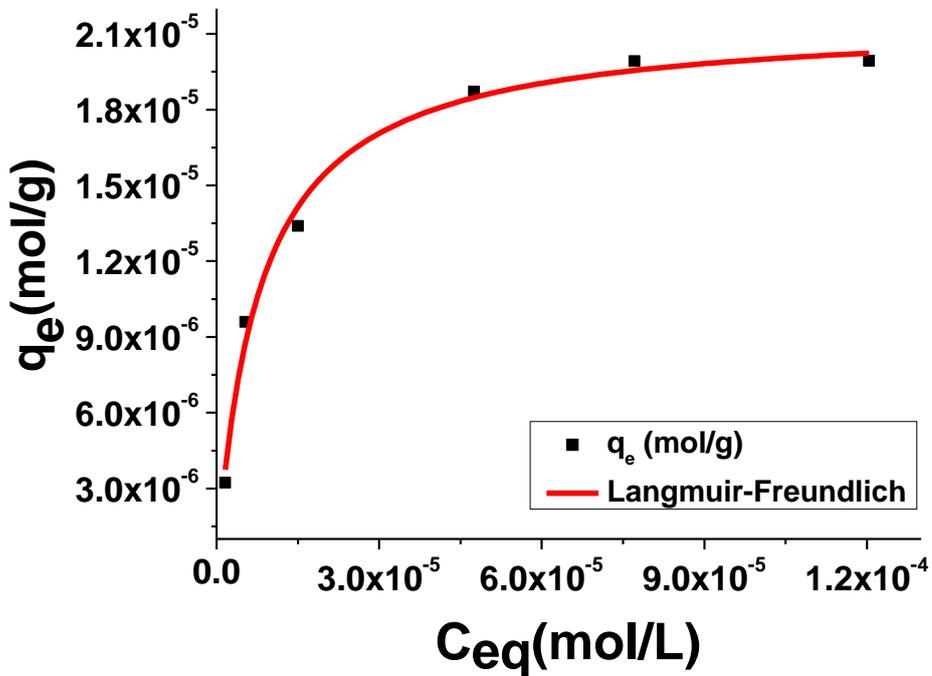


Figura 20. Confrontação dos dados de equilíbrio obtidos experimentalmente (pontos) com os dados obtidos pelo modelo de Lagmuir-Freundlich a 45°C.

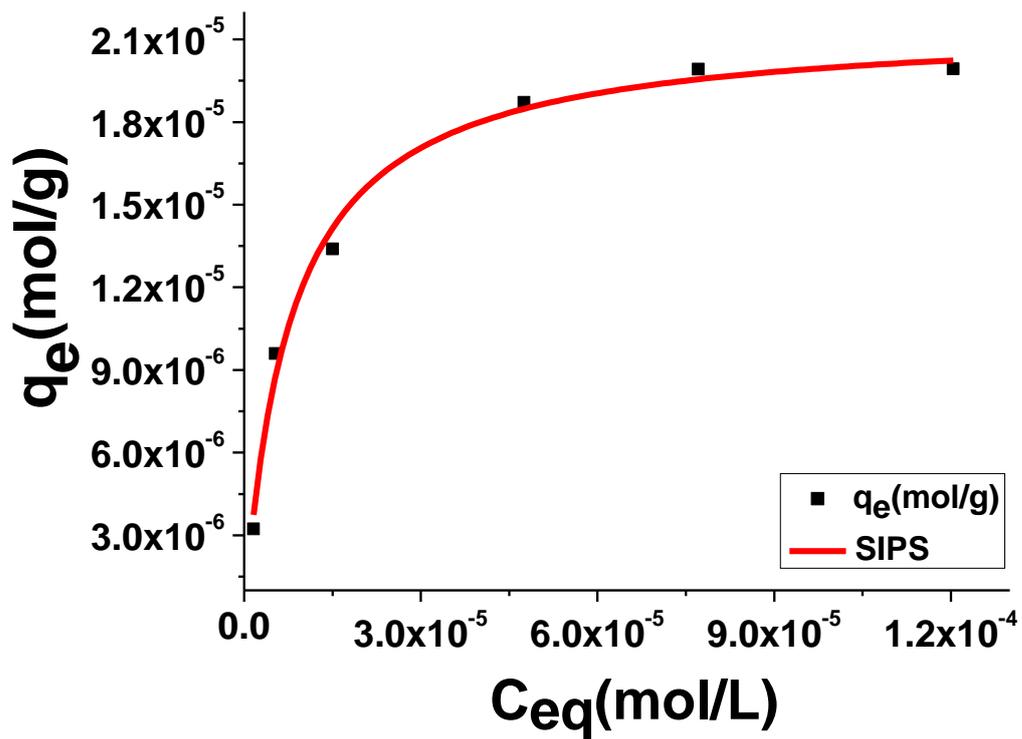


Figura 21. Confrontação dos dados de equilíbrio obtidos experimentalmente (pontos) com os dados obtidos pelo modelo de Sips a 45°C.

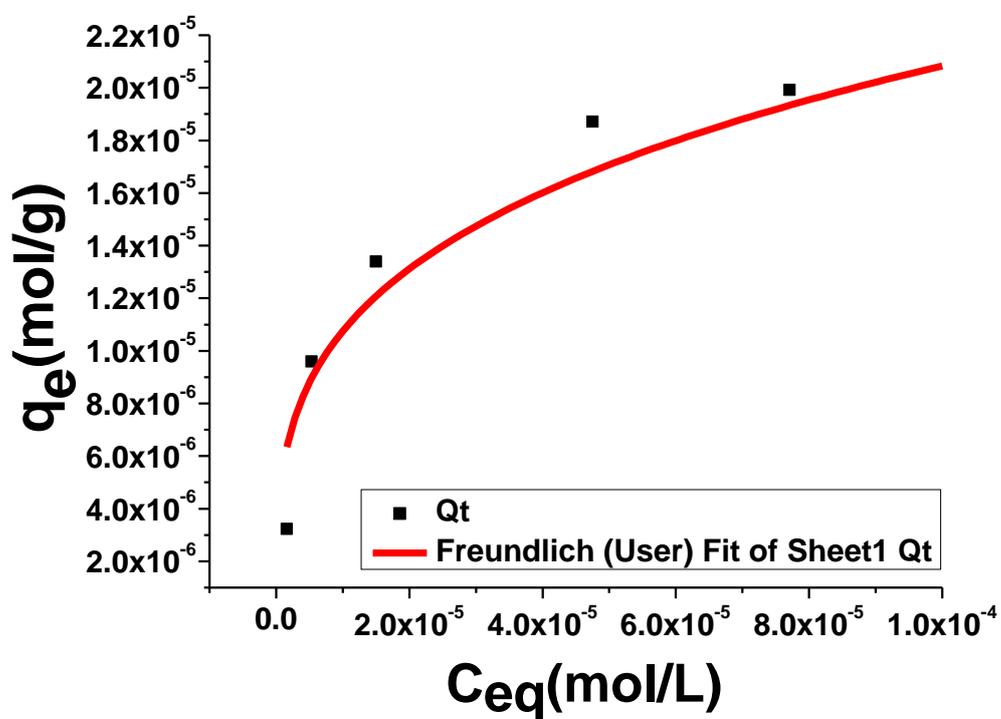


Figura 22. Confrontação dos dados de equilíbrio obtidos experimentalmente (pontos) com os dados obtidos pelo modelo de Freundlich a 45°C.

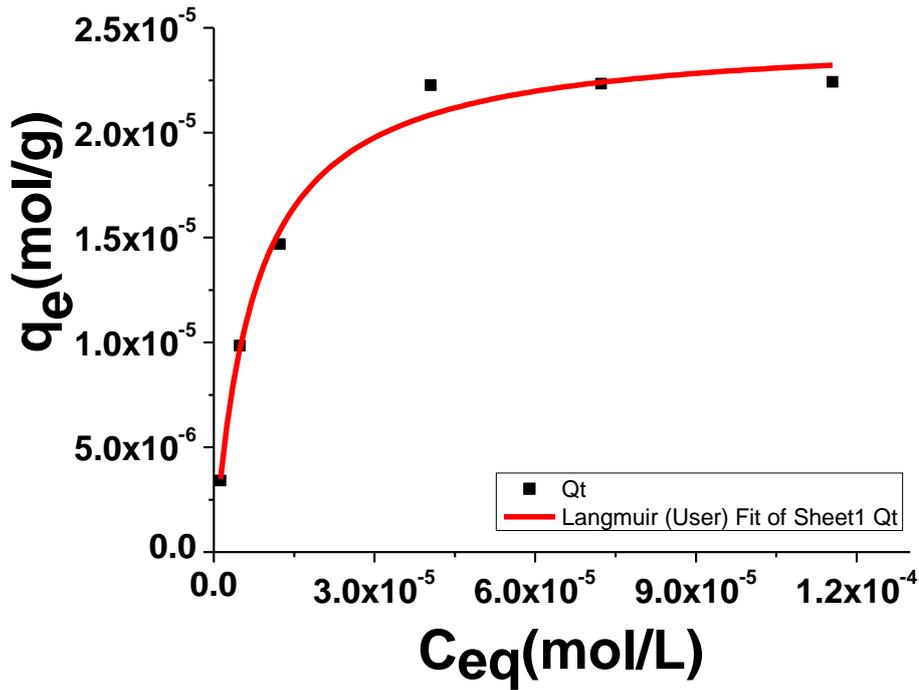


Figura 23. Confrontação dos dados de equilíbrio obtidos experimentalmente (pontos) com os dados obtidos pelo modelo de Langmuir a 55°C.

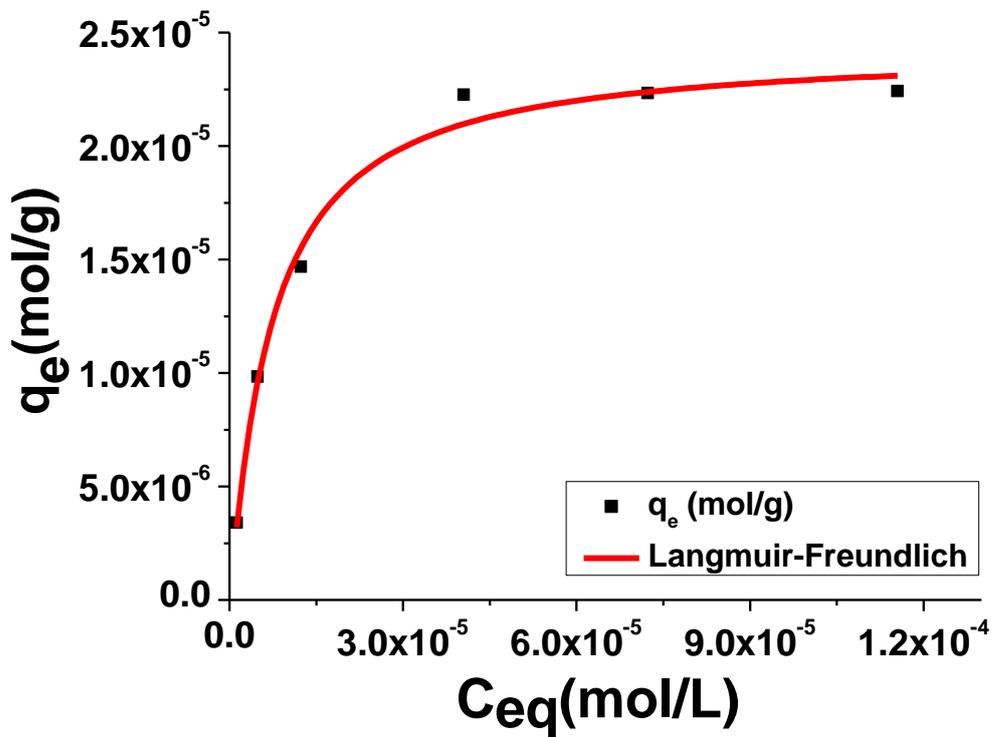


Figura 24. Confrontação dos dados de equilíbrio obtidos experimentalmente (pontos) com os dados obtidos pelo modelo de Langmuir-Freundlich a 55°C.

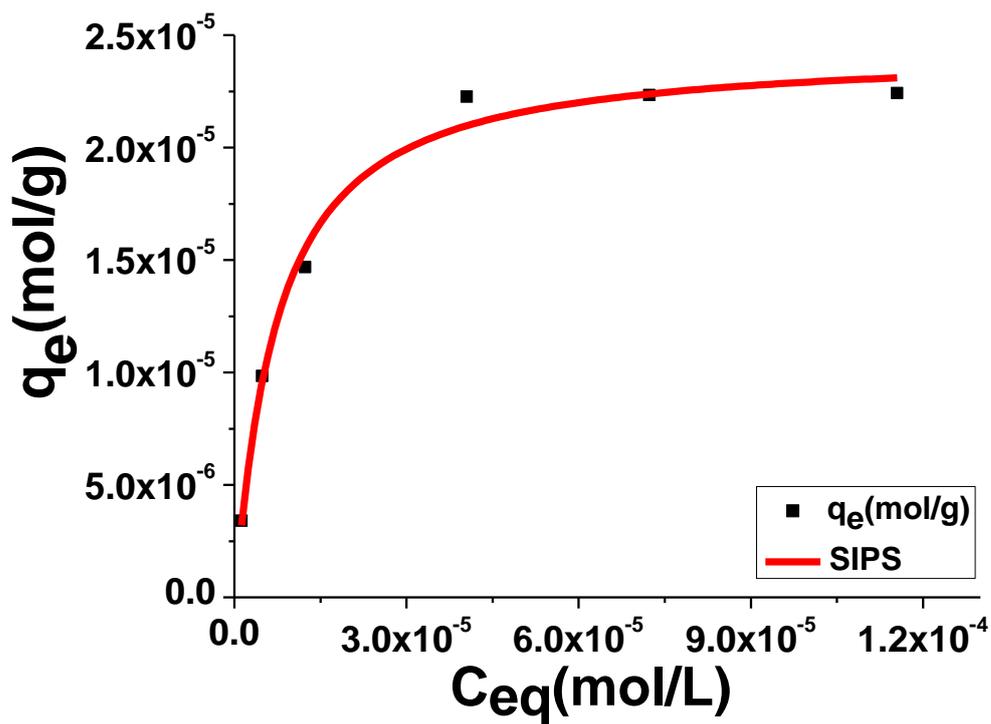


Figura 25. Confrontação dos dados de equilíbrio obtidos experimentalmente (pontos) com os dados obtidos pelo modelo de Sips a 55°C.

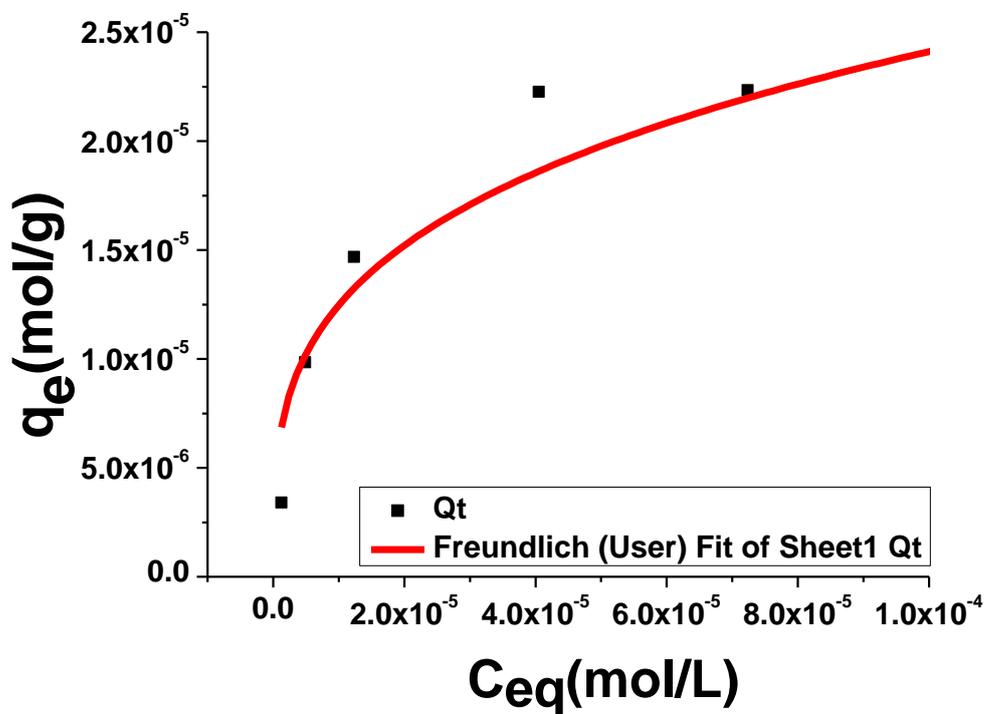


Figura 26. Confrontação dos dados de equilíbrio obtidos experimentalmente (pontos) com os dados obtidos pelo modelo de Freundlich a 55°C.

Os resultados dos parâmetros calculados são mostrados na Tabela 3. Observam-se ajustes satisfatórios dos dados experimentais para todos os modelos de equilíbrio utilizados. As constantes de equilíbrio calculadas por algumas metodologias (“ $\ln(q_e/C_{eq})$ vs q_e ”, “ $q_e/C_{eq} \cdot V$ ”, “ $(C_i - C_{eq})/C_{eq}$ ”, “ q_{eq}/C_{eq} ”) apresentaram valores muito baixos. Isso pode induzir à conclusão de que as interações corante-sílica são pouco efetivas, fracas e pouco espontâneas. Porém, os processos de sorção corante-sílica foram rápidos, as interações muito estáveis e aumentam com o aumento da temperatura [63]. Dessa maneira, é mais viável admitir que as constantes de equilíbrio desse processo em questão são mais bem descritas utilizando-se os modelos de Langmuir, Langmuir-Freundlich e Sips.

Tabela 3. Parâmetros de sorção no equilíbrio de corante amarelo Remazol em sílica aminopropil.

Modelos/ Metodologia	Parâmetros	Temperatura (°C)			
		25	35	45	55
Langmuir	R^2	0,96	0,97	0,99	0,98
	K_L (L/mol)	56809,95	124208,80	129373,73	132257,31
	q_{max} (mol/g)	$1,89 \times 10^{-5}$	$2,02 \times 10^{-5}$	$2,15 \times 10^{-5}$	$2,47 \times 10^{-5}$
Langmuir - Freundlich	R^2	0,95	0,97	0,98	0,98
	K_{LF} (L/mol)	56762,48	102164,40	127543,92	138048,92
	m_{LF}	0,999	0,831	0,983	1,069
	q_{max} (mol/g)	$1,89 \times 10^{-5}$	$2,02 \times 10^{-5}$	$2,16 \times 10^{-5}$	$2,42 \times 10^{-5}$
Sips	R^2	0,95	0,97	0,98	0,98
	K_S (L/mol)	56336,22	14676,21	104701,51	313446,93
	m_S	0,999	0,831	0,983	1,07
	q_{max} (mol/g)	$1,89 \times 10^{-5}$	$2,02 \times 10^{-5}$	$2,16 \times 10^{-5}$	$2,43 \times 10^{-6}$
Freundlich	R^2	0,89456	0,92	0,89	0,86
	K_F (L/mol)	$4,69 \times 10^{-4}$	$2,61 \times 10^{-4}$	$2,94 \times 10^{-4}$	$3,37 \times 10^{-4}$
	n_F	2,74	3,56	3,48	3,50
$\ln(q_e/C_{eq})$ vs q_e	R^2	0,76	0,90	0,84	0,83
	K_{eq}	0,28	1,54	1,55	1,69
$q_e/C_{eq} \cdot V$	K_{eq}	3,20	4,47	5,16	6,17
$(C_i - C_{eq})/C_{eq}$	K_{eq} (L/mol)	1,48	3,95	4,05	5,49
q_{eq}/C_{eq}	K_{eq} (L/g)	0,19	0,22	0,26	0,31

A Figura 27 mostra a aplicação da metodologia de van't Hoff na sorção do corante Amarelo de Remazol em sílica-aminopropil, utilizando a K_{eq} obtida do modelo de Sips.

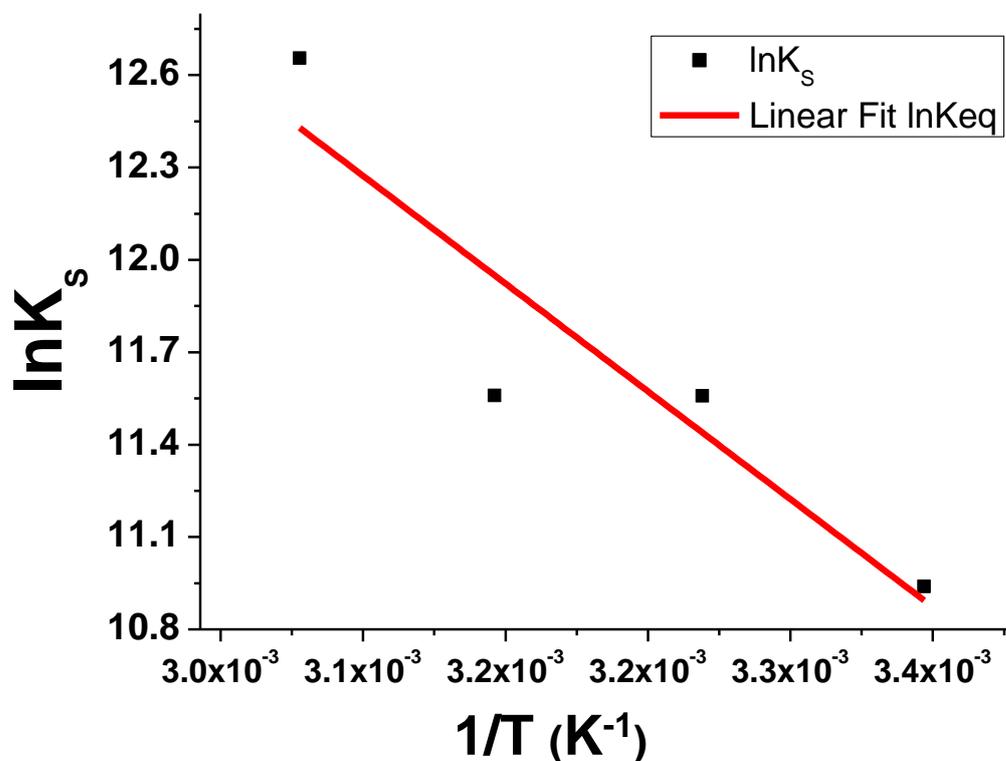


Figura 27. Gráfico de van't Hoff da sorção do corante Amarelo de Remazol em sílica aminopropil, utilizando a K_{eq} obtida do modelo de Sips.

A Tabela 4 apresenta resultados da energia livre encontrados para a sorção de corante amarelo de remazol em sílica funcionalizada com ligante aminopropil utilizando a constante de equilíbrio de SIPS.

Tabela 4. Energia livre encontrados para a sorção de corante amarelo de remazol em sílica 7j funcionalizada com ligante aminopropil.

T (K)	ΔG (kJ/mol)	ΔH (kJ/mol)	ΔS (Kj/mol.K)
-	-	-50,00	27,67
298	-13,25	-	-
308	-13,52	-	-
318	-13,80	-	-
328	-14,08	-	-

Os valores negativos de ΔG indicam processos termodinamicamente espontâneos. O valor positivo de ΔS significa um aumento da aleatoriedade na interface sólido/solução durante a adsorção do corante amarelo. Valores negativos de ΔH sugerem liberação de energia. A diminuição dos valores de ΔG demonstra a viabilidade de adsorção com o aumento da temperatura [62].

3.1.2. DETERMINAÇÃO DE CONSTANTES DE EQUILÍBRIO A PARTIR DE DADOS CINÉTICOS EM INTERAÇÕES SÓLIDO/SOLUÇÃO.

A partir dos resultados mostrados no item anterior, nota-se que as metodologias tradicionais para o cálculo de constantes de equilíbrio em interfaces sólido/solução produzem resultados inconsistentes. Assim, Azizian propôs uma abordagem diferente para a determinação de constantes de equilíbrio a partir de dados cinéticos de adsorção em interfaces sólido/solução. Essa abordagem foi avaliada utilizando-se dados cinéticos de sorção do corante Azul de Remazol em um híbrido sílica/quitosana. Detalhes da obtenção e caracterização desse material podem ser encontrados na Ref. [64]. As estruturas desse corante e do híbrido são mostradas nas figuras 28 e 29.

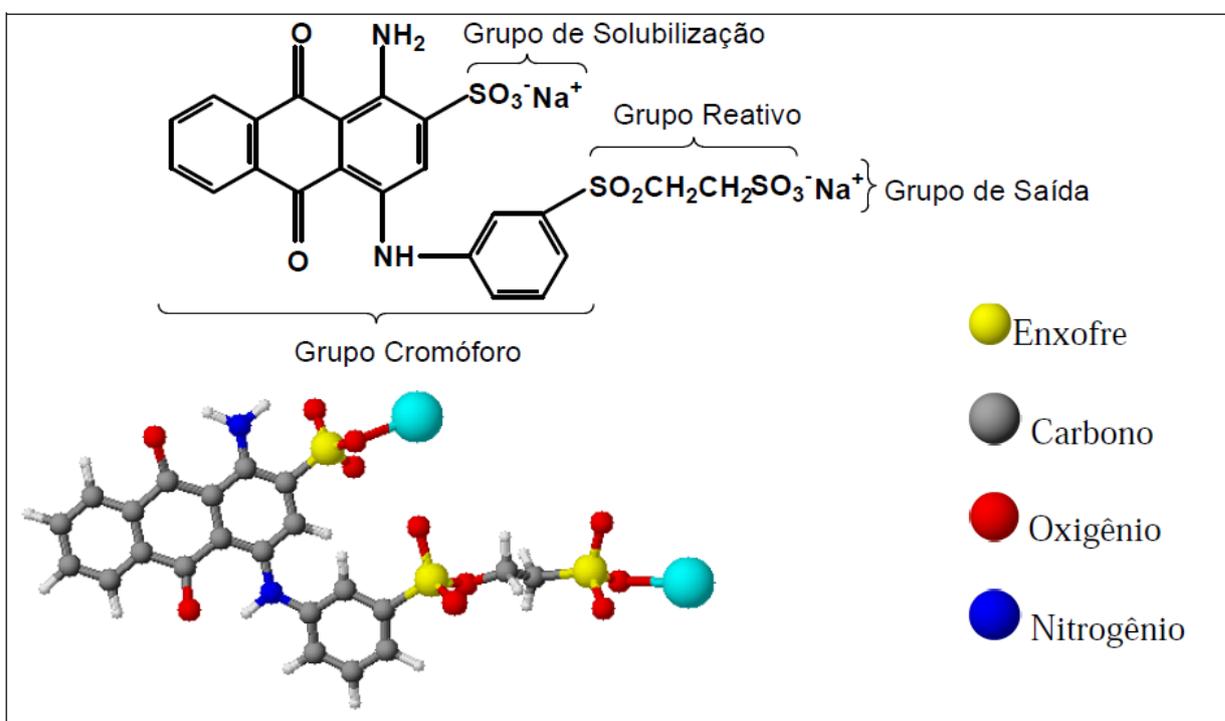


Figura 28. Estrutura do corante Azul de Remazol – AR [63].

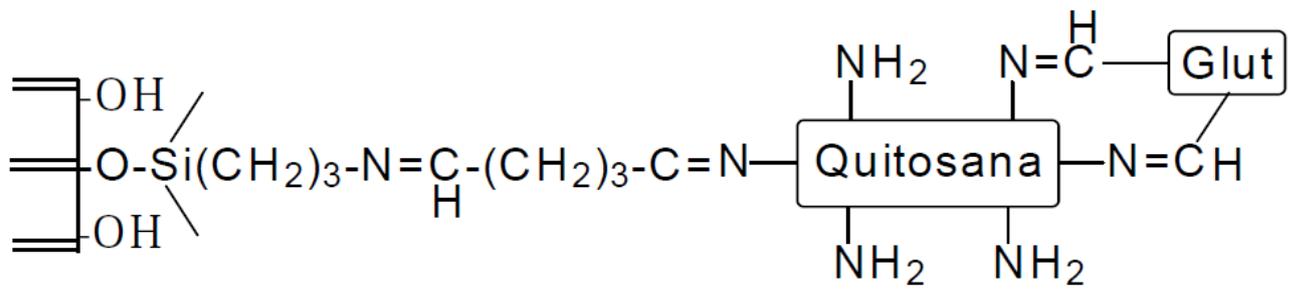


Figura 29. Estrutura do híbrido sílica/quitosana [63].

A figura 30 mostra um exemplo do ajuste da isoterma obtida pelos dados experimentais e uma teórica, obtida utilizando-se pelo ajuste do modelo de ordem fracionária. Nota-se o relativo bom ajuste dos dados experimentais ao modelo cinético citado. As demais isotermas cinéticas podem ser encontradas na Ref. [63].

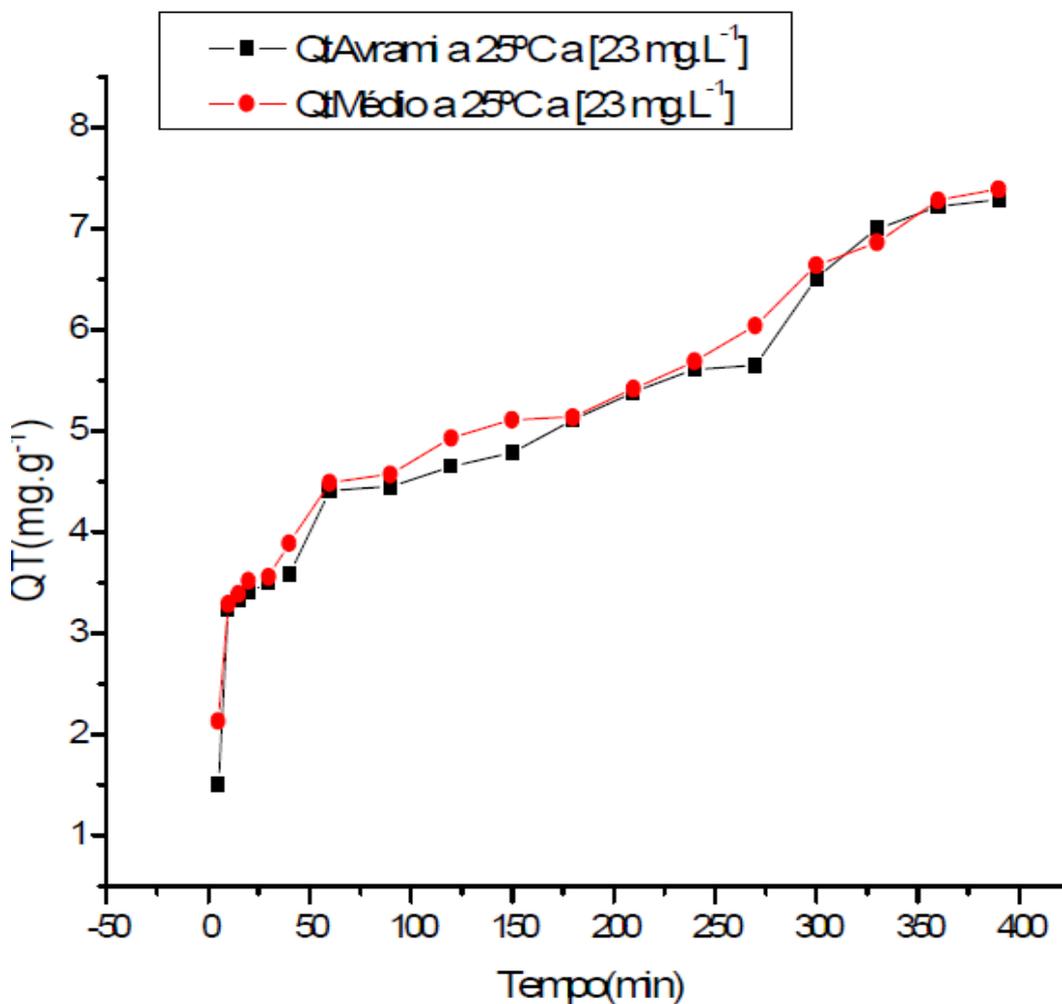


Figura 30. Confrontação dos valores experimentais (em vermelho) com os valores calculados utilizando-se o modelo de ordem fracionária (em preto). Concentração inicial do corante em solução: 23mg/L, temperatura: 25°C [63].

A Tabela 5 mostra os valores das constantes cinéticas dos processos de sorção, em relação à temperatura e à concentração inicial do corante em solução.

Tabela 5. Constantes cinéticas da sorção do corante azul de Remazol no híbrido sílica/quitosana, em relação à concentração do corante em solução e à temperatura [63].

C_o(mg/L)	k (min⁻¹)			
	25°C	35°C	45°C	55°C
23	0,00152	0,00140	7,04E-4	1x10 ⁻³
100	0,00379	0,00398	0,00187	0,00187
200	0,00424	0,00417	0,00424	0,00312
400	0,00438	0,00458	0,00452	0,00341
600	0,00531	0,00586	0,00528	0,00633

O primeiro passo, de grande importância, foi modificar os valores das concentrações iniciais de mg/L para mol/L. De acordo com a descrição do modelo de Azizian (equação (19)), construíram-se então gráficos de *k* versus *C_i*, conforme mostrado nas Figuras 31-34.

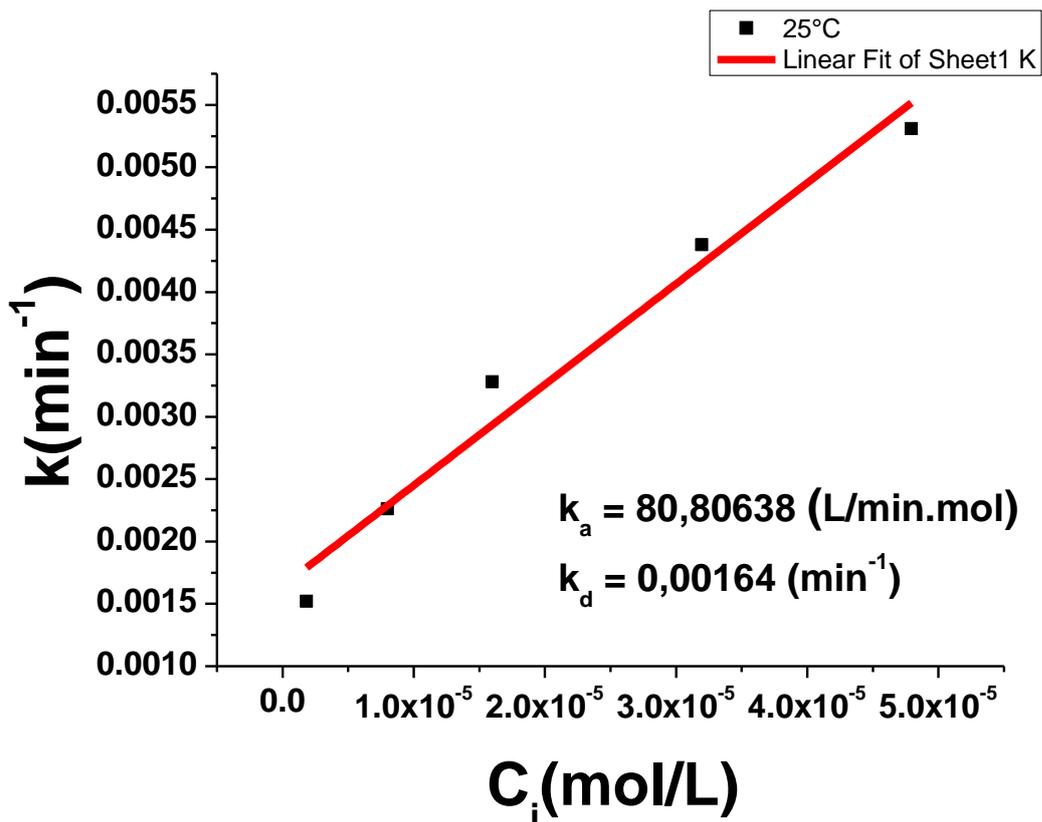


Figura 31. Constantes cinéticas (k) em função da concentração inicial, relacionadas à sorção do corante azul em híbrido sílica/quitosana a 25°C.

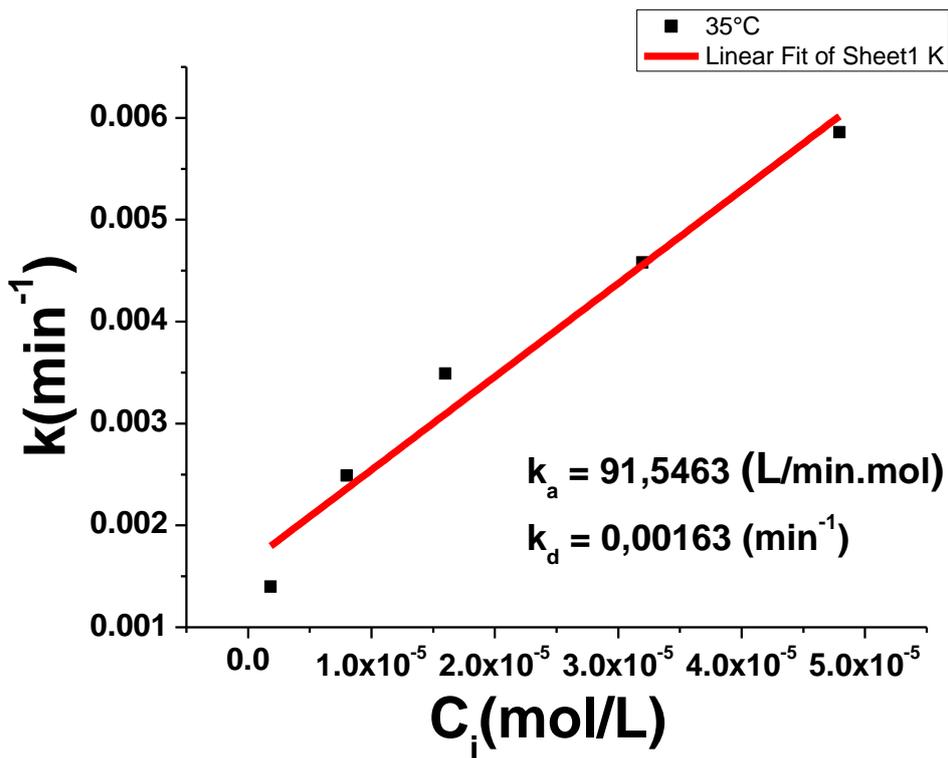


Figura 32. Constantes cinéticas (k) em função da concentração inicial, relacionadas à sorção do corante azul em híbrido sílica/quitosana a 35°C.

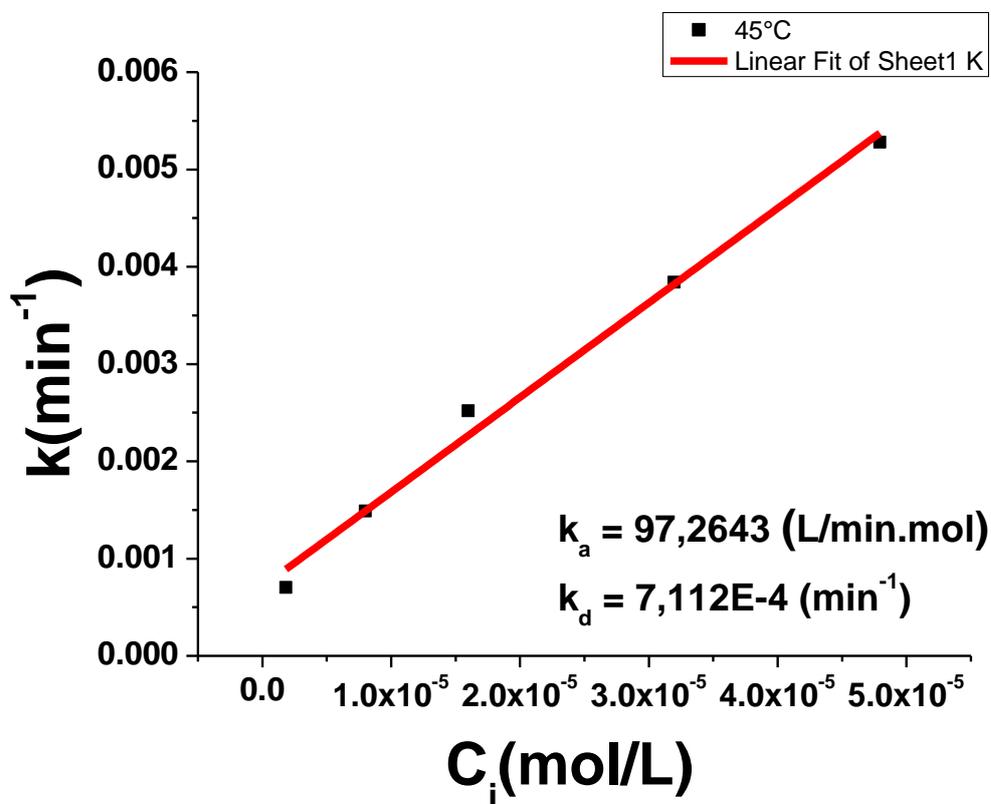


Figura 33. Constantes cinéticas (k) em função da concentração inicial, relacionadas à sorção do corante azul em híbrido sílica/quitosana a 45°C.

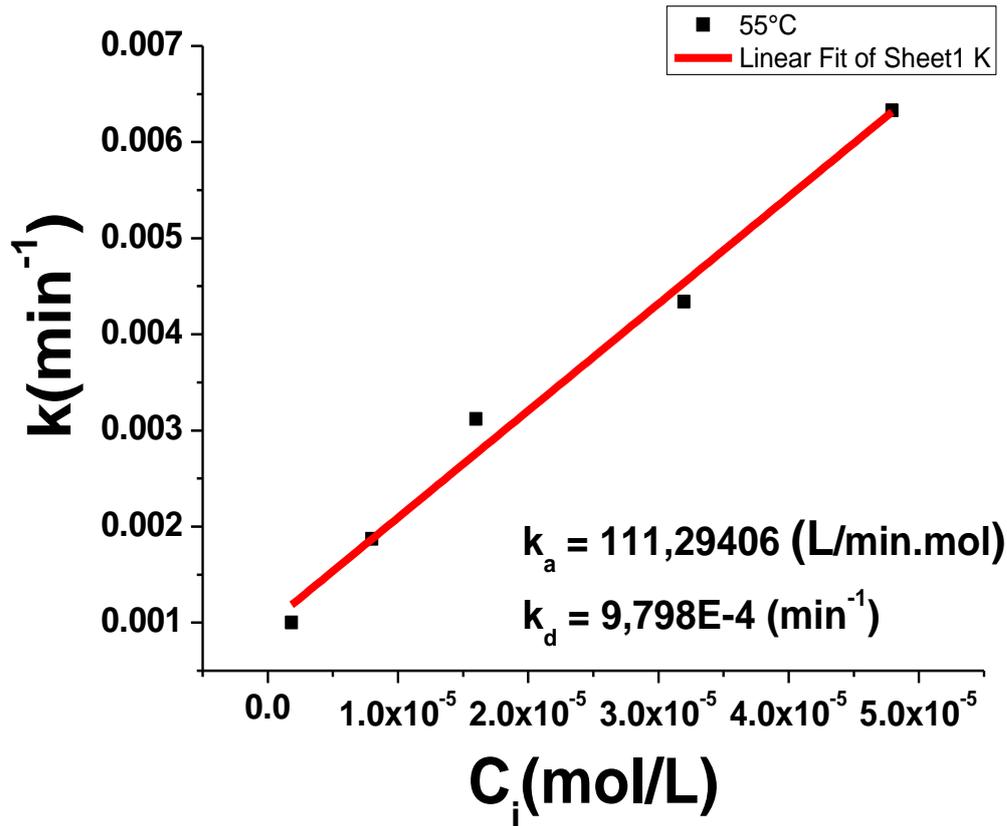


Figura 34. Constantes cinéticas (k) em função da concentração inicial, relacionadas à sorção do corante azul em híbrido sílica/quitosana a 55°C .

A análise gráfica sugere que houve relativos bons ajustes lineares em todos os casos. Para cada gráfico das Figuras 31 a 34, os valores das constantes k_a , k_d foram determinadas a partir dos coeficientes angulares e lineares, respectivamente. A Tabela 6 apresenta os valores das constantes k_a , k_d e K_{eq} para a sorção do corante Azul de Remazol em híbrido sílica/quitosana.

Tabela 6. Valores das constantes cinéticas e de equilíbrio para a sorção do corante Azul de Remazol em híbrido sílica-quitosana.

Temperatura	Constantes calculadas			
	k_a (L/min.mol)	k_d (min^{-1})	K_{eq} (L/mol)	R^2
25°C	80,80	0,00164	49.272	0,986
35°C	91,54	0,00163	56.163	0,985
45°C	97,26	$7,11 \times 10^{-4}$	13.676	0,995
55°C	111,29	$9,79 \times 10^{-4}$	11.358	0,994

Nota-se que os valores de K_{eq} são numericamente altos, o que está coerente com os resultados obtidos no item anterior, sobre a sorção de corante amarelo remazol em sílica-aminopropil. As K_{eq} mostradas na tabela 6 foram calculadas por um modelo bem estabelecido do ponto de vista físico-químico, o que lhe garante credibilidade dos resultados obtidos. Isso também reforça suposições iniciais de que muitas metodologias de cálculos de constantes de equilíbrio (equações (27) a (29)), apesar de ser extensivamente utilizadas em muitos trabalhos de sorção em interfaces sólido/solução na literatura, produzem resultados errôneos. Os valores de ΔG para esse processo de sorção sólido/solução são muito negativos (Tabela 7), evidenciando a grande espontaneidade dos processos de sorção avaliados.

Tabela 7. Energia livre para sorção de corante Azul de Remazol em híbrido sílica-quitosana calculado com K_{eq} encontrado por metodologia de Azizian [26].

Temperatura	K_{eq} (L/mol)	ΔG (kJ/mol)
25°C	49.272	-26,77
35°C	56.163	-28,00
45°C	13.676	-25,18
55°C	11.358	-25,46

A metodologia de Azizian apresenta uma boa aplicabilidade direta quando os ajustes das constantes cinéticas e as concentrações iniciais do adsorbato em solução se enquadram em perfis lineares. Mas, isso não ocorre para muitos sistemas de sorção sólido/solução, sugerindo que as constantes de equilíbrio de sorção sólido/solução podem mudar apreciavelmente seus valores numéricos em função da concentração inicial do adsorbato em solução. Isso foi avaliado em outro conjunto de dados experimentais do nosso grupo de pesquisa, relacionados com as sorções de corantes Remazol, amarelo, vermelho e azul, em micropérolas de quitosana reticuladas com epícloridrina, a 25°C [64]. A figura 35 mostra as estruturas desses corantes.

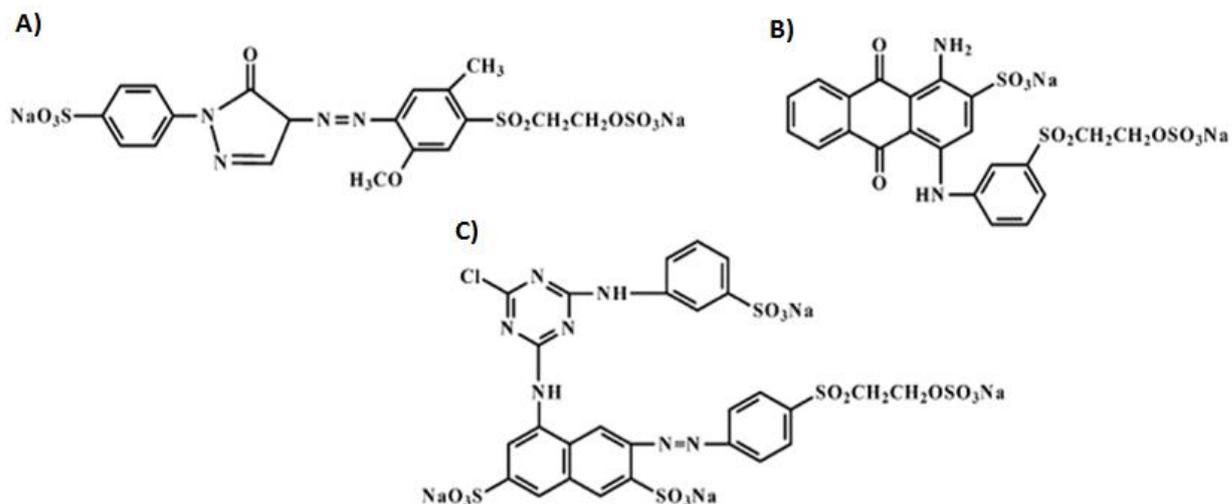


Figura 35. Estrutura dos corantes do tipo Remazol: amarelo (A), azul (B) e vermelho (C) [64].

A figura 36 apresenta a estrutura quitosana reticulada com epiclorigidrina.

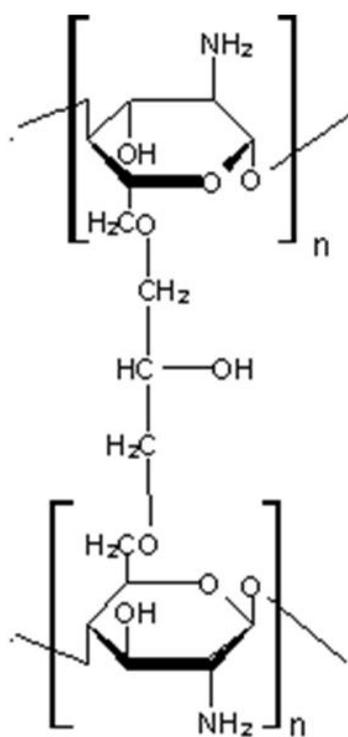


Figura 36. Estrutura da quitosana reticuladas com epiclorigidrina [64].

A Tabela 8 apresenta o valor das constantes cinéticas (k) em função das concentrações iniciais dos corantes em solução.

Tabela 8. Constantes cinéticas das adsorções de corantes Remazol em micropérolas de quitosana.

Corante	C_o (mg/L)	k (min^{-1})/ 10^{-2}
Amarelo	97,3	2,04
	189,1	2,10
	424,2	2,20
	612,0	3,10
Vermelho	94,7	2,30
	397,3	2,50
	648,0	2,60
	766,4	2,80
Azul	23,0	1,99
	103,0	2,50
	454,3	2,70
	821,3	2,80

As Figuras 37-39 apresentam os gráficos do modelo de Azizian e as tentativas de linearização para cada sistema de sorção dos corantes remazol amarelo, azul e vermelho em quitosana reticulada com epicloridrina.

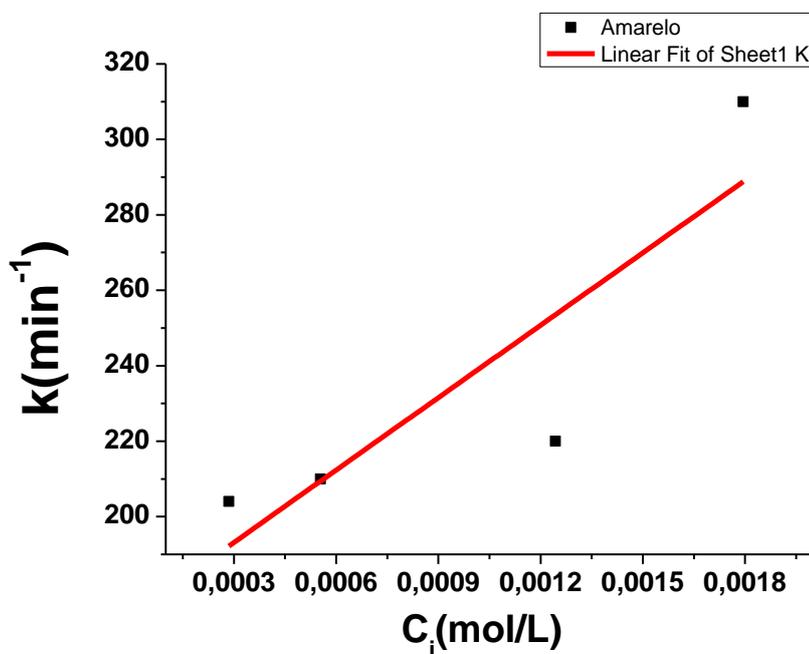


Figura 37. Constantes cinéticas (k) em função da concentração inicial, relacionadas à sorção do corante amarelo de remazol em quitosana reticulada com epicloridrina, a 25°C.

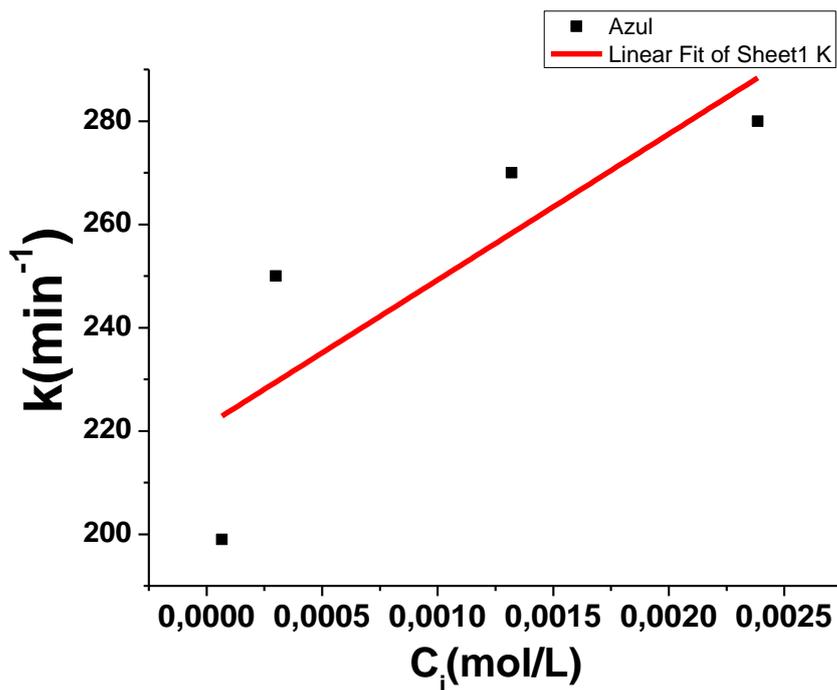


Figura 38. Constantes cinéticas (k) em função da concentração inicial, relacionadas à sorção do corante azul de remazol em quitosana reticulada com epícloridrina, a 25°C.

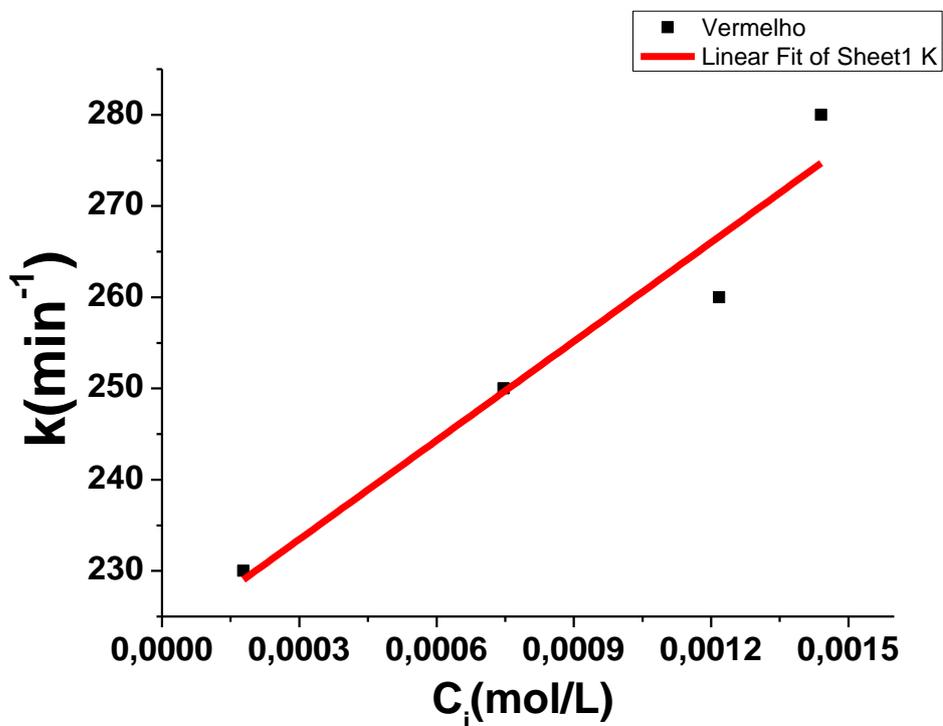


Figura 39. Constantes cinéticas (k) em função da concentração inicial, relacionadas à sorção do corante vermelho de remazol em quitosana reticulada com epícloridrina, a 25°C.

A Tabela 9 apresenta os resultados das constantes cinéticas e de equilíbrio, para a sorção desses corantes em micropérolas de quitosana.

Tabela 9. Resultados das constantes cinéticas de sorção, dessorção e da constante de equilíbrio, para a sorção dos corantes amarelo, azul e vermelho em micropérolas de quitosana.

Corante	Constantes calculadas			
	k_a (L/mol.min)	k_d (min ⁻¹)	K_{eq} (L/mol)	R^2
Amarelo	63981,52	173,96	367,79	0,65
Azul	28254,37	220,99	127,85	0,53
Vermelho	36168,72	222,60	162,48	0,91

Observa-se na Tabela 9, que não houve bons ajustes na linearização das curvas, sugerindo fortemente que as constantes de equilíbrio mudam seus valores numéricos em função da concentração inicial do corante em solução. Avaliando-se as figuras 37-39, as estruturas químicas dos corantes parecem influenciar fortemente o formato das mesmas. Isso, pois as três curvas do modelo de Azizian mostraram-se totalmente diferentes entre si. Porém, o fato dos perfis das curvas não apresentarem aspectos lineares, torna muito difícil a aplicação da metodologia de Azizian nesse caso. Até o momento, não foi encontrada uma maneira para avaliar os resultados obtidos pela nova metodologia descrita. Uma provável saída que poderá ser tentada no futuro, é analisar as curvas das Figuras 37-39 como eventos cinéticos de caracteres multilíneares. Assim, as curvas obtidas poderiam ser divididas em duas ou mais porções lineares, para posterior cálculo das constantes cinéticas de sorção, obtendo-se vários conjuntos de valores de k_a e k_d , os quais seriam diferentes dependendo das inclinações das curvas dos gráficos de k vs C_i , segundo descrição do trabalho de Azizian. Dessa forma, vários valores de K_{eq} poderiam ser obtidos, em função do aumento da concentração do corante em solução. No entanto, a quantidade de pontos experimentais disponíveis é muito pequena, o que poderia levar a resultados numéricos com erros elevados. Isso, pois as porções teriam 2 ou 3 pontos experimentais, o que inviabiliza a exatidão dos valores das constantes k_a e k_d que seriam obtidas. Dessa maneira, somente após as inclusões de mais pontos experimentais, a serem obtidos em estudos posteriores, a nova abordagem proposta

da metodologia de Azizian poderá ser efetivamente realizada e os resultados reavaliados.

3.1.3. USO DE MICROCALORIMETRIA PARA AVALIAÇÃO DE FENÔMENOS DE SORÇÃO EM INTERFACES SÓLIDO/SOLUÇÃO

Descrições de metodologias e análise de cálculos de parâmetros conjugados cinético-termodinâmicos de sorções em interfaces sólido/solução, utilizando-se dados obtidos em células de reação acopladas em microcalorímetros, são raros na literatura. Nessa Dissertação, utilizaram-se dados microcalorimétricos de sorção do corante azul de metileno em escamas do peixe Robalo, como um novo material adsorvente. A Figura 40 mostra a estrutura química do corante azul de metileno [65].

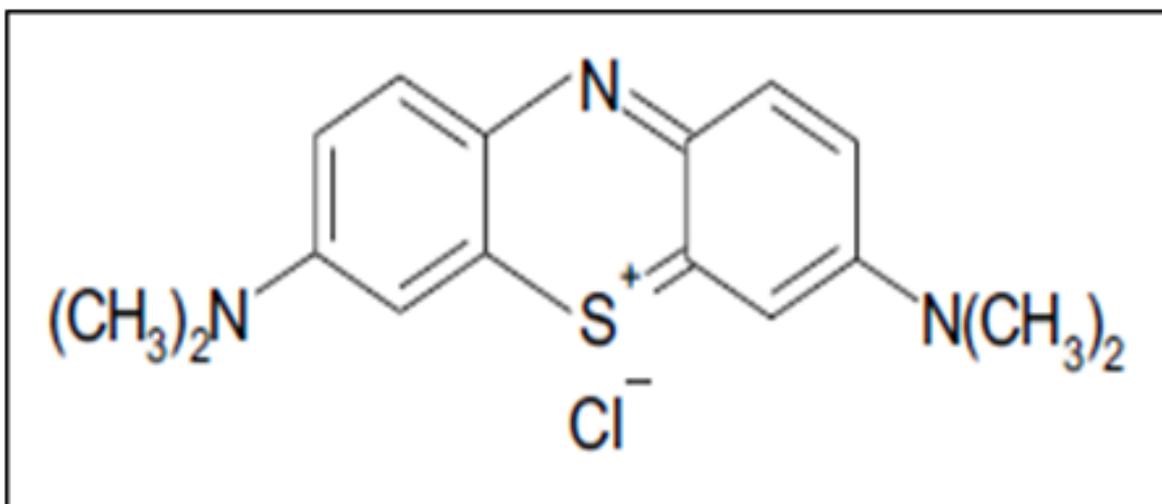


Figura 40. Estrutura química do corante azul de metileno (AZM) [65].

As escamas podem atuar como um material adsorvente, graças à presença de colágeno tipo I na superfície das escamas. A Figura 41 mostra a estrutura química do colágeno tipo I. O estudo foi realizado em célula de reação acoplada a um microcalorímetro. Utilizaram-se 100 mg das escamas cortadas em quadrados de aproximadamente 0,5 cm de lado. Os experimentos foram realizados com soluções de azul de metileno em pH 8,0, a 25^oC. As curvas cinéticas foram obtidas em diferentes concentrações iniciais do corante em solução. Os resultados calorimétricos são médias de duplicatas realizadas [60].

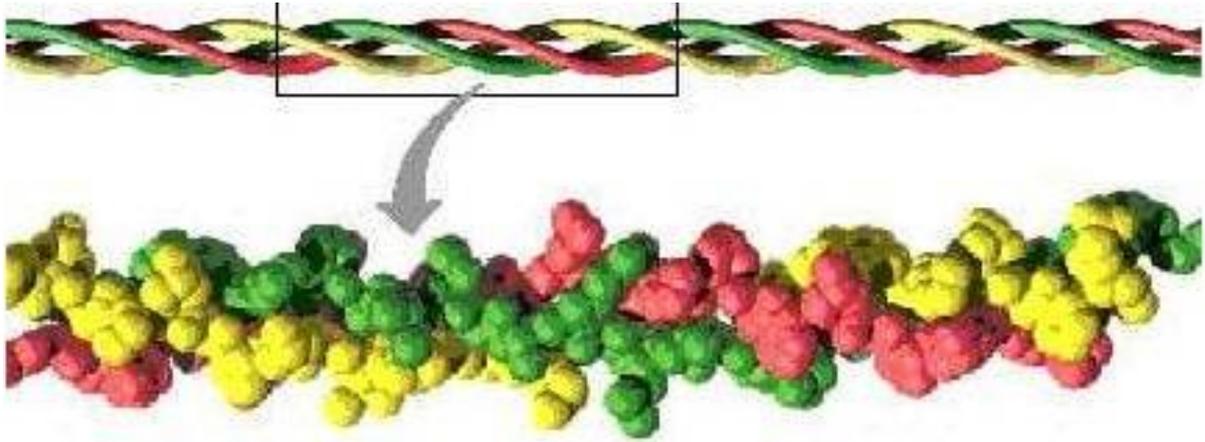


Figura 41. Representação da estrutura protéica do colágeno I (tropocolágeno) [66].

Os dados calorimétricos podem ser somados entre si, gerando isotermas do tipo Potência (mW) vs tempo. Dessa maneira, os mesmos modelos cinéticos descritos detalhadamente na Introdução dessa Dissertação podem também ser aplicados às isotermas obtidas nos experimentos calorimétricos.

Notou-se que os melhores ajustes das curvas calorimétricas citadas ocorreram utilizando-se o modelo cinético de ordem fracionária. Nos cálculos dos parâmetros cinéticos, usou-se a metodologia do tipo não-linear, pois não foi possível estabelecer sequências multilineares dos processos de sorção, devido à grande quantidade de valores experimentais obtidos do microcalorímetro. As figuras 42 a 45 mostram as confrontações dos valores experimentais calorimétricos e das curvas teóricas, obtidas a partir dos parâmetros k e n , do modelo cinético de ordem fracionária.

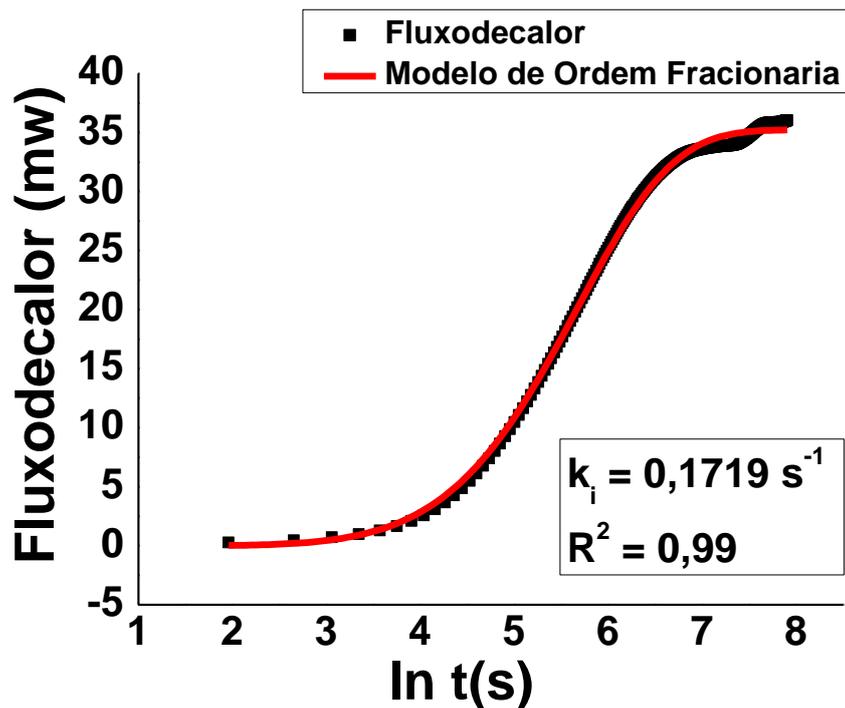


Figura 42. Confrontação entre a curva calorimétrica experimental (em preto) e teórica (em vermelho), a partir do modelo cinético de ordem fracionária, para a sorção de azul de metileno em escamas de peixe robalo. Concentração inicial do corante: $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

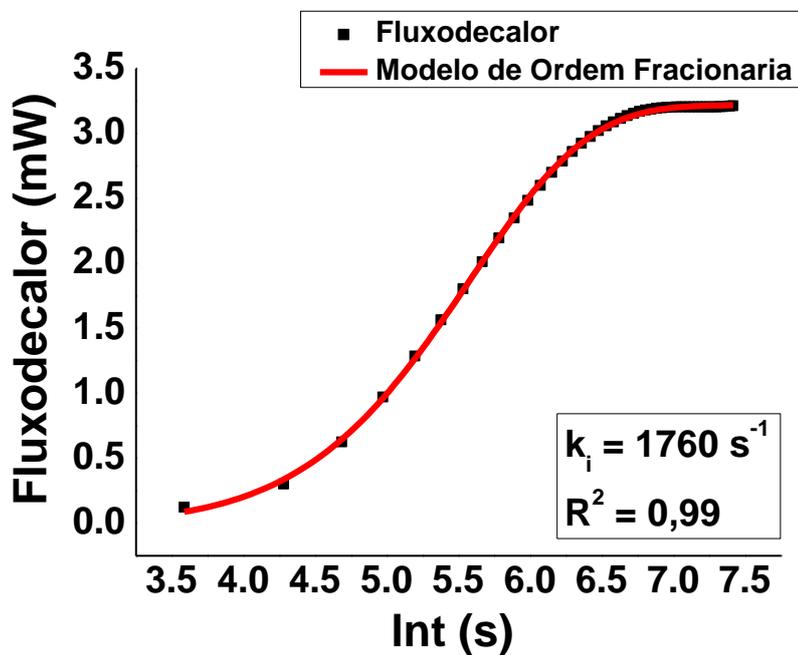


Figura 43. Confrontação entre a curva calorimétrica experimental (em preto) e teórica (em vermelho), a partir do modelo cinético de ordem fracionária, para a sorção de azul de metileno em escamas de peixe robalo. Concentração inicial do corante: $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

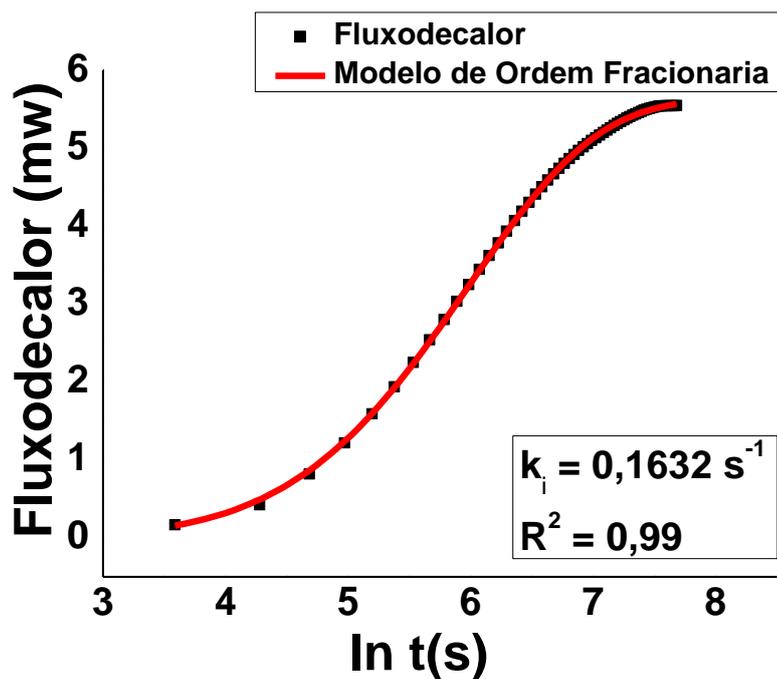


Figura 44. Confrontação entre a curva calorimétrica experimental (em preto) e teórica (em vermelho), a partir do modelo cinético de ordem fracionária, para a sorção de azul de metileno em escamas de peixe robalo. Concentração inicial do corante: $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

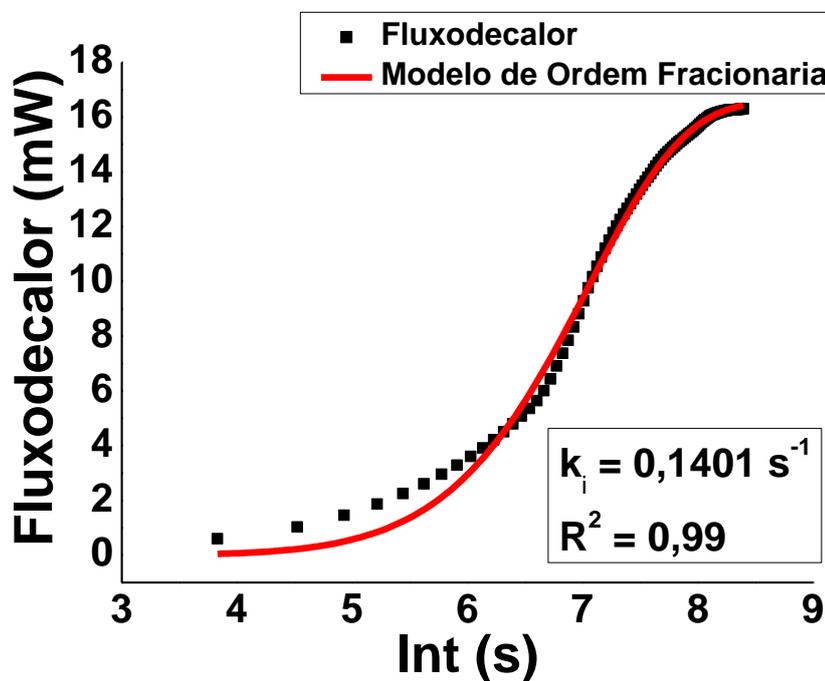


Figura 45. Confrontação entre a curva calorimétrica experimental (em preto) e teórica (em vermelho), a partir do modelo cinético de ordem fracionária, para a sorção de azul de metileno em escamas de peixe robalo. Concentração inicial do corante: $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

Nota-se que a aplicação do modelo de ordem fracionária foi bem sucedida para praticamente todos os casos. Resultados semelhantes foram encontrados para as mesmas concentrações em um segundo experimento (Figuras 46 a 49). Isso sugere esse modelo pode ser utilizado para cálculos cinéticos nas interfaces corante azul de metileno/escama de peixe, em experimentos calorímetros isotérmicos.

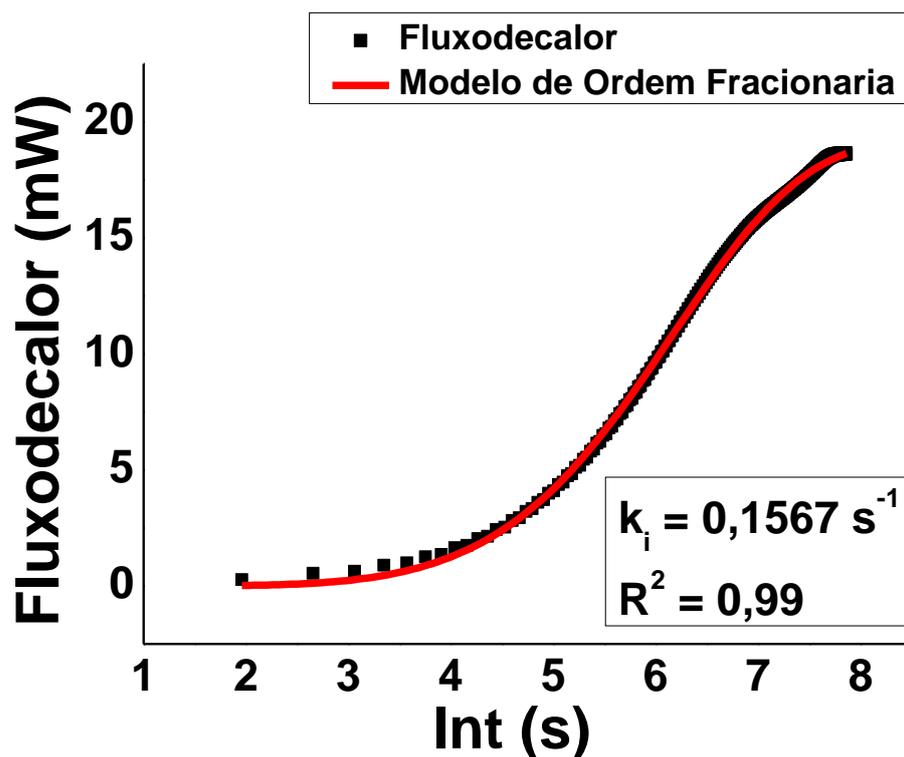


Figura 46. Confrontação entre a curva calorimétrica experimental e teórica, a partir do modelo cinético de ordem fracionária. Concentração inicial do corante: $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

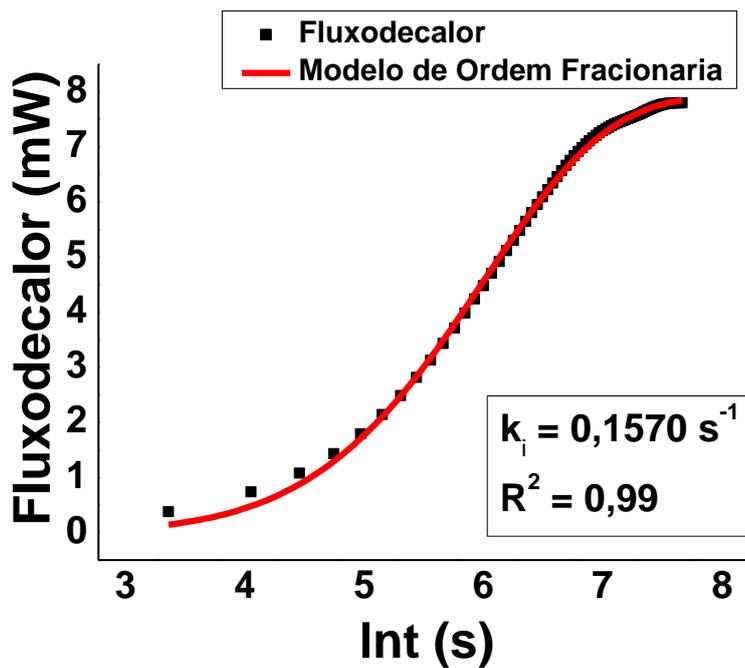


Figura 47. Confrontação entre a curva calorimétrica experimental e teórica, a partir do modelo cinético de ordem fracionária. Concentração inicial do corante: $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

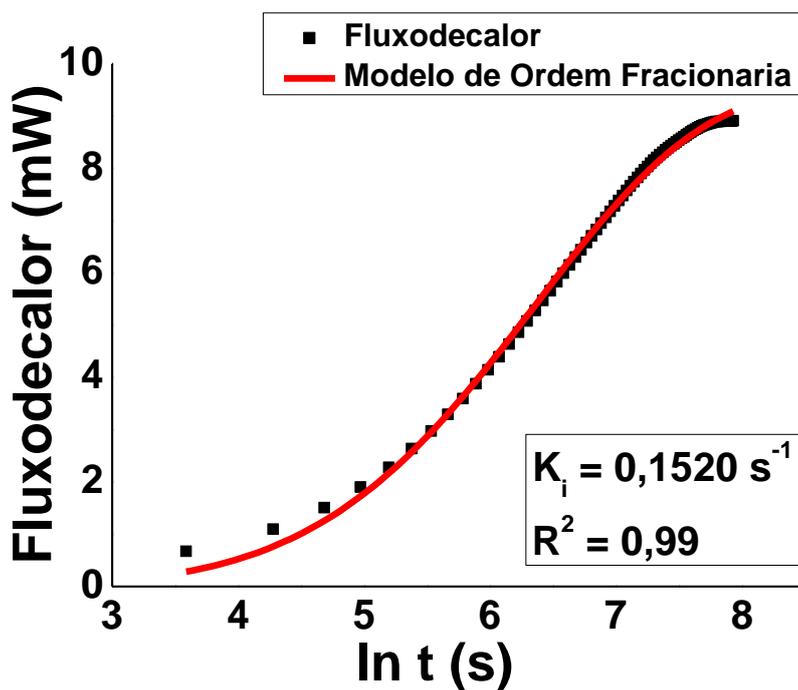


Figura 48. Confrontação entre a curva calorimétrica experimental e teórica, a partir do modelo cinético de ordem fracionária. Concentração inicial do corante: $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

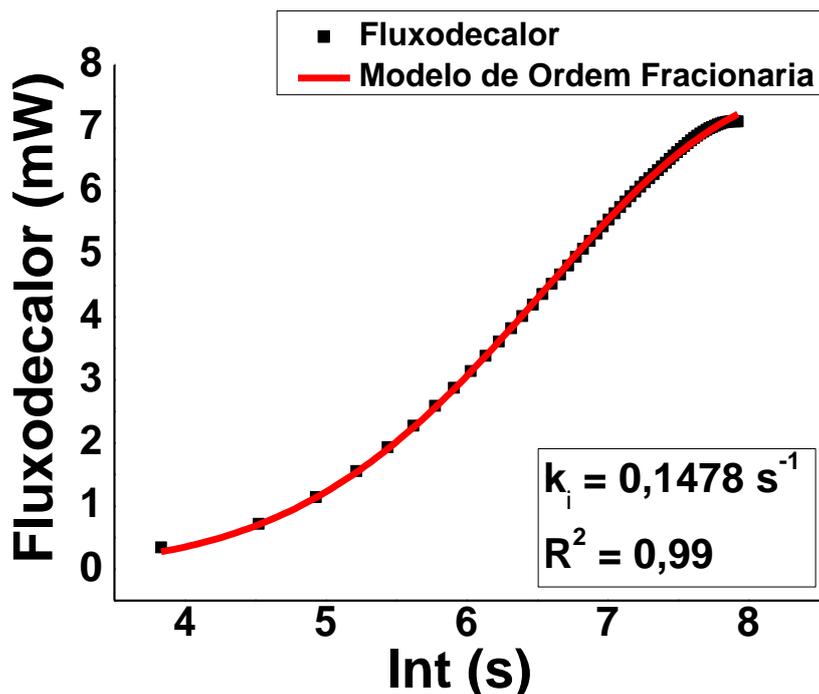


Figura 49. Confrontação entre a curva calorimétrica experimental e teórica, a partir do modelo cinético de ordem fracionária. Concentração inicial do corante: $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

Em princípio, os dados obtidos das constantes cinéticas (Tabela 10) do modelo de ordem fracionária foram utilizados para calcular as respectivas constantes de equilíbrio, segundo o modelo de Azizian, descrito anteriormente. Nota-se que os ajustes dos gráficos de k vs C_0 também não possuem comportamentos lineares (Figuras 50 a 51).

Tabela 10. Constante cinética dos dados microcalorimétricos obtidos por modelo de ordem fracionária.

C_0 (mol/L)	EXPERIMENTO 1	EXPERIMENTO 2
	k (s^{-1})	k (s^{-1})
$5,0 \cdot 10^{-3}$	0,1719	0,1567
$1,0 \cdot 10^{-3}$	0,1716	0,1670
$1,0 \cdot 10^{-4}$	0,1632	0,1520
$5,0 \cdot 10^{-5}$	0,1401	0,1478

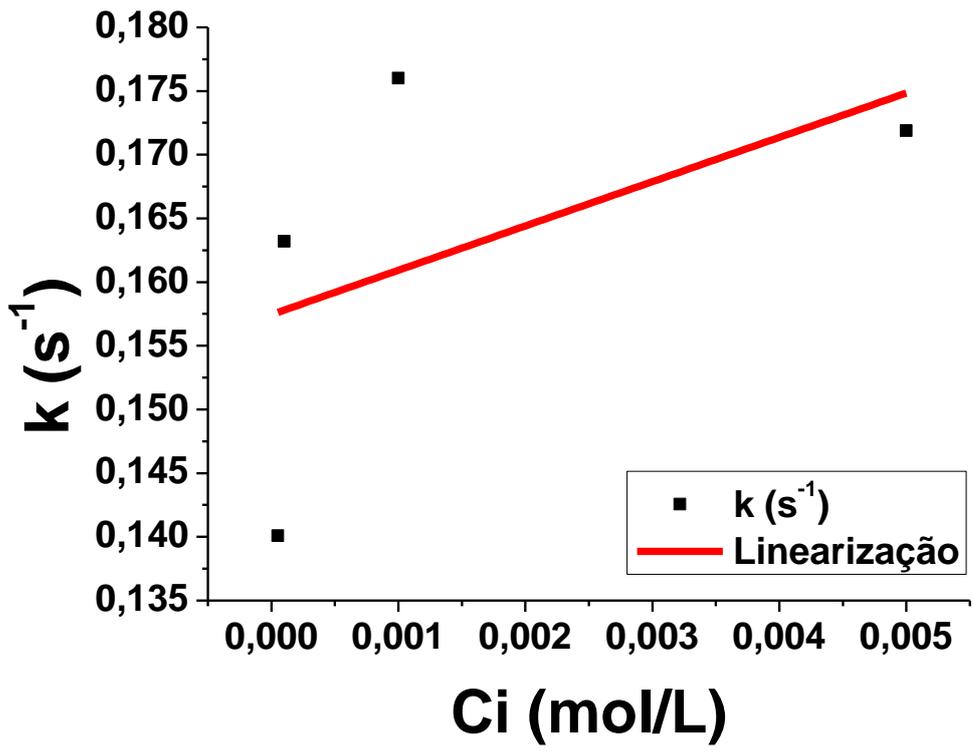


Figura 50. Gráfico da constante cinética k de de sorção do corante azul de metileno em escamas do peixe Robalo.

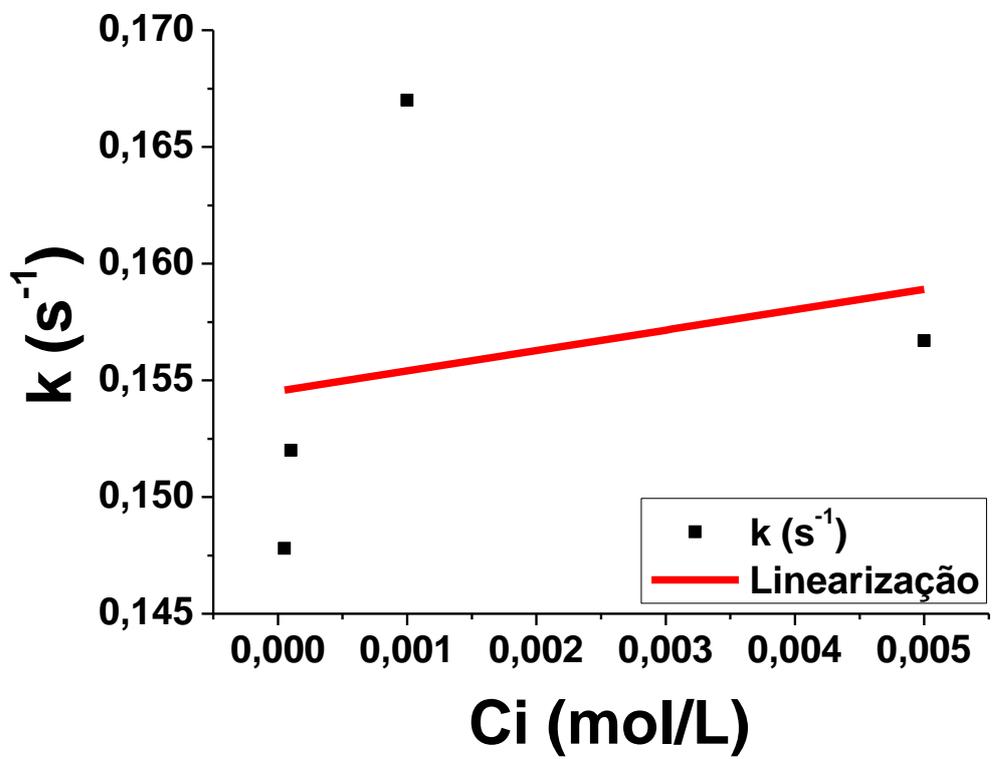


Figura 51. Gráfico da linearização da constante cinética k de de sorção do corante azul de metileno em escamas do peixe Robalo, duplicata.

Os resultados das constantes cinéticas de sorção e dessorção, bem como a constante de equilíbrio obtidas pela metodologia do Azizian podem ser vistas na Tabela 11.

Tabela 11. Valores das constantes cinéticas e de equilíbrio para a sorção do corante azul de metileno em escamas do peixe Robalo.

EXPERIMENTO	Parâmetros calculados		
	k_a	k_d	K_{eq}
	(L/mol.s)	(s ⁻¹)	(mol/L)
EXP 1	0,87	0,15	0,25
EXP 2	3,48	0,15	0,98

A mesma tentativa de análise cinética descrita anteriormente foi realizada, porém os resultados não foram satisfatórios. Assim, devido a essa complexidade encontrada, a melhor abordagem para os cálculos das constantes de equilíbrio a partir dos dados calorimétricos da adsorção de azul de metileno nas escamas de peixe ainda não foi encontrada. Os perfis das curvas dos gráficos das figuras 50 e 51 também sugerem que as constantes de equilíbrio variam com o aumento da concentração inicial do corante em solução. Os perfis das curvas do modelo de Azizian também sugerem que esse sistema de estudo de sorção sólido/solução também poderia ser avaliado em várias porções lineares. Porém, a quantidade de experimentos calorimétricos realizados inviabilizou essa tentativa de cálculo das constantes cinéticas obtidas pelo modelo de Azizian. Devido à grande quantidade de valores experimentais calorimétricos, o modelo de ordem fracionário talvez possa ser utilizado usando-se a metodologia linear de cálculos dos valores de n e k desse modelo, ou seja, seria utilizada a equação (09) para essa finalidade. No entanto, essa abordagem ainda encontra-se em desenvolvimento em nosso grupo de pesquisa.

4. CONCLUSÕES

Nesse trabalho, foram realizadas abordagens inovadoras sobre a análise de dados de sorção em interfaces sólido/solução. Utilizaram-se dados experimentais do grupo de Síntese e Otimização de Materiais, da Universidade Federal de Sergipe.

Realizou-se um estudo comparativo de cálculo de parâmetros de equilíbrio, a partir de dados de equilíbrio da sorção do corante Amarelo Remazol em sílica funcionalizada com grupos aminopropil. Observou-se que os melhores ajustes foram obtidos utilizando-se os modelos de Langmuir, Langmuir-Freundlich e Sips. Porém, notou-se que muitas abordagens tradicionais utilizadas para cálculos de constantes de equilíbrio são aparentemente inadequadas, obtendo-se valores numéricos extremamente baixos e inconsistentes com interações adsorvente/adsorbato de naturezas químicas intensas e estáveis. Um dos fatores que mais influenciou o aparecimento de resultados inconsistentes para as K_{eq} calculadas foi a utilização de unidades erradas para as quantidades sorvidas do adsorbato (que deve ser em mol/g), bem como sua concentração em solução (que deve ser em mol/L). A utilização desses valores incoerentes das K_{eq} produz valores errôneos dos parâmetros termodinâmicos (ΔG , ΔS e ΔH) dos sistemas de sorção em interfaces sólido-solução.

Uma abordagem inovadora foi utilizada para calcular constantes de equilíbrio utilizando o método descrito por Azizian, a partir de dados cinéticos de sorções em interfaces sólido/solução. A nova metodologia foi avaliada inicialmente, utilizando-se dados de sorção de corante azul de remazol no híbrido sílica/quitosana. Notou-se que o modelo de Azizian apresentou bons ajustes para esse sistema estudado e que os valores das K_{eq} desse sistema de estudo apresentaram valores numéricos elevados e que tendem a diminuir com aumento da temperatura. A análise dos resultados sugere fortemente que as K_{eq} de sistemas de sorção sólido/solução devem ser elevadas numericamente e que a metodologia de Azizian, bem como os modelos de equilíbrios clássicos, como os de Langmuir, Langmuir-Freundlich e Sips, são apropriados para cálculos coerentes das K_{eq} .

A metodologia de Azizian também foi testada utilizando-se dados de sorção de corantes remazol amarelo, azul e vermelho em micropérolas de quitosana reticuladas com epícloridrina. Os dados cinéticos foram bem ajustados inicialmente ao modelo cinético fracionário. Porém, nesse sistema de estudo, a metodologia de Azizian não apresentou ajustes adequados. A falta de ajuste observada pode ser devida ao fato de

que mais de um valor numérico para a K_{eq} pode ser obtido, em função do aumento da concentração inicial do adsorbato (corantes) em solução.

Uma nova metodologia de análise de dados de sorções sólido/solução também foi realizada, utilizando-se a técnica de microcalorimetria para estudar a sorção do corante azul de metileno em escamas do peixe Robalo. Os dados cinéticos calorimétricos foram muito bem ajustados ao modelo cinético fracionário. No entanto, o modelo de Azizian também apresentou falta de ajuste, mais uma vez devido ao provável fato das K_{eq} apresentarem valores numéricos distintos, em função da concentração inicial do corante em solução.

Observou-se que a avaliação de dados de sorção em interfaces sólido/solução deve ser realizada criteriosamente, sendo que a escolha de metodologias inapropriadas leva a resultados errôneos. Como o cálculo das K_{eq} é de vital importância, a propagação de seus valores numéricos incorretos tende a produzir resultados desastrosos, principalmente no que diz respeito aos cálculos de parâmetros termodinâmicos de sorções em interfaces sólido/solução, os quais dependem totalmente dos valores (corretos) das K_{eq} .

Acredita-se que a presente Dissertação tenha contribuído para implementar aspectos relevantes de fenômenos importantes de sorção em interfaces sólido/solução. A falta de uma quantidade maior de dados experimentais impediu que aplicação do modelo de Azizian pudesse ser realizada de forma mais abrangente. Assim, a obtenção e análise de outros sistemas de estudo, que apresentem metodologias experimentais apropriadas, com experimentos de sorção realizados em condições experimentais apropriadas, darão continuidade a esse trabalho.

5. REFERÊNCIAS

- [01] PAULINO, A. T. **Produção de adsorventes não-convencionais e aplicação na remediação de águas de efluentes industriais**. Maringá. 2008. Tese doutorado em Química. Universidade Estadual de Maringá.
- [02] ROUQUEROL, F., *et al.*; **Adsorption by powders and porous solids – Principles, Methodology and Applications**. Academic Press, London Boston. 1999.
- [03] NEUMANN, M.G. GESSNER, F., CIONE, A.P.P.P., SARTORI, R.A.E., CAVALHEIRO, C.C.S. Interações entre corantes e argilas em suspensão aquosa. **Química Nova**, v. 23 n.6, pp. 818-824, 2000.
- [04] FERNÁNDEZ, V.T. **Preparacion, Caracterización y Aplicaciones de Carbones Activados preparados a partir de lignina kraft** . Tesis. Departament d'Enginyeria Química, Universitat Rovira I Virgili. 2006.
- [05] Babel, S., Kurniawan, T A. Low-Cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. **Journal of Hazard Materials**, v. 97, pp. 219-243. 2003.
- [06] Costa, Adriana Elaine (2005). **Sorção e Purificação de corantes naturais com sílica amorfa**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina, 2005.
- [07] CRINI, G. *Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review*. **Bioresource Technology**, v. 97, pp. 1061 – 1085. 2006.
- [08] WANG, T.; DORNER-REISEL, A.; MÜLLER, E. *Thermogravimetric and thermokinetic of the dehydroxylation of a hydroxyapatite powder*. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 24, pp. 693 – 698. 2003.
- [09] DONG, Y; RUAN, Y; WANG, H; ZHAO, Y; BI, D; J. 5-ASA loaded chitosan-Ca-alginete microparticles: Preparation and physicochemical characterization. **Journal of Applied Polymers Science**, v. 93, pp. 1533-1558. 2004.

- [10] DEY, R. K; OLIVEIRA, F.J.V.E; AIROLDI, C; Mesoporous sílica functionalized with diethylenetriamine moieties for metal removal and thermodynamics of cation-basic center internations. **Journal of Colloids and Surfaces**, v. 324, pp. 41-46, 2008.
- [11] GONSALVES, Arlan de Assis et al. Diferentes estratégias para a reticulação de quitosana. **Química Nova**, v. 34, pp. 1215-1223. 2011.
- [12] AZIZIAN SAEID; Kinetic models of sorption: a theoretical analysis. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 276, pp. 47-52, 2004.
- [13] UDDIN, M. T. et al. *Adsorptive removal of methylene blue by tea waste*. **Journal of Hazardous Materials**, v. 164, pp. 53 – 60. 2009.
- [14] RHEINHEIMER, D. S.; ANGHINONI, I.; CONTE, E. *Sorção de fósforo em função do teor inicial e de sistemas de manejos de solo*. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 27, pp. 41 – 49. 2003.
- [15] Moreira, Danna R. (2010). **Desenvolvimento de adsorventes naturais para tratamento de efluentes de galvanoplastia**. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais) – Faculdade de Engenharia, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.
- [16] ANNADURAI, G.; YI LING, L.; LEE, J. *Adsorption of reactive dye from an aqueous solution by chitosan: isotherm, kinetic and thermodynamic analysis*. **Journal Hazardous Materials**, v. 152, pp. 337 – 346. 2008.
- [17] DABROWSKI, A. *Adsorption – from theory to practice*. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 93, pp. 135 – 224. 2001.
- [18] COSTA, Adriana Elaine (2005). **Sorção e Purificação de corantes naturais com sílica amorfa**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina, 2005.
- [19] WLADYSLAW RUDZINSKI; WOJCIECH PLAZINSKI. Theoretical description of kinetics of solute adsorption at heterogeneous solid/solution interfaces. On the

possibility of distinguishing between the diffusional and surface reaction kinetics models. **Applied Surface Science**, v. 253, pp. 5827-5840. 2007.

[20] MEHMET DOGAN, YASEMIN ÖZDEMİR, MHIR ALKAN. Adsorption kinetics and mechanism of cationic methyl violet and methylene blue dyes onto sepiolite. **Dyes and Pigments**, v. 75. pp. 701-713. 2007.

[21] EMRAH BULUT, MAHMUT ÖZACAR, I. AYHAN SENGİL. Equilibrium and kinetic data process desing for adsorption of Congo Red onto bentonite. **Journal of Hazardous Materials**, v. 154, pp. 613-622. 2008.

[22] XU ZHI-GAO, WU YAN-KE, ZHANG JIAN-DONG, ZHANG LI, WANG LI-JUN. Equilibrium and kinetic data of adsorption and separation for zirconium and hafnium onto MIBK extraction resin. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 20, pp. 1527-1533, 2010.

[23] GURUSAMY ANNADURAI, LAI YI LING, JIUNN-FWU LEE. Adsorption of reactive dye from an aqueous solution by chitosan: isotherm, kinetic and thermodynamic analysis. **Journal of Hazardous Materials**, v. 152, pp. 337-346. 2008.

[24] VENKATA SUBBAIAH MUNAGAPATI, YARRAMUTHI, SIVA KUMAR NADAVALA, SUBBA REDDY ALLA, KRISHNAIAH ABBURI. Biosorption of Cu(II) and Pb(II) by *Acacia leucocephala* bark powder: Kinetics, equilibrium and thermodynamics. **Chemical Engineering Journal**, v. 157, pp. 357-365, 2010.

[25] CARDOSO N. F., PINTO R. B., LIMA E. C., CALVETE T., AMAVISCA C. V., ROYER B., CUNHA M. L., FERNANDES T. H. M., PINTO I. S. Removal of remazol black B textile dye from aqueous solution by adsorption. **Desalination**, v. 269, pp. 92-103. 2011.

[26] AZIZIAN SAEID; Kinetic models of sorption: a theoretical analysis. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 276, pp. 47-52. 2004.

[27] EMNA ERRAIS, et al. Efficient anionic dye adsorption on natural untreated clay: Kinetic study and thermodynamic parameters. **Desalination**, v. 275, pp. 74-81. 2011.

- [28] M.E. RUSSO, F. DI NATALE, V. PRIGIONE, V. TIGINI, A. MARCOZOCHELLA, G. C. VARESE. Adsorption of acid dyes on fungal biomass: Equilibrium and kinetics characterization. **Chemical engineering Journal**, v. 162, pp. 537-545. 2010.
- [29] PETRONI, Sérgio Luís Graciano (2007). **Avaliação cinética e de equilíbrio do processo de sorção dos íons dos metais cádmio, cobre e níquel em turfa**. Tese (Doutorado em Ciências) – Área de Tecnologia Nuclear, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares autarquia associada à Universidade de São Paulo, São Paulo, 2004.
- [30] EMRAH BULUT, MAHMUT ÖZACAR, I. AYHAN SENGIL. Adsorption of malachite green onto bentonite: Equilibrium and kinetic studies and process design. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 115, pp. 234-246. 2008.
- [31] RU-LING TSENG, FENG-CHIN WU, RUEY-SHIN JUANG. Characteristics and applications of the Lagergren's first-order equation for adsorption kinetics. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 41, pp. 661-669. 2010.
- [32] AHMET SARI, DEMIRHAN ÇITAK, MUSTAFA TUZEN. Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies on adsorption of Sb(III) from aqueous solution using low-cost natural diatomite. **Chemical Engineering Journal**, v. 162, pp. 521-527. 2010.
- [33] RU-LING T.; FENG-CHIN W.; RUESY-SHIN J. Characteristics and applications of the Lagergren's first-order equation for adsorption kinetics. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 41, pp. 661-669. 2010.
- [34] TAVARES, Andrea M. Gois (2010). **Síntese e Caracterização de pastas de cimento aditivadas com resinas epóxi – análises cinéticas, termodinâmicas e calorimétricas**. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2010.
- [35] AHMAD, H. et al. Removal of Hg(II) from aqueous solution using a novel impregnated resin containing 1-(2-thiazolylazo)-2-naphthol (TAN). **Chemical Engineering Journal**, v. 168, pp. 1163-1173. 2011.

- [36] 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, pp. 271. 2004.
- [37] 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 Colloid Interface Science**, v. 263, pp. 542-547. 2003.
- [38] ALEXANDRO M. M. VARGAS; ANDRÉ L. CAZETTA; MARCOS H. KUMITA; TAÍS L. SILVA; VITOR C. ALMEIDA. Adsorption of methylene blue on activated carbon produced from flamboyant pods (*Delonix regia*): Study of adsorption isotherms and kinetic models. **Chemical Engineering Journal**, v. 168, pp. 722-730. 2011.
- [39] CESTARI. A. R; VIEIRA. E. F. S; MATOS. V. J. D. S; ANJOS. D. S. C. Determination of kinetics parameters of Cu(II) interaction with chemically modified thin chitosan membranes. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 285, pp. 288-295. 2005.
- [40] GUIBAL E. Interactions of metal ions with chitosan-based sorbents: a review. **Journal of Purification Technology**, v. 38, pp. 43-74. 2004.
- [41] ATKINS, PP. W; JULIO DE PAULA. **Físico – Química**. Vol.1. 7ª Ed. LTC.
- [42] PEARCE, C.I.; LLOYD, J. R.; GUTHRIE, J.T. *The removal of colour from textile wastewater using whole bacterial cells: a review*. **Dyes and Pigments**, v. 58, pp. 179 – 196, 2003.
- [43] LIMOUSIN, G. et al. *Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement*. **Applied Geochemistry**, v. 22, pp. 249 – 275, 2007.
- [44] FALONE, S. Z.; VIEIRA, E. M. Sorção/dessorção do explosivo tetril em turfa e em argissolo vermelho amarelo. **Química Nova**, v. 27, pp. 849 – 854, 2004.
- [45] Porpino, Karina Karla P (2009). **Biossorção de Ferro (III) por casca de caranguejo *Ucides Cordatus***. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2009.

[46] PRZEMYSŁAW PODKÓSCIELNY; KRZYSZTOF NIESZPOREK. Adsorption of phenols from aqueous solutions: Equilibria, calorimetry and kinetics of adsorption. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 354, pp. 282-291, 2011.

[47] RUSHDI I. YOUSEF; BASSAM EL-ESWED; ALA'A H. AL-MUHTASEB. Adsorption characteristics of natural zeolites as solid adsorbents for phenol removal from aqueous solutions: Kinetics, mechanism, and thermodynamics studies. **Chemical Engineering Journal**, v. 171, pp. 1143 – 1149, 2011.

[48] ROBERT J. UMPLEBY II; SARAH C. BAXTER; MIUEL BODE; JOHN K. BERCH JR.; RIPAL N. SHAH; KEN D. SHIMIZU. Application of the Freundlich adsorption isotherm in the characterization of molecularly imprinted polymer. **Analytica Chimica Acta**, v. 435, pp. 35-42, 2001.

[49] Oliveira, Cíntia dos Santos (2009). **Estudo cinético e termodinâmico da interação de corantes aniônicos com escamas do peixe Piau (*Leporinus elongatus*)**. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2009.

[50] RAHELE ROSTAMIAN; MOJGAN NAJAFI; AMIR ABBAS RAFATI. Synthesis and characterization of thiol-functionalized silica nano hollow sphere as a novel adsorbent for removal of poisonous heavy metal ions from water: Kinetics, isotherms and error analysis. **Chemical Engineering Journal**, 2011.

[51] K. Y. FOO; B. H. HAMEED. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 156, pp. 2-10, 2010.

[52] NIHAT AYAR; BINAY BILGIN; GÜLTEN ATUN. Kinetics and equilibrium studies of the herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid adsorption on bituminous shale. **Chemical Engineering Journal**, v. 138, pp. 239-248, 2008.

[53] T.S ANIRUDHAN; PP. G. RADHAKRISHNAN. Thermodynamics and kinetics of adsorption of Cu(II) from aqueous solution onto a new cation exchanger derived from tamarind fruit shell. **Journal Chemistry Thermodynamics**, v. 40, pp. 702-709, 2008.

- [54] ÖZER, D.; DURSUN, G.; ÖZER, A. *Methylene blue adsorption from aqueous solution by dehydrated peanut hull*. **Journal Hazardous Materials**, v. 14, pp. 171 – 179, 2007.
- [55] ARAÚJO, A. L. PP. *et al.* Estudo Termodinâmico da sorção de zinco em argila bentonita bofe calcinada. **Scientia Plena**, v. 5, pp. 1 – 6, 2009.
- [56] R. BACCAR, PP. BLÁNQUEZ, J. BOUZID, M. FEKI, M. SARRÀ. Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies on adsorption of commercial dye by activated carbon derived from olive-waste cakes. **Chemical Engineering Journal**, v. 165, pp. 457-646, 2010.
- [57] SHAMIK CHOWDHURY; PAPITA SAHA. Sea shell powder as a new adsorbent to remove Basic Green 4 (Malachite Green) from aqueous solutions: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. **Chemical Engineering Journal**, v. 164, pp. 168-177, 2010.
- [58] SLOBODAN K. MILONJIC. A consideration of the correct calculation of thermodynamic parameters of adsorption. **Journal of the Serbian Chemical Society**, v. 72, pp. 1363-1367, 2007.
- [59] JIANHONG XI; MENGCHANG HE; CHUNYE LIN. Adsorption of antimony(III) and antimony(V) on bentonite: Kinetics, thermodynamics and anion competition. **Microchemical Journal**, v. 97, pp. 85-91, 2011.
- [60] OLIVEIRA, I. M. **Sorção de Cr(VI) em escamas de peixes quimicamente modificadas - utilização de microcalorimetria de tempo real para modelagens cinéticas e termodinâmicas**. São Cristóvão. Dissertação mestrado em química. Universidade Federal Sergipe. 2010.
- [61] CESTARI, A. R; VIEIRA, E. F. S; VIEIRA. G. S; ALMEIDA, L. E. Aggregation and adsorption of reactive dyes in the presence of an anionic surfactant on mesoporous aminopropyl silica. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 309, n. 2, pp. 402-411, 2007.

[62] Moura, Karine Oliveira (2011). **Utilização de escamas do peixe corvina para sorção de Cr(VI) em meio aquoso – cinética e termodinâmica por calorimetria isotérmica contínua.** Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2011.

[63] OLIVEIRA, I. A. DE. **Síntese e caracterização do híbrido sílica/quitosana: estudo da interação com corante aniônico.** São Cristóvão. Dissertação (mestrado em química). Universidade Federal de Sergipe. 2009.

[64] MOTA, J. A. **Aspectos cinéticos das adsorções de corantes reativos e microesferas de quitosana.** Dissertação (mestrado em química). Universidade Federal de Sergipe. 2007.

[65] HAMEED, B.; AHMAD, A. *Batch adsorption of methylene from aqueous solution by garlic peel, an agriculture waste biomass.* **Journal Hazardous Materials**, v. 164, pp. 870-875, 2009.

[66] PAULA, M. **Biomateriais injetáveis de colágeno bovino para correções plásticas em geral.** 2007.

Disponível em: http://www.freedom.inf.br/artigos_tecnicos/21082007/biomateriais.asp

Acesso em: 04 jan 2012.