

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA
FILHO” FACULDADE DE ENGENHARIA DE ILHA SOLTEIRA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

**Adsorção dos Íons Cobre, Cobalto e Níquel na Superfície
Organofuncionalizada 3(2-Amino-1,3,4-Tiadiazol) Sílica Gel,
ATDSG**

ANDRÉA DE CASTRO BASTOS

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Ilha Solteira – SP
fevereiro/2012

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

"Adsorção dos Íons Cobre, Cobalto e Níquel na Superfície
Organofuncionalizada 3(2-Amino-1,3,4-Tiadiazol) Sílica Gel,
ATDSG "

ANDRÉA DE CASTRO BASTOS

Orientador: Prof. Dr. Newton Luiz Dias Filho
Co-orientador: Prof. Dra. Rosângela Da Silva Laurentiz

Dissertação apresentada à Faculdade de
Engenharia - UNESP – Campus de Ilha
Solteira, para obtenção do título de
Mestre em Química dos Materiais.
Área de atuação: Compósitos e Produtos
Naturais.

Ilha Solteira – SP
fevereiro/2012

FICHA CATALOGRÁFICA

Elaborada pela Seção Técnica de Aquisição e Tratamento da Informação
Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação da UNESP - Ilha Solteira.

- B327a Bastos, Andréa de Castro.
Adsorção dos íons cobre, cobalto e níquel na superfície organofuncionalizada
3(2-Amino-1,3,4-Tiadiazol) sílica gel, ATDSG / Andréa de Castro Bastos. -- Ilha
Solteira : [s.n.], 2012.
98f. : il.
- Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de
Ilha Solteira. Área de conhecimento: Química de Materiais, 2012
- Orientador: Newton Luiz Dias Filho
Co-orientadora: Rosângela da Silva Laurentiz
Inclui bibliografia
1. Adsorção. 2. Isotermas. 3. Cinética química. 4. Equilíbrio químico. 5. Equilíbrio de
adsorção.



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
CAMPUS DE ILHA SOLTEIRA
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ILHA SOLTEIRA

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO: Adsorção dos Ions Cobre, Cobalto e Níquel na Superfície Organofuncionalizada 3(2-Amino-1,3,4-Tiadiazol) Sílica Gel ATDSG

AUTORA: ANDRÉA DE CASTRO BASTOS

ORIENTADOR: Prof. Dr. NEWTON LUIZ DIAS FILHO

CO-ORIENTADORA: Profa. Dra. ROSANGELA DA SILVA DE LAURENTIZ

Aprovada como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em Ciência dos Materiais ,
Área: QUÍMICA DOS MATERIAIS, pela Comissão Examinadora:

Prof. Dr. NEWTON LUIZ DIAS FILHO

Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira

Profa. Dra. MARIA ANGELA DE MORAES CORDEIRO

Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira

Profa. Dra. CLÁUDIA ANDREA LIMA CARDOSO

Departamento de Química e Engenharia Ambiental / Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul

Data da realização: 26 de fevereiro de 2012.

Agradecimentos

Ao Professor Dr. Newton Luiz Dias Filho, pelo incentivo, amizade, confiança e pela orientação deste trabalho.

A Professora Dra. Rosângela da Silva de Laurentiz, pela amizade e apoio na elaboração deste trabalho.

Aos colegas do Laboratório de Nanocompósitos Niléia, Sérgio, Isaac e Eduardo pelo companheirismo e amizade.

Aos funcionários da Biblioteca João, Marta, Renata, Cristina e Raiane pela atenção.

Aos funcionários e Professores do Departamento de Física e Química que direta ou indiretamente contribuíram na realização deste trabalho.

Ao Professor Dr. Yoshitaka Gushikem pela obtenção das medidas de análise elementar e área superficial específica.

Ao meu amigo Joel, pela paciência, amizade e carinho na elaboração deste trabalho.

Ao meu querido Tio João Batista Aparecido pela amizade, confiança, respeito, paciência, simplicidade, consideração, dedicação e pela grande contribuição.

A CNPQ pela bolsa concedida.

Meus agradecimentos

RESUMO

Neste trabalho o 3(2-amino-1,3,4-tiadiazol) propil sílica gel, ATDSG, foi caracterizado por análise elementar de C, H, e N; área superficial; espectroscopia de absorção na região do infravermelho e RMN de ^{13}C e de ^{29}Si . O ATDSG foi utilizado na adsorção de espécies MX_2 ($\text{M} = \text{Cu}^{2+}$, Co^{2+} e Ni^{2+} e $\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^- e ClO_4^-), possibilitando a construção de isotermas de adsorção. O ATDSG apresentou maior adsorção dos sais cloreto de cobre, cloreto de cobalto e cloreto de níquel em meio cetônico do que em etanol e água. Este efeito pode ser atribuído ao fato de que o cátion e o ânion estão mais associados neste solvente. Também é devido a menor polaridade da acetona em relação aos outros dois solventes, reduzindo assim a competição entre o cátion e o solvente pelos sítios de adsorção da superfície, e, portanto facilitando o processo de adsorção. Foram aplicados os modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin e Dubinin-Radushkevich (D-R) para o ajuste, via o método de mínimos quadrados, dos dados experimentais de adsorção em equilíbrio. O modelo que obteve maior concordância com os resultados experimentais foi o de Langmuir. Foram testados modelos de cinética de adsorção para as espécies CuCl_2 e CoCl_2 , em meio etanólico, especificamente, os modelos de pseudo-primeira ordem; pseudo-segunda ordem e Elovich. O modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais para as espécies CuCl_2 e CoCl_2 foi o de Elovich e o pseudo-primeira ordem, respectivamente. Analisou-se também o transporte das espécies iônicas CuCl_2 e CoCl_2 através da superfície do ATDSG, em meio etanólico, pelo mecanismo de difusão, o qual pode ser do tipo difusão pelicular ou difusão intrapartícula. O resultado obtido sugere que a difusão destas espécies iônicas se adequou melhor para o modelo de difusão pelicular.

Palavras-chave: Adsorção. Isotermas. Cinética. Equilíbrio de adsorção.

ABSTRACT

In this study 3-(2-amino-1,3,4-thiadiazol)-propyl silica gel ATDSG was characterized through elemental analysis of C, H and N; surface area; absorption spectroscopy in the infrared region and NMR of ^{13}C and the ^{29}Si ATDSG was used in the adsorption of species MX_2 ($\text{M} = \text{Cu}^{2+}$, Ni^{2+} and Co^{2+} and $\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^- , and ClO_4^-), allowing the construction of adsorption isotherms. The ATDSG showed higher adsorption of salts copper chloride, cobalt chloride and nickel chloride in acetone medium than ethanol and water. This effect can be attributed to the fact that the metal ion and counter ion are more associated in this solvent. It is also due to lower polarity of acetone in regarding the other two solvents, thus reducing competition between the metal ion and the solvent by adsorption sites of the surface and therefore facilitating the adsorption process. We applied the models of Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin Radushkevich(DR) to fit, via the method of least squares, experimental data of adsorption at equilibrium. The model we obtained better agreement with experimental results was the Langmuir. We tested models of adsorption kinetics for the species CuCl_2 and CoCl_2 in ethanolic medium, specifically, the pseudo first-order model, pseudo second order and Elovich. The model that best fitted the experimental data for the species CuCl_2 and CoCl_2 was the Elovich and the pseudo first-order, respectively. Was also examined the transport of CuCl_2 and CoCl_2 ionic species across the surface of ATDSG in ethanolic medium by diffusion mechanism, which may be the type pellicular diffusion or intraparticle diffusion. The result obtained suggests that diffusion of these ionic species adapt themselves better to pellicular the diffusion model.

Keywords: Adsorption. Isotherms. Kinetics. Adsorption equilibrium.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Sistema de classificação das isotermas [15].....	21
Figura 2 - Estrutura do EDTA.....	27
Figura 3 - Esquema do esqueleto da sílica gel.	33
Figura 4 - Distribuição dos grupos silanóis na superfície da sílica gel: a) silanóis vicinais, b) silanóis isolado e c) silanóis geminais	33
Figura 5 - Formas de ancoramento dos organossilanos na superfície da sílica gel: a) monodentada, b) bidentada c) tridentada.	35
Figura 6 - Imobilização de um grupo organofuncional na superfície da sílica gel pelos caminhos: A) heterogêneo e B) homogêneo, em que representa o grupo reativo da molécula orgânica e L o substituinte nucleófilo [6].....	36
Figura 7 - Espectro no infravermelho do 3 (2-amino-1,3,4-tiadiazol) propil sílica gel (ATDSG).....	45
Figura 8 - Espectro de ^{13}C NMR no estado sólido do 3-cloropropil sílica gel.....	46
Figura 9 - Espectro de ^{29}Si NMR no estado sólido do 3-cloropropil sílica gel.	47
Figura 10 - Espectro de ^{13}C NMR no estado sólido do ATDSG.....	48
Figura 11 - Efeito do tempo de contato na adsorção do CuCl_2 sobre o ATDSG.	49
Figura 12 - Efeito do tempo de contato na adsorção do CoCl_2 sobre o ATDSG.	50
Figura 13 - Adsorção do CuCl_2 sobre o ATDSG considerando o modelo de cinética pseudo-primeira ordem.	52
Figura 14 - Adsorção do CuCl_2 sobre o ATDSG para o modelo de cinética pseudo-segunda ordem.....	52
Figura 15 - Adsorção do CuCl_2 sobre o ATDSG para o modelo Elovich.	53
Figura 16 - Adsorção do CoCl_2 sobre o ATDSG considerando o modelo de cinética pseudo-primeira ordem.	54
Figura 17 - Adsorção do CoCl_2 sobre o ATDSG para o modelo de cinética pseudo-segunda ordem.....	54
Figura 18 - Adsorção do CoCl_2 sobre o ATDSG para o modelo Elovich.	55
Figura 19 - Adsorção do CuCl_2 sobre o ATDSG para o modelo de difusão intrapartícula. ...	56
Figura 20 - Adsorção do CuCl_2 sobre o ATDSG para o modelo de difusão pelicular.....	57
Figura 21 - Adsorção do CoCl_2 sobre o ATDSG para o modelo de difusão intrapartícula	57
Figura 22 - Adsorção do CoCl_2 sobre o ATDSG para o modelo de difusão pelicular.	58
Figura 23 - Isotermas de adsorção sobre o ATDSG em meio etanólico, a 25 °C.	63

Figura 24 - Isotermas de adsorção sobre o ATDSG em meio cetônico, a 25 °C.	64
Figura 25 - Isotermas de adsorção sobre o ATDSG em meio aquoso, a 25 °C.	64
Figura 26 - Isotermas de adsorção sobre o ATDSG em meio etanólico, a 25 °C.	69
Figura 27 - Isotermas de adsorção sobre o ATDSG em meio cetônico, a 25 °C.	70
Figura 28 - Isotermas de adsorção sobre o ATDSG em meio aquoso, a 25 °C.	71
Figura 29 - Isoterma de adsorção sobre o ATDSG em meio etanólico, a 25°C.....	75
Figura 30 - Isoterma de adsorção sobre o ATDSG em meio cetônico, a 25°C.....	76
Figura 31 - Isoterma de adsorção sobre o ATDSG em meio aquoso, a 25 °C.	76

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Diferenças entre a adsorção física e química.	19
Tabela 2 - Propriedades do cobre.....	36
Tabela 3 - Propriedades do cobalto.....	37
Tabela 4 - Propriedades do níquel	37
Tabela 5 - Dados de área superficial específica para a sílica gel pura e sílica gel organomodificada.	43
Tabela 6 - Valores da densidade molecular média, (δ), e distância intermolecular, (l), para a sílica organomodificada.	44
Tabela 7 - Frequências das principais bandas observadas no infravermelho para o ATDSG.	45
Tabela 8 - Parâmetros cinéticos para adsorção do CuCl_2 sobre o ATDSG em meio etanólico.	53
Tabela 9 - Parâmetros cinéticos para adsorção do CoCl_2 sobre o ATDSG em meio etanólico.	55
Tabela 10 - Parâmetros de difusão-advecção para adsorção do CuCl_2 sobre o ATDSG em meio etanólico.....	58
Tabela 11 - Parâmetros de difusão-advecção para adsorção do CoCl_2 sobre o ATDSG em meio etanólico.....	58
Tabela 12 - Adsorção do CuCl_2 sobre o ATDSG em meio etanólico, a 25°C	60
Tabela 13 - Adsorção do CuCl_2 sobre o ATDSG em meio cetônico, a 25°C	60
Tabela 14 - Adsorção do CuCl_2 sobre o ATDSG em meio aquoso, a 25°C	61
Tabela 15 - Adsorção do CuBr_2 sobre o ATDSG em meio etanólico, a 25°C	61
Tabela 16 - Adsorção do CuBr_2 sobre o ATDSG em meio aquoso, a 25°C	61
Tabela 17 - Adsorção do $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ sobre o ATDSG em meio etanólico, a 25°C	62
Tabela 18 - Adsorção do $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ sobre o ATDSG em meio cetônico, a 25°C	62
Tabela 19 - Adsorção do $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ sobre o ATDSG em meio aquoso, a 25°C	63
Tabela 20 - Adsorção do CoCl_2 sobre o ATDSG em meio etanólico, a 25°C	67
Tabela 21 - Adsorção do CoCl_2 sobre o ATDSG em meio cetônico, a 25°C	67
Tabela 22 - Adsorção do CoCl_2 sobre o ATDSG em meio aquoso, a 25°C	67
Tabela 23 - Adsorção do CoBr_2 sobre o ATDSG em etanólico, a 25°C	68
Tabela 24 - Adsorção do CoBr_2 sobre o ATDSG em cetônico, a 25°C	68
Tabela 25 - Adsorção do CoBr_2 sobre o ATDSG em aquoso, a 25°C	68

Tabela 26 - Adsorção do $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$ sobre o ATDSG em etanólico, a 25°C	69
Tabela 27 - Adsorção do $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$ sobre o ATDSG em cetônico, a 25°C	69
Tabela 28 - Adsorção do $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$ sobre o ATDSG em aquoso, a 25°C	69
Tabela 29 - Adsorção do NiCl_2 sobre o ATDSG em etanólico, a 25°C	72
Tabela 30 - Adsorção do NiCl_2 sobre o ATDSG em cetônico, a 25°C	72
Tabela 31 - Adsorção do NiCl_2 sobre o ATDSG aquoso, a 25°C	73
Tabela 32 - Adsorção do NiBr_2 sobre o ATDSG em etanólico, a 25°C	73
Tabela 33 - Adsorção do NiBr_2 sobre o ATDSG em cetônico, a 25°C	73
Tabela 34 - Adsorção do NiBr_2 sobre o ATDSG em aquoso, a 25°C	74
Tabela 35 - Adsorção do $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$ sobre o ATDSG em etanólico a 25°C	74
Tabela 36 - Adsorção do $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$ sobre o ATDSG em cetônico, a 25°C	74
Tabela 37 - Adsorção do $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$ sobre o ATDSG em aquoso, a 25°C	75
Tabela 38 - Parâmetros obtidos usando o modelo de Langmuir para a adsorção em solução de complexos suportados no ATDSG.	78
Tabela 39 - Parâmetros obtidos usando o modelo de Freundlich para a adsorção em solução de complexos suportados no ATDSG.	79
Tabela 40 - Parâmetros obtidos usando o modelo de Temkin para a adsorção em solução de complexos suportados no ATDSG.	80
Tabela 41 - Parâmetros obtidos usando o modelo de Dubinin-Raduskevich para a adsorção em solução de complexos suportados no ATDSG.....	80
Tabela 42 - Parâmetros obtidos usando o modelo de Langmuir para a adsorção em solução de complexos suportados no ATDSG.	81
Tabela 43 - Parâmetros obtidos usando o modelo de Freundlich para a adsorção em solução de complexos suportados no ATDSG.....	82
Tabela 44 - Parâmetros obtidos usando o modelo de Temkin para a adsorção em solução de complexos suportados no ATDSG.	83
Tabela 45 - Parâmetros obtidos usando o modelo de Dubinin-Raduskevich para a adsorção em solução de complexos suportados no ATDSG.....	83
Tabela 46 - Parâmetros obtidos usando o modelo de Langmuir para a adsorção em solução de complexos suportados no ATDSG	84
Tabela 47 - Parâmetros obtidos usando o modelo de Freundlich para a adsorção em solução de complexos suportados no ATDSG.....	85

Tabela 48 - Parâmetros obtidos usando o modelo de Freundlich para a adsorção em solução de complexos suportados no ATDSG.....	86
Tabela 49 - Parâmetros obtidos usando o modelo de Dubinin-Raduskevich para a adsorção em solução de complexos suportados no ATDSG.....	86

LISTA DE ABREVIATURA E SIGLAS

ATDSG- 3(2-amino-1,3,4-tiadiazol)propil sílica gel
 ΔG^0 - Energia livre de Gibbs
 ΔH^0 - Entalpia
T - Temperatura
 ΔS^0 - Entropia
b - Constante de Langmuir
Ce - Concentração do soluto na solução quando se estabelece o equilíbrio da adsorção
 q_e - Número de mols do soluto adsorvido por unidade de massa do adsorvente
 q_m - Capacidade máxima de adsorção teórica
 R_L - Fator de separação
 $\ln k_f$ - Capacidade de adsorção do adsorvente (Modelo Freundlich)
n - Distribuição dos sítios ativos de adsorção (Modelo Freundlich)
A - Constante de equilíbrio de fixação;
B - Constante de Temkin relacionada ao calor de adsorção
R - Constante dos gases
 Σ - Potencial de Polanyi
 α - Taxa inicial de adsorção
 β - Parâmetro associado à extensão de cobertura da superfície e a energia de ativação para a quimissorção
 q_t - Quantidade de mols do soluto adsorvido num tempo t
 Δt - Tempo de contato do íon metálico sobre o ATDSG
 k_1 - Taxa de equilíbrio para o processo de adsorção
 k_2 - Taxa de equilíbrio para o processo de adsorção
 k_d - Parâmetro representativo da taxa de difusão-advecção
F - Parâmetro associado ao equilíbrio mínimo atingido num intervalo de tempo
 k_f - Taxa de difusão-advecção
EDTA - Ácido etilenodiaminotetracético
ATD - 2-amino-1,3,4-tiadiazol
SGP - Sílica gel pura
 q_0 - Quantidade de grupos orgânicos nitrogenados imobilizados na superfície da sílica gel organomodificada
CPSG - 3-cloropropil sílica gel
RMN - Ressonância magnética nuclear
 R^2 - Coeficiente de determinação
 q_a - Número inicial de mols de íon metálico na solução
 q_s - Número de mols de íons metálicos retirados da solução inicial
w - Massa do adsorvente.
 $q_{e,max}$ - Capacidade máxima de adsorção
 ϕ - Fração ocupada pelo íon metálico na superfície
 ϕ_{max} - Valor máximo da fração de cobertura

SUMARIO

Capítulo 1 - Introdução	16
1.1 APRESENTAÇÃO E OBJETIVOS	16
Capítulo 2 – Revisão Bibliográfica.....	18
2.1 ADSORÇÃO	18
2.2 CINÉTICA DE ADSORÇÃO E MECANISMOS DE DIFUSÃO	19
2.3 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO E EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO	20
2.4 ADSORÇÃO EM SOLUÇÃO.....	20
2.5 MODELOS DE ISOTERMA DE ADSORÇÃO PARA O SISTEMA SÓLIDO/SOLUÇÃO	21
2.6.1 Modelos Teóricos para Adsorção.....	21
2.6.1.1 Modelo de Langmuir	21
2.6.1.2 Modelo de Freundlich	23
2.6.1.3 Modelo de Temkin	24
2.6.1.4 Modelo de Dubinin-Raduskevich (D-R)	24
2.7 MODELOS APLICADOS A CINÉTICA DE ADSORÇÃO E DIFUSÃO	25
2.7.3 Modelo Cinético Pseudo-Segunda Ordem	26
2.7.4 Modelo de Difusão Intrapartícula	26
2.7.5 Modelo de Difusão Pelicular	26
2.8 ANÁLISE VOLUMÉTRICA	26
2.8.1 Titulação complexométrica com EDTA.....	26
2.8.2 Indicadores metalocrômicos.	27
2.10 Consideração e Características Gerais sobre a Sílica Gel e Modificação de sua Superfície	32
2.10.1 Sílica Gel	32
2.10.2 Modificação da Superfície da Sílica Gel	34
2.11 METAIS	36
2.11.1 Cobre	36

2.11.2 Cobalto.....	37
2.11.3-Níquel.....	37
Capítulo 3 - Parte Experimental	39
3.1 SOLVENTES E REAGENTES EMPREGADOS.....	39
3.2. SÍNTESE DO 3(2-AMINO-1,3,4-TIADIAZOL)-PROPIL-SILICA GEL ATDSG.....	39
3.3 ADSORÇÃO DE COBRE, COBALTO E NÍQUEL NA SUPERFÍCIE DO ATDSG EM MEIO AQUOSO E NÃO-AQUOSO.....	40
3.4 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS FUNCIONALIZADOS.....	41
3.4.1 Determinação do grau de funcionalização.....	41
3.4.2 Determinação de área superficial (S_{BET})	41
3.4.3 Espectroscopia de infravermelho	41
3.4.4 Ressonância Magnética Nuclear de Estado Sólido	42
Capítulo 4 - Resultados e Discussão	43
4.1. MATERIAL DERIVADO DA ORGANOMODIFICAÇÃO DA SÍLICA GEL	43
4.2 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL ORGANOFUNCIONALIZADO.....	43
4.2.1 Determinação do grau de funcionalização.....	43
4.2.2 Determinação de área superficial (S_{BET})	43
4.2.3 Espectros no infravermelho: 3(2-amino-1,3,4-tiadiazol)propil sílica gel, ATDSG.....	44
4.2.4 Ressonância Magnética Nuclear de Estado Sólido	46
4.2.4.1 RMN do 3-cloropropil sílica gel (CPSG)	46
4.2.4.2 RMN do 3(2-amino-1,3,4-tiadiazol) sílica gel (ATDSG)	47
4.3. CINÉTICA DE ADSORÇÃO	48
4.4 UTILIZAÇÃO DOS DADOS EXPERIMENTAIS OBTIDOS DA CINÉTICA DE ADSORÇÃO NOS MODELOS MATEMÁTICOS.....	50
4.4.2 Mecanismos de Difusão-Advecção.....	55
4.5 Adsorção de Íons Metálicos em Batelada	59
4.5.1 Adsorção dos Íons Cobre.....	60
4.5.2 Adsorção dos Íons Cobalto.....	66

4.5.3-Adsorção dos Íons Níquel	72
4.6 APLICAÇÃO DOS DADOS EXPERIMENTAIS NO MÉTODO DE LANGMUIR E SEUS DERIVADOS.....	77
4.6.1 ÍONS COBRE	77
4.6.1.1 <i>Modelo de Langmuir</i>	78
4.6.1.2 <i>Modelo de Freundlich</i>	79
4.6.1.3 <i>Modelo Temkin</i>	80
4.6.1.4 <i>Modelo Dubinin-Radushkevich</i>	80
4.6.2 ÍONS COBALTO.....	81
4.6.2.1 <i>Modelo de Langmuir</i>	81
4.6.2.2 <i>Modelo de Freundlich</i>	82
4.6.2.3 <i>Modelo Temkin</i>	83
4.6.2.4 <i>Modelo Dubinin-Radushkevich</i>	83
4.6.3 ÍONS NÍQUEL	84
4.6.3.1 <i>Modelo de Langmuir</i>	84
4.6.3.3 <i>MODELO DE TEMKIM</i>	86
4.6.3.4 <i>Modelo Dubinin-Raduskevich</i>	86
Capítulo 5 Conclusão	88
Referências Bibliográficas	89
Apêndices	93

Capítulo 1 - Introdução

1.1 APRESENTAÇÃO E OBJETIVOS

Organomodificação é processo de modificação de superfícies de adsorventes porosos através de ligações químicas com grupos organofuncionais, ou seja, entre o suporte e um agente modificador [1-3]. Alguns adsorventes clássicos são: sílica gel, alumina, argila, entre outros.[3]

A sílica gel é o adsorvente inorgânico mais utilizado, como suporte, no processo de organomodificação de superfícies, em virtude de suas características químicas favoráveis, determinadas pelos grupos silanóis presentes em sua superfície[4-6]. A modificação da superfície da sílica gel permite várias aplicações, tais como adsorção, cromatografia e catálise [1]. A caracterização do grupo 2-amino-1,3,4-tiadiazol ancorado na superfície da sílica gel foi realizada através das seguintes técnicas: espectroscopia de infravermelho, ressonância magnética nuclear e determinação de área superficial.

Adsorção é um processo de enriquecimento de um ou mais componentes numa camada interfacial [5]. Neste trabalho a sílica organomodificada, denominada *ATDSG-3(2-amino-1,3,4-tiadiazol)propil sílica gel* foi utilizada na remoção dos íons metálicos de cobre, cobalto e níquel em soluções aquosa e não aquosa.

O processo de adsorção permite a formação de complexos de metais de transição estáveis com a superfície organomodificada. O processo de adsorção é natural, espontâneo e de baixo custo. E pode ser utilizado na remoção de metais em ambientes por eles contaminados [6-9].

Neste trabalho foram elaboradas soluções contendo os seguintes sais: cloreto de cobre, brometo de cobre, perclorato de cobre, cloreto de cobalto, brometo de cobalto, perclorato de cobalto e cloreto de níquel, brometo de níquel, perclorato de níquel; todos em meio aquoso e não aquoso. Para descrever quantitativamente o processo de adsorção construiu-se as respectivas isotermas de adsorção [3]. A partir dos resultados das isotermas de adsorção realizou-se o estudo das interações entre soluto-solvente, soluto-adsorvente e solvente-adsorvente.

Os resultados experimentais obtidos foram modelados matematicamente e estatisticamente para se verificar qual dos modelos conhecidos na literatura melhor se

adequavam [7,8]. O modelo teórico que melhor se ajustou aos dados experimentais deste trabalho foi o de Langmuir.

Também realizou-se para os dados experimentais os estudos de cinética e difusão.

Este trabalho tem os seguintes objetivos:

- ✓ Caracterizar a sílica gel organofuncionalizada com o grupo 2-amino-1,3,4-tiadiazol propil sílica gel através das técnicas de ressonância magnética nuclear, espectroscopia de infravermelho, determinação do grau de funcionalização e área superficial específica (S_{BET}).
- ✓ Determinar a cinética de adsorção para o $CuCl_2/ATDSG$; $CoCl_2/ATDSG$ em meio etanólico.
- ✓ Verificar qual dentre os modelos Elovich; cinética de pseudo-primeira ordem; cinética de pseudo-segunda ordem, difusão intrapartícula e difusão pelicular; melhor se ajusta aos dados experimentais da cinética de adsorção.
- ✓ Determinar a capacidade de adsorção em solução aquosa e não-aquosa dos íons metálicos cobre, cobalto e níquel variando-se seus contra-íons. Avaliar a influência dos solventes e dos contra-íons no processo de adsorção.
- ✓ Verificar qual dentre os modelos de Langmuir; Freundlich; Temkin e Dubinin-Raduskevich melhor se ajusta aos dados experimentais obtidos das isotermas de adsorção.

Capítulo 2 – Revisão Bibliográfica

2.1 ADSORÇÃO

A adsorção é um fenômeno espontâneo e exotérmico ocorrendo com a diminuição da energia livre superficial (ΔG^0), a diminuição da desordem do sistema (adsorvente + adsorvato), isto é, as moléculas adsorvidas perdem graus de liberdade e, portanto há uma diminuição de entropia, (ΔS^0), conforme mostra a equação abaixo:[1]

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (1)$$

A adsorção pode ser definida como a acumulação de uma substância numa interface (sólido-gás, sólido-líquido, líquido-gás, líquido-líquido) com formação de gradiente de concentração nas vizinhanças desta superfície [2,3].

A adsorção pode ocorrer numa única camada de moléculas, denominada adsorção unimolecular ou monomolecular, ou também pode ocorrer em diversas camadas, denominada adsorção multimolecular. Na adsorção em monocamada todas as moléculas estão em contato com a superfície do adsorvente, enquanto na adsorção multimolecular nem todas as moléculas adsorvidas estão em contato direto com a camada superficial do adsorvente [1,3].

O processo de adsorção é afetado por parâmetros e propriedades termodinâmicas, tais como: temperatura e pH do sistema, concentração do adsorvato, período de contato entre o adsorvente e o adsorvato, e a velocidade de agitação do sistema. A adsorção também é afetada pela natureza do adsorvente, ou seja, pelos compostos químicos utilizados em sua síntese, pelos grupos funcionais que compõem sua estrutura, pela sua área superficial e porosidade. Adicionalmente, o processo de adsorção depende da natureza do adsorvato, isto é, de sua massa molecular, de seus grupos funcionais e respectivas polaridades [1,2,3,4].

Dependendo da força das ligações que ocorrem entre as moléculas que estão sendo adsorvidas e o adsorvente (substrato), pode-se diferenciar dois principais tipos de adsorção: fisissorção e quimissorção [1,3,5,6].

Na fisissorção as interações são do tipo Van der Waals e ligação de hidrogênio, não havendo formação nem rompimento de ligações químicas. A energia de ligação apresenta um valor entálpico médio de $20 \left(\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right)$. Já para a quimissorção as interações entre o adsorvato e o substrato são de natureza iônica e/ou covalente, ou seja, ocorrendo transferência de elétrons através das interações entre o adsorvente e substrato. Neste caso, o substrato-adsorvato pode

ser visto como uma única entidade química [6]. O valor da entalpia varia de 250 a 500 ($\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$) [1,2,3,6,7,8].

A Tabela 1 ilustra as características gerais que diferenciam a adsorção física e química.

Tabela 1 - Diferenças entre a adsorção física e química.

Parâmetro considerado	Adsorção física	Adsorção química
Tipos de forças	Van der Waals	Forças comparáveis às ligações químicas
Especificidade	Não específica	Altamente específica
Número de camadas	Multicamadas	Monocamada
Dissociação	Nenhuma dissociação	Pode ocorrer dissociação
Reatividade química	Rápida, não ativada, reversível	Ativada: pode ser lenta e irreversível
Entalpia média	20kJ/mol	250 a 500kJ/mol
Temperatura	Significantes a temperaturas relativamente baixas	Possível numa ampla faixa de temperatura.

Fonte: Ruthven e Rouquerol [3,7].

2.2 CINÉTICA DE ADSORÇÃO E MECANISMOS DE DIFUSÃO

Adsorção é o processo de enriquecimento de um ou mais componentes numa camada interfacial, podendo ocorrer tanto a fisissorção como quimissorção [8,9,10].

A cinética de adsorção refere-se ao tempo de adsorção de íons metálicos em superfícies sólidas. É fator importante a ser considerado nos processos de adsorção, uma vez que a mesma determina o tempo de equilíbrio necessário para que a superfície sólida atinja a capacidade máxima de íons metálicos adsorvidos [7,8,11,12].

A cinética de adsorção é processo relevante porque a difusão das partículas adsorvidas em superfícies sólidas é um fenômeno importante em: catálise, metalurgia, microeletrônica, ciência dos materiais e outras aplicações tecnológicas [10].

A difusão de massa descreve a propagação de partículas em movimento aleatório e espontâneo das regiões de maior concentração para regiões de menor concentração. O conceito de difusão está ligado à transferência de massa causada por gradiente de

concentração, mas ainda pode ocorrer difusão quando não há gradiente de concentração, mas não haverá fluxo líquido de massa [13].

A difusão molecular é relevante apenas em pequenas escalas de comprimento. Em maiores escalas de comprimento, o transporte em líquidos e gases é normalmente devido a outro fenômeno de transporte a advecção [13].

Advecção é um mecanismo de transporte de uma substância por um fluido, devido ao movimento, macroscópico, do fluido em uma direção particular [13].

Advecção requer movimento relativo no fluido e por isso não pode acontecer em sólidos e, não inclui transporte de substâncias por difusão simples [13].

O transporte de massa da solução para a superfície adsorvente ocorre em diversas etapas: difusão das moléculas do seio da fase fluida para a região interfacial (difusão externa); difusão das moléculas no interior dos poros (difusão interna); difusão das moléculas na superfície (difusão superficial) e o processo elementar de adsorção-dessorção [10,14].

2.3 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO E EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO

As isotermas de adsorção são a forma mais conveniente para se especificar o equilíbrio da adsorção e seu tratamento teórico. São utilizadas para descrever quantitativamente a adsorção de solutos por materiais sólidos à temperatura constante. Uma isoterma de adsorção descreve a quantidade de uma substância adsorvida por unidade de massa do adsorvente em função da concentração do adsorvato na solução [3,8].

O equilíbrio de adsorção é atingido quando a quantidade de moléculas adsorvidas e dessorvidas do soluto no adsorvente torna-se constante. Após o sistema atingir o equilíbrio as concentrações do soluto na fase líquida e na fase sólida tornam-se constantes [1,7,8,10].

2.4 ADSORÇÃO EM SOLUÇÃO

A adsorção em solução é um processo mais complexo que a adsorção gás-sólido, devido à presença de um terceiro componente, o solvente. Este processo implica em interações adicionais envolvidas no sistema, como interações entre soluto-solvente, soluto-adsorvente e solvente-adsorvente. Desta forma, a adsorção em solução representa um processo de competição entre o soluto e o solvente pelos sítios de adsorção do material sólido [7,8,15].

2.5 MODELOS DE ISOTERMA DE ADSORÇÃO PARA O SISTEMA SÓLIDO/SOLUÇÃO

As isotermas de adsorção na interfase sólido-líquido foram divididas em quatro classes (S , L , H e C) conforme a forma das curvas. A Figura 1 ilustra as isotermas de adsorção descritas por Giles.

Figura 1 - Sistema de classificação das isotermas [15].



Fonte: Giles [15].

A seguir descreve-se o comportamento das curvas ilustradas na Figura 1 [15]:

- As isotermas do tipo S apresentam curvatura inicial convexa em relação ao eixo de concentração, seguido por um ponto de inflexão. Neste caso, as interações adsorvente-adsorvato são mais fracas que as interações adsorvato-adsorvato e adsorvato-solvente.
- As isotermas do tipo L apresentam curvatura inicial côncava relativamente ao eixo da concentração, devido à diminuição de sítios ativos disponíveis para adsorção. São as mais comuns e representam adsorção em monocamadas.
- Na isoterma do tipo H (alta afinidade) inicialmente a quantidade adsorvida é elevada e logo em seguida o equilíbrio é atingido.
- As isotermas do tipo C têm início linear indicando partição constante do soluto entre solução e adsorvente. Este comportamento ocorre em geral para adsorventes microporosos.

2.6.1 Modelos Teóricos para Adsorção

2.6.1.1 Modelo de Langmuir

A primeira dedução da isoterma de Langmuir foi através do modelo cinético. A teoria de Langmuir assume que as forças que atuam na adsorção são similares em natureza àquelas que envolvem combinações químicas. E, implicitamente, considerou que as moléculas são adsorvidas e aderem-se à superfície do adsorvente em sítios definidos para cada molécula. Cada sítio pode acomodar uma entidade adsorvida. Todos os sítios da superfície possuem a mesma energia e não dependem da presença ou ausência de outras entidades adsorvidas nos sítios vizinhos, ou seja, a interação entre as moléculas adsorvidas é desprezível [1,3,7,8].

Pode-se deduzir a equação de Langmuir também considerando que a adsorção seja equivalente a uma reação química de caráter superficial [1]. Através da reação de uma molécula de um determinado gás com o centro ativo S na superfície do adsorvente forma-se um composto superficial AS , ou seja, representado pela combinação de A e S .

Logo, o processo de adsorção do gás A sobre uma superfície pode ser representado pela equação:



Na qual:

S - centro ativo do adsorvente;

AS é a molécula adsorvida.

A constante de equilíbrio de Langmuir pode ser escrita como:

$$b = \frac{X_{AS}}{X_S P} \quad (3)$$

em que:

X_{AS} - fração molar das posições na superfície que estão ocupadas;

X_S - fração molar das posições livres;

P - pressão do gás.

Normalmente, utiliza-se θ em vez de X_{AS} sendo que θ representa a de fração da superfície que está coberta. Assim, $(1 - \theta)$ representa a fração da superfície que não está coberta. Pode-se então escrever:

$$b = \frac{\theta}{(1-\theta)P} \quad (4)$$

Para o caso de adsorção em solução a isoterma continua válida, devendo-se somente substituir a pressão do gás, P , pela concentração do soluto na solução C_e .

Tomando a seguinte forma:

$$b = \frac{\theta}{(1-\theta)C_e} \quad (5)$$

na qual $\theta = \frac{q_e}{q_m}$ em que $q_e (\frac{mmol}{g})$ é o número de mols do soluto adsorvido por unidade de massa do adsorvente e $q_m (\frac{mmol}{g})$ é a quantidade máxima de adsorvato na monocamada do adsorvente. Substituindo-se esses parâmetros na equação (5), obtém-se a equação de Langmuir:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{q_m b} \quad (6)$$

Considerando-se que:

$C_e (\frac{mmol}{L})$ a concentração do soluto na solução quando se estabelece o equilíbrio da adsorção; $q_e (\frac{mmol}{g})$ é o número de mols do soluto adsorvido por unidade de massa do adsorvente; q_m é a capacidade máxima de adsorção teórica; b é a constante de Langmuir [1,7,11,14,16].

A curva da isoterma de Langmuir é uma maneira de identificar o processo de adsorção. Os parâmetros podem ser expressos em termos de um fator de separação adimensional, R_L , conforme a equação a seguir

$$R_L = \frac{1}{1 + b C_0} \quad (7)$$

na qual b é a constante de Langmuir, $C_0 (\frac{mmol}{L})$ o valor máximo da concentração.

Os valores de R_L indicam a natureza da isoterma. Se $R_L > 1$ a adsorção é desfavorável; se $R_L = 1$ a adsorção é linear; se $0 < R_L < 1$ a adsorção é favorável e se $R_L = 0$ a adsorção é irreversível [17].

2.6.1.2 Modelo de Freundlich

Outro exemplo de modelo empregado é o de Freundlich, equação 8. Esta equação conceitualmente adequa-se a modelar a adsorção em superfície energeticamente heterogênea. Esse modelo é apropriado para adsorção em monocamadas e multicamadas. Porém, apresenta baixa aderência aos dados experimentais quando a concentração ou pressão do adsorvato é muito alta.

A capacidade de adsorção q_e é expressa pela equação

$$\ln q_e = \ln k_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (8)$$

Na qual $q_e \left(\frac{\text{mmol}}{\text{g}} \right)$ é o número de mols do soluto adsorvido por unidade de massa do adsorvente; $C_e \left(\frac{\text{mmol}}{\text{L}} \right)$ é a concentração do soluto na solução quando se estabelece o equilíbrio da adsorção; $k_f \left(\frac{\text{mmol}}{\text{g}} \right)$ e n são os parâmetros empíricos que dependem de vários fatores experimentais e se relacionam, simultaneamente, com a capacidade de adsorção do adsorvente e refere-se à distribuição dos sítios ativos [1,11,16].

O parâmetro n é adimensional e quando está na faixa $1 < n < 10$ define-se que o processo de adsorção é favorável [1,3,8].

2.6.1.3 Modelo de Temkin

Temkin considerou os efeitos das interações indiretas entre adsorvato-adsorvato e sugeriu que, devido a essas interações, o calor de adsorção de todas as moléculas na camada diminuiria linearmente com cobertura da superfície do material adsorvente. A isoterma de Temkin tem sido aplicada da seguinte forma [11,18].

$$q_e = B \ln A + B \ln C_e \quad (9)$$

Na qual $A \left(\frac{\text{L}}{\text{g}} \right)$ é uma constante de equilíbrio de fixação; $B = \frac{R \times T}{b}$, sendo $b \left(\frac{\text{J}}{\text{mol}} \right)$ a constante de Temkin relacionada ao calor de adsorção; $R \left(\frac{\text{J}}{\text{mol} \times \text{K}} \right)$ é a constante dos gases e T é a temperatura absoluta (K).

2.6.1.4 Modelo de Dubinin-Raduskevich (D-R)

O modelo é baseado na teoria do potencial de Polanyi e suas hipóteses não assumem superfície homogênea ou potencial de adsorção constante [19,20,21].

A equação característica do modelo é

$$\ln q_e = \ln q_m - B_1 \Sigma^2 \quad (10)$$

Sendo $B_1 \left(\frac{\text{mol}^2}{\text{kJ}^2} \right)$ a constante de energia livre por mol de adsorvato e Σ representa o potencial de Polanyi [37], expresso como segue

$$\Sigma = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (11)$$

Em que $R \left(\frac{\text{J}}{\text{mol} \times \text{K}} \right)$ é a constante dos gases e T é temperatura absoluta (K).

2.7 MODELOS APLICADOS A CINÉTICA DE ADSORÇÃO E DIFUSÃO

2.7.1 Modelo de Elovich

Este modelo tem sido aplicado em cinética de quimissorção de gases em sólidos. Também tem sido utilizado na modelagem da adsorção de íons metálicos em solução aquosa e não aquosa. O modelo Elovich é, frequentemente, válido para os sistemas em que a superfície de adsorção é heterogênea [11,14].

A equação do modelo Elovich é expressa na forma seguinte

$$q_t = \ln \left(\frac{1}{\beta(\alpha\beta)} + \frac{1}{\beta(\Delta t)} \right) \quad (12)$$

Na qual:

q_t - quantidade de mols do soluto adsorvido num tempo t em $\left(\frac{mmol}{g}\right)$;

Δt - tempo de contato do adsorvente/adsorvato na adsorção em minutos;

α - taxa inicial de adsorção em $\left(\frac{mmol}{g \times min}\right)$;

β - parâmetro associado à extensão de cobertura da superfície e a energia de ativação para a quimissorção;

2.7.2 Modelo Cinético Pseudo-Primeira Ordem

A equação característica do modelo pseudo-primeira ordem é apresentada a seguir

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 \Delta t \quad (13)$$

Na qual:

q_e - número de mols do soluto adsorvido por unidade de massa do adsorvente $\left(\frac{mmol}{g}\right)$;

q_t - quantidade de mols do soluto adsorvido num tempo t em $\left(\frac{mmol}{g}\right)$;

k_1 - taxa de equilíbrio para o processo de adsorção $\left(\frac{1}{min}\right)$;

Δt - tempo de contato do adsorvente/adsorvato na adsorção em minutos.

Esta equação foi proposta por Lagergren e é utilizada para sorção em sistema sólido/liquido [11].

2.7.3 Modelo Cinético Pseudo-Segunda Ordem

O modelo pseudo-segunda ordem utiliza a equação que segue [18]

$$\frac{\Delta t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{\Delta t}{q_e} \quad (14)$$

Em que:

k_2 - taxa de equilíbrio para o processo de adsorção ($\frac{g}{mmol \times min}$).

Os parâmetros q_e , q_t e Δt têm o mesmo significado e as mesmas unidades dos parâmetros do modelo pseudo-primeira ordem.

2.7.4 Modelo de Difusão Intrapartícula

Para o modelo de difusão intrapartícula utiliza-se a seguinte equação [11,14]

$$q_t = k_d \Delta t^{1/2} \quad (15)$$

Sendo que:

q_t - quantidade de mols do soluto adsorvido num intervalo de tempo Δt ($\frac{mmol}{g}$);

Δt – intervalo de tempo Δt (min);

k_d -parâmetro representativo da taxa de difusão-advecção ($mmol \times g \times min^{1/2}$)

2.7.5 Modelo de Difusão Pelicular

A equação que segue é típica do modelo de difusão pelicular [11,14]

$$\ln(1 - F) = -k_f \Delta t \quad (16)$$

Na qual:

F – parâmetro associado ao equilíbrio mínimo atingido num intervalo de tempo Δt ;

k_f - taxa de difusão-advecção em (min^{-1}).

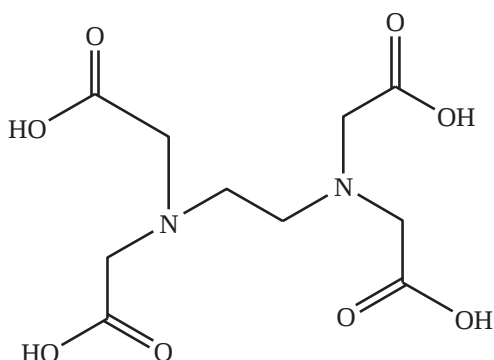
2.8 ANÁLISE VOLUMÉTRICA

2.8.1 Titulação complexométrica com EDTA

O ácido etilenodiaminotetracético (EDTA), representado como H_4Y é um composto orgânico que atua como agente quelante, formando complexos solúveis e estáveis, em condições adequadas de pH, com a maioria dos íons metálicos [22].

O EDTA é ácido fraco tetraprótico que atua como ligante hexadentado, ou seja, pode complexar o íon metálico através de quatro ânions carboxilatos, ($-COO^-$), após a saída dos quatro íons H^+ dos grupos carboxílicos, e também através dos dois átomos de nitrogênio, conforme ilustra a Figura 2.

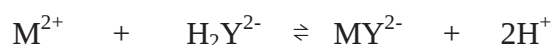
Figura 2 - Estrutura do EDTA



Fonte: Vogel [23].

Na complexometria com EDTA normalmente utiliza-se solução padrão de seu sal dissódico, Na_2H_2Y , que fornece em solução aquosa o íon H_2Y^{2-} . A solução de um íon metálico a ser titulado com H_2Y^{2-} deve ser tamponada, de tal modo que o pH permaneça constante a um nível adequado. Isso é necessário porque existe a liberação de íons H^+ à medida que se forma o complexo durante a titulação.

O esquema reacional de complexometria dos íons metálicos (M^{2+}) com o EDTA (H_2Y^{2-}) está representado a seguir [23]:



O EDTA sempre reage com íons metálicos na razão molar 1:1, provavelmente, devido ao grande volume do ligante que gera impedimento espacial. Todos os complexos formados são solúveis em água e a maioria deles são incolores ou levemente coloridos [22,23].

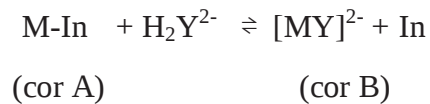
2.8.2 Indicadores metalocrômicos.

Os indicadores metalocrômicos são compostos orgânicos coloridos que reagem com íons metálicos formando quelatos com coloração diferente da cor inicial do corante.

O processo básico que ocorre durante uma titulação com EDTA, empregando a murexida como indicador metalocrômico pode ser descrita através dos seguintes eventos: após a adição de uma pequena quantidade de indicador à solução de íons metálicos, parte do metal presente na solução combina-se com indicador, produzindo um complexo, que promoverá uma mudança na cor da solução.

À medida que o EDTA é adicionado, este agente complexante se combina com os íons metálicos livres em solução. Quando todo o metal estiver complexado, uma gota a mais da solução de EDTA deslocará o metal que encontra complexado como indicador, provocando o aparecimento da coloração inicial do indicador livre, que assinala o ponto final da titulação [22,23].

O estado final na titulação de um íon metálico com H_2Y^{2-} em presença de um indicador metalocrômico envolve uma reação descrita abaixo [23]:



Durante a titulação com H_2Y^{2-} ocorre a complexação dos íons metálicos livres. O íon metálico é deslocado do complexo M-In formando o composto, $[MY]^{2-}$, com a liberação do indicador In.

2.9 MÉTODO DOS MÍNIMOS QUADRADOS

2.9.1 Regressão

Sejam dois conjuntos conhecidos de variáveis estocásticas $Y = \{y_i : i = 1 \dots m\}$ e $X = \{\mathbf{x}_i \in \mathbb{R}^n : \mathbf{x}_i = [x_{i,1} \dots x_{i,n}]^T, i = 1 \dots m\}$ constituídos cada um de m elementos. Sendo que os elementos $\mathbf{x}_i$ pertencem ao espaço n dimensional $\mathbb{R}^n$. n é a dimensão do espaço.

Considere que $x_{i,1} \dots x_{i,n}$ são variáveis estocásticas independentes e que y_i é variável estocástica dependente relacionada ao respectivo $\mathbf{x}_i$.

Geralmente, deseja-se obter uma função aproximante, $\hat{y} = \hat{y}(\mathbf{a}, \mathbf{x}) : \mathbf{a} \in \mathbb{R}^p, \mathbf{x} \in \mathbb{R}^n$, que aproxime, adequadamente, os dados conhecidos para a variável dependente y_i calculada nos pontos conhecidos $\mathbf{x}_i$. Ou seja, que $\hat{y}_i = \hat{y}(\mathbf{a}, \mathbf{x}_i)$ seja aproximante adequado de y_i . $\mathbf{a} = [a_1 \dots a_p]^T \in \mathbb{R}^p$ é um vetor de parâmetros por determinar durante o processo de

obtenção da função aproximante. p é a quantidade de parâmetros por determinar. Tendo obtido a função aproximante pode-se calcular o conjunto $\hat{Y} = \{\hat{y}_i : i = 1 \dots m\}$.

Regressão é o processo de obtenção de uma função aproximante $\hat{y}(\mathbf{a}, \mathbf{x})$ a partir de dados conhecidos sobre y_i e $\mathbf{x}_i, i = 1 \dots m$. A função aproximante obtida $\hat{y}(\mathbf{a}, \mathbf{x})$ é denominada função de regressão.

A regressão pode ser realizada utilizando técnicas variadas de aproximação existentes no conjunto da Teoria da Aproximação [24].

Uma das técnicas mais utilizadas para a realização da regressão de dados é a dos mínimos quadrados [25].

2.9.1.1 Regressão utilizando o método dos mínimos quadrados não linear

Seguindo os conceitos da teoria otimização e do método dos mínimos quadrados não linear pode-se construir a seguinte função objetivo

$$F(\mathbf{a}) = F(a_1 \dots a_p) = \sum_{i=1}^m \frac{[y_i - \hat{y}(\mathbf{a}, \mathbf{x}_i)]^2}{\sigma_i^2}, \quad (17)$$

na qual σ_i^2 é a variância associada com a variável estocástica y_i . O uso da variância nessa equação visa dar mais importância aos dados com menor variância e menor importância aos dados com maior variância. Em realidade os parâmetros $1/\sigma_i^2$ funcionam como pesos que ponderam a importância relativa de cada dado utilizado na formulação.

Caso as variâncias σ_i^2 não sejam conhecidas ou seja conveniente, por alguma razão, não utilizá-las a Equação 17 pode ser modificada para

$$F(\mathbf{a}) = F(a_1 \dots a_p) = \sum_{i=1}^m [y_i - \hat{y}(\mathbf{a}, \mathbf{x}_i)]^2. \quad (18)$$

Importante ressaltar que a referida não linearidade do método dos mínimos quadrados não linear se dá entre $\hat{y}$ e o vetor de parâmetros $\mathbf{a}$ e não entre $\hat{y}$ e o vetor das variáveis independentes $\mathbf{x}_i$.

A função $\hat{y}(\mathbf{a}, \mathbf{x})$ é denominada de função base e deve ser arbitrada pelo usuário do método. Entre as funções base mais comuns estão: polinômios, polinômios ortogonais, frações racionais, funções trigonométricas, splines e funções de Bézier.

Uma vez arbitrada a função base pelo usuário, a única incógnita nas Equações (17) e (18) é o vetor de parâmetros $\mathbf{a}$. As Equações (17) e (18) configuram um problema de otimização, mais especificamente um problema de minimização. O conjunto de parâmetros

que produz a melhor regressão, para uma dada função base, é aquele que minimiza a função objetivo (17) ou a função objetivo (18), conforme o caso [24].

A obtenção final do vetor de parâmetros $\mathbf{a}$ pode ser realizada utilizando-se vários métodos de otimização, mas um dos mais eficientes é o método Levenberg-Marquardt [24,25,26,27].

2.9.1.2 Regressão utilizando o método dos mínimos quadrados linear

Conforme mencionado na seção sobre o método dos mínimos quadrados não linear existe relação não linear entre a função objetivo e o vetor de parâmetros, a ser determinado. No método dos mínimos quadrados linear existe relação linear entre a função objetivo e o vetor de parâmetros a determinar. Assim, é possível redefinir as Equações (17) e (18) sob a hipótese de linearidade, resultando

$$F(\mathbf{a}) = F(a_1 \dots a_p) = \sum_{i=1}^m \frac{[y_i - \sum_{j=1}^p a_j Z_j(x_i)]^2}{\sigma_i^2}, \quad (19)$$

ou

$$F(\mathbf{a}) = F(a_1 \dots a_p) = \sum_{i=1}^m [y_i - \sum_{j=1}^p a_j Z_j(x_i)]^2. \quad (20)$$

Nesse caso linear a expressão para a função aproximante é

$$\hat{y}(\mathbf{a}, \mathbf{x}) = \sum_{j=1}^p a_j Z_j(\mathbf{x}) \quad (21)$$

na qual as funções $Z_j(\mathbf{x}), j = 1 \dots p$ são denominadas funções base e devem ser arbitradas pelo usuário. Similarmente, ao caso não linear as funções base mais comuns estão: polinômios, polinômios ortogonais, frações racionais, funções trigonométricas, splines e funções de Bézier. A diferença está no fato que a função base do caso não linear contém parâmetros a determinar e as funções base do caso linear não contém parâmetros a determinar porque foram dali removidos usando a facilidade estabelecida através da hipótese de linearidade.

A grande vantagem do método os mínimos quadrados linear sobre o não linear é que a minimização da função objetivo (19) é explícita ao contrário da solução da equação (17) que é iterativa.

Aplicando a condição de estacionariedade $\frac{\partial F(\mathbf{a})}{\partial a_k} = 0, k = 1 \dots p$, na equação (19) resulta

$$\frac{\partial F(\mathbf{a})}{\partial a_k} = 0 = \sum_{i=1}^m \frac{2[y_i - \sum_{j=1}^p a_j Z_j(x_i)] Z_k(x_i)}{\sigma_i^2}, k = 1 \dots p, \quad (22)$$

ou

$$\sum_{i=1}^m \frac{[\sum_{j=1}^p a_j Z_j(x_i)] Z_k(x_i)}{\sigma_i^2} = \sum_{i=1}^m \frac{y_i Z_k(x_i)}{\sigma_i^2}, k = 1 \dots p. \quad (23)$$

O sistema de equações lineares (2.23), cujas incógnitas são os $a_j, j = 1 \dots p$ pode ser resolvido utilizando vários métodos de solução de sistemas lineares tais como: Gauss-Jordan, Crout, QR entre outros [24].

No caso de se utilizar a função objetivo (20) a análise é similar àquela feita para a função objetivo (19) e o resultado final será

$$\sum_{i=1}^m [\sum_{j=1}^p a_j Z_j(x_i)] Z_k(x_i) = \sum_{i=1}^m y_i Z_k(x_i), k = 1 \dots p. \quad (24)$$

e que também forma uma sistema linear de equações o qual poderá ser resolvido de maneira similar aquele das equações (23).

2.9.1.3 Coeficiente de correlação

Tendo completado o processo de regressão, descrito nas seções anteriores, pode-se utilizar a função de regressão $\hat{y}(\mathbf{a}, \mathbf{x})$ para calcular o conjunto dos dados previstos pela regressão $\hat{Y} = \{\hat{y}_i : i = 1 \dots m\}$. Considerando que o conjunto possível de funções base é, teoricamente, infinito, então é possível realizar-se para um mesmo conjunto de dados uma infinidade de processos de regressão. Resta discernir entre as inúmeras regressões possíveis qual ou quais são melhores e quais são piores. Para tal é necessário realizar-se testes estatísticos para verificar qual a correlação entre os conjuntos Y e $\hat{Y}$. Se o objetivo da regressão é prover uma função que represente adequadamente os dados conhecidos, então para uma boa regressão os conjuntos Y e $\hat{Y}$ devem ser fortemente correlacionados. Para regressões não adequadas os conjuntos Y e $\hat{Y}$ serão fracamente correlacionados.

Portanto, se os conjuntos Y e $\hat{Y}$ são totalmente independentes, ou seja não correlacionados, então a covariância entre os dois conjuntos é nula, assim

$$Cov(Y, \hat{Y}) = \sigma_{Y\hat{Y}} = 0. \quad (25)$$

Por outro lado, se Y e $\hat{Y}$ são completamente dependentes, ou seja correlacionados, por exemplo quando $Y = \hat{Y}$, a covariância entre os dois conjuntos é não nula e representada por

$$Cov(Y, \hat{Y}) = \sigma_{Y\hat{Y}} = \sigma_Y \sigma_{\hat{Y}}. \quad (26)$$

Assim é possível definir um parâmetro, ρ , para mensurar a dependência ou correlação entre dois conjuntos Y e $\hat{Y}$, como segue

$$\rho = \frac{\sigma_{Y\hat{Y}}}{\sigma_Y \sigma_{\hat{Y}}}. \quad (27)$$

Esse parâmetro é denominado coeficiente de correlação, e é número adimensional apresentando valores no intervalo $-1 \leq \rho \leq +1$ [28]. Nos casos de regressão na qual a função de regressão represente bem os dados conhecidos o valor do coeficiente de correlação estará próximo da unidade, $\rho \approx 1$. Valores nulos ou próximos de zero ou negativos estão associados com processos de regressão nos quais a função de regressão não representa bem os dados conhecidos.

2.9.1.4 Coeficiente de determinação

Como em regressão não há interesse em valores negativos do coeficiente de correlação, então é possível definir o coeficiente de determinação, ρ^2 , como segue

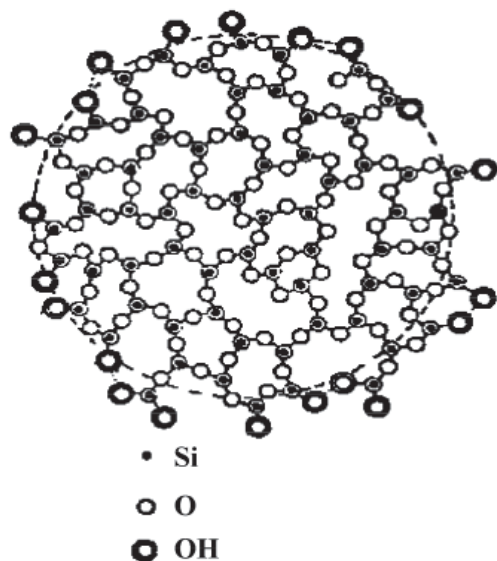
$$\rho^2 = \frac{\sigma_{Y\hat{Y}}^2}{\sigma_Y^2 \sigma_{\hat{Y}}^2}. \quad (28)$$

O coeficiente de determinação também é adimensional e varia no intervalo $0 \leq \rho^2 \leq 1$ [29]. Para aplicações em regressão os melhores resultados são obtidos para $\rho^2 \approx 1$. Valores nulos ou na vizinhança do zero são indesejados em processos de regressão visto que produzem resultados não correlacionados com o conjunto inicial de dados conhecidos.

2.10 Consideração e Características Gerais sobre a Sílica Gel e Modificação de sua Superfície

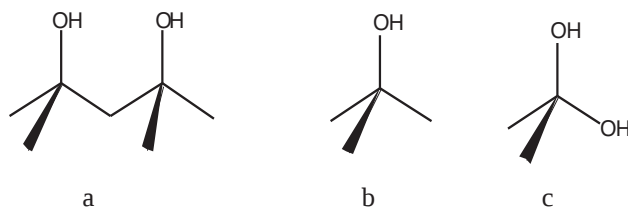
2.10.1 Sílica Gel

A sílica gel é um produto da condensação do ácido silícico, permitindo a formação de uma estrutura amorfa constituída por um polímero inorgânico, apresentando em sua composição grupos siloxanos (Si – O – Si) internamente e grupos silanóis (Si – OH) cobrindo toda a sua superfície [3,30,31,32]. Conforme ilustrado na Figura 3.

Figura 3 - Esquema do esqueleto da sílica gel.

Fonte: Dias Filho [31].

Os grupos silanóis se distribuem aleatoriamente na superfície e apresentam-se de três formas como mostrado na Figura 4 [30,32,33].

Figura 4 - Distribuição dos grupos silanóis na superfície da sílica gel: a) silanóis vicinais, b) silanóis isolados e c) silanóis geminais

Fonte: Airolidi [6].

Nas formas acima ilustradas o átomo central representa o silício, ligado aos grupos silanóis. Nos grupos vicinais os dois silanóis isolados estão ligados por dois diferentes átomos de silício. Nos grupos silanóis isolados apenas uma hidroxila encontra-se ligada ao átomo de silício. Nos grupos silanóis geminais as duas hidroxilas estão ligadas a um único átomo de silício [32].

A distribuição aleatória dos grupos silanóis na superfície da sílica gel promove uma desigual densidade eletrônica nos silanóis e, como consequência os mesmos passam a manifestar comportamento ácido que é denominado ácido de Brønsted. Assim, os sítios ou centros ácidos controlam a reatividade que ocorre na superfície da sílica gel [30,32].

Os grupos silanóis interagem fortemente com as moléculas de água e esta reação diminui a reatividade dos sítios ácidos porque as moléculas de água cobrem os grupos silanóis dificultando a aproximação dos silanóis com os grupos modificadores [30]. Então, é

necessário que os sítios ácidos encontrem-se livres de moléculas de água para efetuarem reações de organomodificação. Neste sentido, uma operação importante consiste na ativação da superfície da sílica gel mediante tratamento térmico, a fim de remover as moléculas de água fisissorvidas. As moléculas de água da superfície adsorvida fisicamente aos grupos silanóis são removidas, a vácuo, entre 100 e 150°C. Assim, a superfície da sílica gel torna-se ativada sem apresentar danos à estrutura porosa do material [30,34].

A concentração dos grupos silanóis na superfície da sílica gel, na faixa de temperatura entre 100 e 150°C, varia de 4,5 a 8,0 grupos OH/nm², dependendo do tipo de sílica [35]. Normalmente, se aceita que a quantidade de grupos silanóis seja de 5 grupos OH/nm² [6,30].

A sílica gel quando submetida a temperaturas acima de 200°C promovem a condensação dos grupos silanóis com liberação de moléculas de água, ocasionando a desidratação da sílica. O processo de desidratação da sílica gel resulta na formação de grupos siloxanos, tornando-a pouco reativa [30,34].

Os grupos silanóis formam, facilmente, ligação de hidrogênio com grupos polares, desde que o centro básico esteja disponível e é por conta disso e de outros fatores que, entre os adsorventes inorgânicos, a sílica gel é um dos mais utilizados [6,30] em processos de adsorção.

As sílicas comerciais apresentam área superficial específica de 300 a 800m²/g, com diâmetro médio de poros de 20 a 100Å, e contendo impurezas sódio, cálcio, alumínio, ferro e titânio na ordem de 0,01% a 0,05% [9].

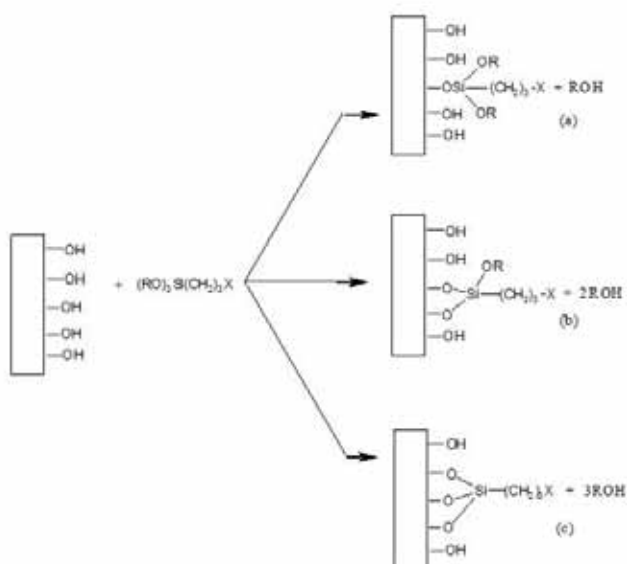
2.10.2 Modificação da Superfície da Sílica Gel

A sílica gel é o adsorvente inorgânico mais utilizado como suporte porque oferece vantagens em relação aos demais adsorventes orgânicos, devido a sua estabilidade térmica, mecânica e química, mantendo sua estrutura mesmo após as reações de imobilização e ainda incorporando as características da molécula imobilizada [6,30,31,35].

Os grupos silanóis da superfície quando reagem com os agentes sililantes, são representados de forma genérica (RO)₃Si(CH₂)₃X, onde (RO)₃ pode ser um grupo alcóxido, R é uma cadeia orgânica como, por exemplo, grupos propil CH₃(CH₂)₂ e X representa o grupo funcional de interesse. Nesse processo de ancoramento a nova superfície é denominada de organomodificada [6,35,36,37].

O sucesso da organomodificação depende dos grupos silanóis formarem ligações covalentes com o agente sililante, podendo estas ligações ocorrer de forma monodentada, bidentada ou tridentada. Entretanto, as formas mais comuns destas ligações são do tipo monodentada e bidentada, conforme ilustrado a Figura 5 [6,35].

Figura 5 - Formas de ancoramento dos organossilanos na superfície da sílica gel: a) monodentada, b) bidentada c) tridentada.



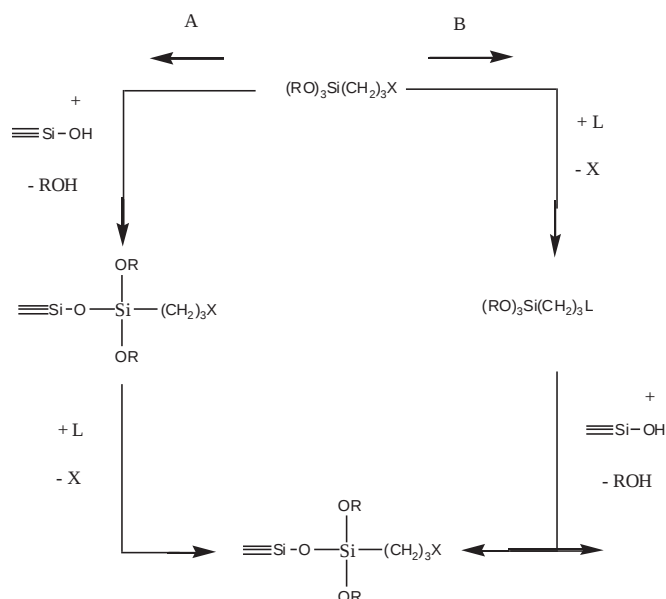
Fonte: Airolti e Jal [6,35].

A organomodificação pode ocorrer através de dois caminhos distintos: heterogêneo (caminho A) ou homogêneo (caminho B), Figura 6. Entretanto, ambos os caminhos resultam num mesmo produto de reação, porém há diferença no caminho de modificação do suporte e na quantidade de grupos imobilizados.

Através do caminho A o organossilano é ancorado à superfície da sílica, que em seguida é modificado pelo substituinte nucleofílico de interesse. Pelo caminho B ocorre primeiramente a substituição do organossilano na molécula desejada, seguida do ancoramento do silano modificado na superfície do suporte. O caminho A é o mais utilizado devido às facilidades operacionais, apesar do caminho B proporcionar melhores condições no processo de caracterização, levando inclusive, em muitos casos, à fixação de maior densidade de agentes sililantes na superfície da sílica gel [6,9,35].

Os dois caminhos experimentais de imobilização de um agente na superfície de um suporte estão ilustrados na Figura 6.

Figura 6 - Imobilização de um grupo organofuncional na superfície da sílica gel pelos caminhos: A) heterogêneo e B) homogêneo, em que representa o grupo reativo da molécula orgânica e L o substituinte nucleófilo [6].



Fonte: Airolti [6].

O processo de modificação da superfície da sílica gel com imobilização de grupos orgânicos contendo átomos de nitrogênio e enxofre tem sido amplamente utilizado, pois estes átomos apresentam maior seletividade na adsorção de íons metálicos [38].

2.11 METAIS

2.11.1 Cobre

A palavra cobre origina-se do latim *cuprum*. Acredita-se que a mineração do cobre começou há cerca de 5000 anos. O metal está distribuído por toda a Terra, sendo comumente encontrado combinado com ferro, carbono e oxigênio [39].

Algumas propriedades do cobre são mostradas na Tabela 2.

Tabela 2 - Propriedades do cobre.

Número atômico: 29	Densidade: 8,96 g/cm ³ (20°C)
Massa atômica: 63,59g/mol	Ponto de fusão: 1083°C
Isótopos naturais: 63, 65	Ponto de ebulição: 2595°C
Classificação periódica: metal de transição (grupo IB)	Número de valência: 1, 2

Configuração eletrônica mais estável $1s^2, 2s^2$, Elétrons de valência: $(3d^{10}) 4s^1$
 $2p^6, 3s^2, 3p^6, 4s^1, 3d^{10}$

Raio iônico: (Cu^+) 0,96Å, (Cu^{++}) 0,72 Å Forma cristalina: Cúbica de faces centradas

Fonte: Rubem [39].

2.11.2 Cobalto

A palavra cobalto é proveniente do alemão kobalt ou kobold. É um metal duro, ferromagnético, de coloração azulada, encontrado em temperatura ambiente no estado sólido juntamente com o níquel [39].

Algumas propriedades do cobalto são mostradas na Tabela 3

Tabela 3 - Propriedades do cobalto.

Número atômico: 27	Densidade: 8,71 g/cm ³ (21°C)
Massa atômica: 58,9332g/mol	Ponto de fusão: 1495°C
Isótopos naturais: 59	Ponto de ebulição: 2900°C
Classificação periódica: metal de transição (grupo VIII)	Número de valência: 2, 3
Configuração eletrônica mais estável $1s^2, 2s^2$, $2p^6, 3s^2, 3p^6, 4s^1, 3d^8$	Elétrons de valência: $3d^7 4s^2$
Raio iônico: (Co^{2+}) 0,72Å, (Co^{3+}) 0,63 Å	Forma cristalina: Hexagonal compacta

Fonte: Rubem [39].

2.11.3-Níquel

O níquel é um metal de transição do grupo VIII da tabela periódica, de coloração prateada clara, bom condutor de eletricidade e calor, apresentando caráter ferromagnético.

O elemento químico níquel apresenta configuração eletrônica $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 4s^2, 3d^8$ [39].

Tabela 4 - Propriedades do níquel

Número atômico: 28	Ponto de ebulição: 2732°C
Massa atômica: 58,71g/mol	Número de valência: 2, 3
Isótopos naturais: 58, 60, 61, 62, 64	Raio iônico: (Ni^{2+}) 0,69Å

Densidade: 8,902 g/cm³ (25°C)Elétrons de valência: 3d⁸4s²

Ponto de fusão: 1453°C

Forma cristalina: Cúbica de faces centradas

Fonte: Rubem [39].

Capítulo 3 - Parte Experimental

3.1 SOLVENTES E REAGENTES EMPREGADOS

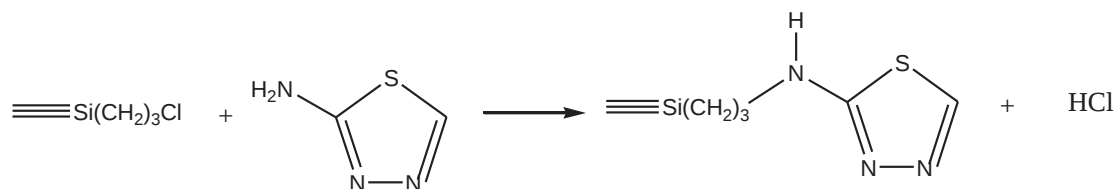
No estudo de adsorção de íons Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} foram utilizados vários solventes e reagentes.

3.1.1 Solventes e Reagentes

- a) Etanol: produto P.A. (Dinâmica)
- b) Acetona: produto P.A. (Dinâmica)
- c) Água bidestilada: foi empregada nas determinações dos íons em solução.
- d) EDTA: produto P.A. (Merck): foi seco a 80°C em estufa durante 4 horas.
- e) $\text{NH}_4\text{OH}/\text{NH}_4\text{Cl}$: produto P.A. (Merck)
- f) Alaranjado de xilenol: produto P.A. (Vetec)
- g) Murexida: produto P.A. (Aldrich)
- h) 3(2-amino-1,3,4-tiadiazol)-propil-sílica gel (ATDSG)
- i) Os seguintes produtos P.A. foram usados:
 - $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Merck)
 - CuBr_2 (Aldrich)
 - $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich)
 - $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck)
 - CoBr_2 (Merck)
 - $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
 - $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Merck)
 - NiBr_2 (Aldrich)
 - $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich)

3.2. SÍNTESE DO 3(2-AMINO-1,3,4-TIADIAZOL)-PROPIL-SILICA GEL ATDSG

O produto sililado foi organofuncionalizado com o composto 2-amino-1,3,4-tiadiazol de acordo com o esquema reacional, descrito no procedimento abaixo, realizado por Dias Filho.



Num balão de fundo redondo (500 mL), adicionou-se 40g de 3-cloropropil sílica gel (Adrich), 10g de 2-amino-1,3,4-tiadiazol e aproximadamente 150 mL de N,N-dimetilformamida, volume suficiente para cobrir o sólido, usado como solvente. O sistema foi mantido sob refluxo, em atmosfera de nitrogênio, com agitação mecânica por aproximadamente 40 horas. Em seguida o material foi filtrado e lavado com tolueno e etanol, sucessivamente, sob refluxo, por 24 horas usando um extrator Soxhlet. Finalmente, o material funcionalizado, 3(2-amino-1,3,4-tiadiazol)-propil-sílica gel, foi seco em estufa a 60°C, fornecendo 40g de produto final e mantido em dessecador [40]. A caracterização do composto foi realizada por análise de ressonância magnética nuclear de estado sólido e espectroscopia de infravermelho.

Este produto foi submetido às análises de ressonância magnética nuclear, espectroscopia de infravermelho e análise elementar antes do uso para os experimentos de adsorção.

3.3 ADSORÇÃO DE COBRE, COBALTO E NÍQUEL NA SUPERFÍCIE DO ATDSG EM MEIO AQUOSO E NÃO-AQUOSO

Foram preparadas soluções estoque dos sais de cobre CuX_2 ; sais de cobalto CoX_2 e níquel NiX_2 , sendo $X = \text{Cl}^-$, Br^- , ClO_4^- nos solventes não aquosos etanol e acetona e em solvente aquoso, em torno de $5 \times 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$, padronizados com EDTA $1 \times 10^{-2} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ e posteriormente utilizados no processo de adsorção.

Para a construção das isotermas de adsorção foi realizado o seguinte procedimento: em erlenmeyers de 250 mL colocou-se 50 mL de soluções de concentrações conhecidas, obtidas a partir da diluição de diferentes alíquotas da solução estoque de cobre, cobalto e níquel no

solvente correspondente. Em seguida, foi adicionado a estas soluções 100 mg do material organofuncionalizado. As misturas foram agitadas, por 45 minutos a 25°C. Após este período, foram mantidas em repouso por aproximadamente 20 minutos. A seguir, foram retiradas alíquotas de 10 mL das soluções sobrenadantes para determinação das concentrações de equilíbrio do cátion metálico por titulação complexométrica com EDTA. Cada alíquota foi titulada complexometricamente com EDTA adicionado por meio de uma microbureta (Metrohm-E457). Adicionou-se também, solução tampão e indicador apropriado para a determinação dos metais cobre, cobalto e níquel.

O tempo da reação, até atingir o equilíbrio, foi determinado de maneira semelhante ao procedimento descrito anteriormente, porém usando várias alíquotas com soluções de mesma concentração. Os tempos de reação variaram de 5 a 45 minutos.

3.4 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS FUNCIONALIZADOS

3.4.1 Determinação do grau de funcionalização

A quantidade do complexante 2-amino-1,3,4-tiadiazol (ATD) quimicamente ligado a superfície da sílica gel foi determinada através de análise de nitrogênio usando método de Kjeldahl [41], no Laboratório de Determinação Analítica do Instituto de Química da Unicamp, Campinas.

3.4.2 Determinação de área superficial (S_{BET})

As áreas específicas da SGP e da sílica gel funcionalizada, ATDSG foram determinadas pelo método elaborado por BRUNAUER, EMMETT e TELLER (método BET) [5], realizado no Laboratório de Determinação Analítica do Instituto de Química da Unicamp, Campinas, usando o aparelho Micromeritics Flow Sorb 2300 da Micromeritics Instruments Corporation (Norcross, USA).

3.4.3 Espectroscopia de infravermelho

Os espectros de transmissão no infravermelho foram registrados com um espectrômetro Nicolet 6700 com transformada de Fourier do Departamento de Física e

Química da UNESP- Ilha Solteira. Os espectros foram registrados em reflectância difusa ou usando pastilhas de *KBr* temperatura ambiente, no intervalo de frequências correspondendo à região do infravermelho médio (4000-400 cm^{-1}), com uma resolução de 2 cm^{-1} e 256 varreduras [42].

3.4.4 Ressonância Magnética Nuclear de Estado Sólido

Os espectros de ^{29}Si e ^{13}C de ressonância magnética nuclear de estado sólido foram registrados a 79.49 e a 100.62 MHz respectivamente, em espectrômetros Bruker Avance 400 e 500 na Universidade de Campinas. Os desvios químicos são apresentados em partes por milhão em relação ao tetrametilsilano (TMS) [42].

Capítulo 4 - Resultados e Discussão

4.1. MATERIAL DERIVADO DA ORGANOMODIFICAÇÃO DA SÍLICA GEL

O átomo de cloro (Cl) ligado covalentemente ao grupo 3-cloropropil sílica gel, por ser muito reativo, é facilmente substituído por bases mais fortes e representa um centro susceptível ao ataque nucleofílico. A ligação do agente sililante com a matriz ocorre, possivelmente, por meio do átomo de nitrogênio no caso de 3(2-amino-1,3,4-tiadiazol)-propil-silica gel

4.2 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL ORGANOFUNCIONALIZADO

4.2.1 Determinação do grau de funcionalização

Por meio de análise elementar realizada para a sílica organofuncionalizada, ATDSG (C 5,32 %, H 1,43 %, N 2,16 %), determinou-se que a quantidade de grupos orgânicos nitrogenados imobilizados na superfície da sílica gel organomodificada (q_0) é de $0,51 \times 10^{-3} (\frac{mol}{g})$.

4.2.2 Determinação de área superficial (S_{BET})

Os resultados obtidos da determinação da área superficial específica (S_{BET}) por grama de sílica gel pura e sílica gel funcionalizada, são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 - Dados de área superficial específica para a sílica gel pura e sílica gel organomodificada.

Material	$S (\frac{m^2}{g})$
SGP	486
ATDSG	384

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

A redução no valor da área superficial da sílica gel modificada (ATDSG) em relação à sílica gel pura, (SGP), pode evidenciar que houve um recobrimento de parte dos poros da superfície pelos grupos organossilanos, impedindo o acesso de moléculas de nitrogênio aos mesmos [43,44].

Assumindo que a molécula do ligante cobre uniformemente a superfície da sílica gel, a densidade molecular média, (δ), pode ser calculada [43,44] aplicando a equação:

$$\delta = \frac{N \times q_0}{S_{BET}} \quad (29)$$

Em que q_0 é a quantidade de grupos orgânicos nitrogenados imobilizados na superfície da sílica gel organomodificada; N é o número de Avogadro e S_{BET} representa a área superficial específica por grama de sílica funcionalizada.

A distância intermolecular média, (l), pode ser determinada [44] usando a equação:

$$l = \sqrt{\frac{S_{BET}}{q_0 N}} \quad (30)$$

Os valores calculados são mostrados na Tabela 6:

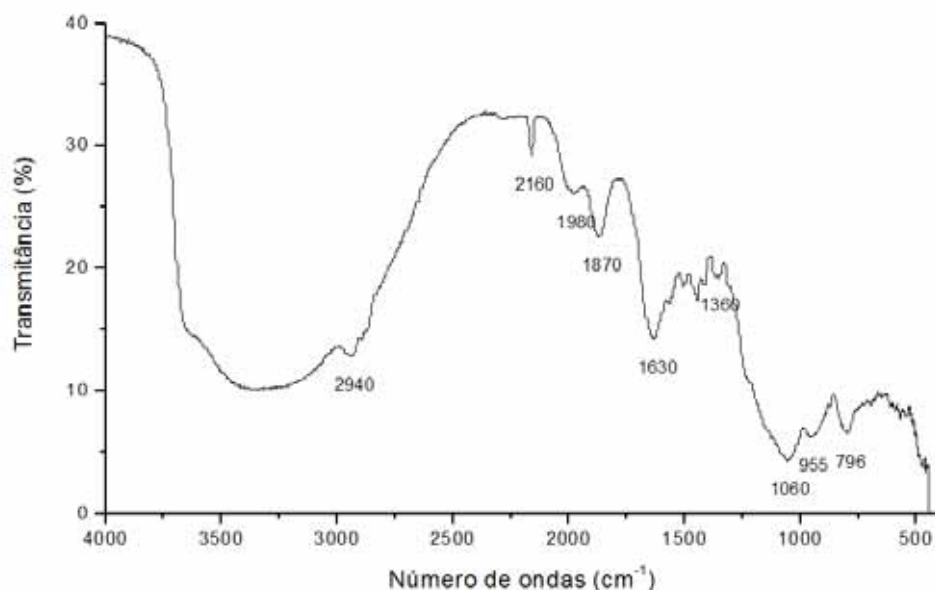
Tabela 6 - Valores da densidade molecular média, (δ), e distância intermolecular, (l), para a sílica organomodificada.

Material	$\delta(\frac{\text{molécula}}{\text{nm}^2})$	$l(\text{nm})$
ATDSG	0,80	1,11

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

4.2.3 Espectros no infravermelho: 3(2-amino-1,3,4-tiadiazol)propil sílica gel, ATDSG

O ATDSG foi submetido à análise através da técnica de espectroscopia na região do infravermelho e o seu espectro e as suas atribuições de bandas encontram-se ilustrados na Figura 7 e Tabela 7 respectivamente, para discussão, a seguir.

Figura 7 - Espectro no infravermelho do 3 (2-amino-1,3,4-tiadiazol) propil sílica gel (ATDSG).

Fonte: Ensaio realizado no Laboratório de espectroscopia de infravermelho do Departamento de Física e Química da FEIS/UNESP.

Analisando o espectro no infravermelho do ATDSG observa-se que na região entre 3700 e 3200 cm^{-1} aparece uma banda atribuída às vibrações de deformação axial do grupo $[\nu(\text{Si-OH})]$ [30,42]. O aparecimento de uma banda em 2940 cm^{-1} é atribuída a deformação axial do $[\nu(\text{CH}_2)]$ [42]. As absorções referentes à combinação do esqueleto da sílica gel são atribuídas às bandas 2160, 1980 e 1870 cm^{-1} [30,45]. O aparecimento da banda em 1630 cm^{-1} é atribuído a deformação angular simétrica no plano do grupo $[\delta_s(\text{N-H})]$. E a banda em 1360 cm^{-1} é atribuída a deformação axial dos grupos $[\nu(\text{C-C})]$ e $[\nu(\text{C-N})]$. O aparecimento das bandas 1060, 955 e 796 são atribuídas a deformação axial do grupo $[\nu(\text{C-S})]$ [42].

Tabela 7 - Frequências das principais bandas observadas no infravermelho para o ATDSG.

Frequência (cm^{-1})	Atribuição	Frequência (cm^{-1})	Atribuição
3700-3200	Deformação axial Si-OH	1630	Deformação angular simétrica no plano N-H
2940	Deformação axial CH_2	1360	Deformação axial C-C e C-N
2160	Combinação do esqueleto da sílica gel	1060	Deformação axial C-S
1980	Combinação do esqueleto da sílica gel	955	Deformação axial C-S
1870	Combinação do esqueleto da sílica gel	796	Deformação axial C-S

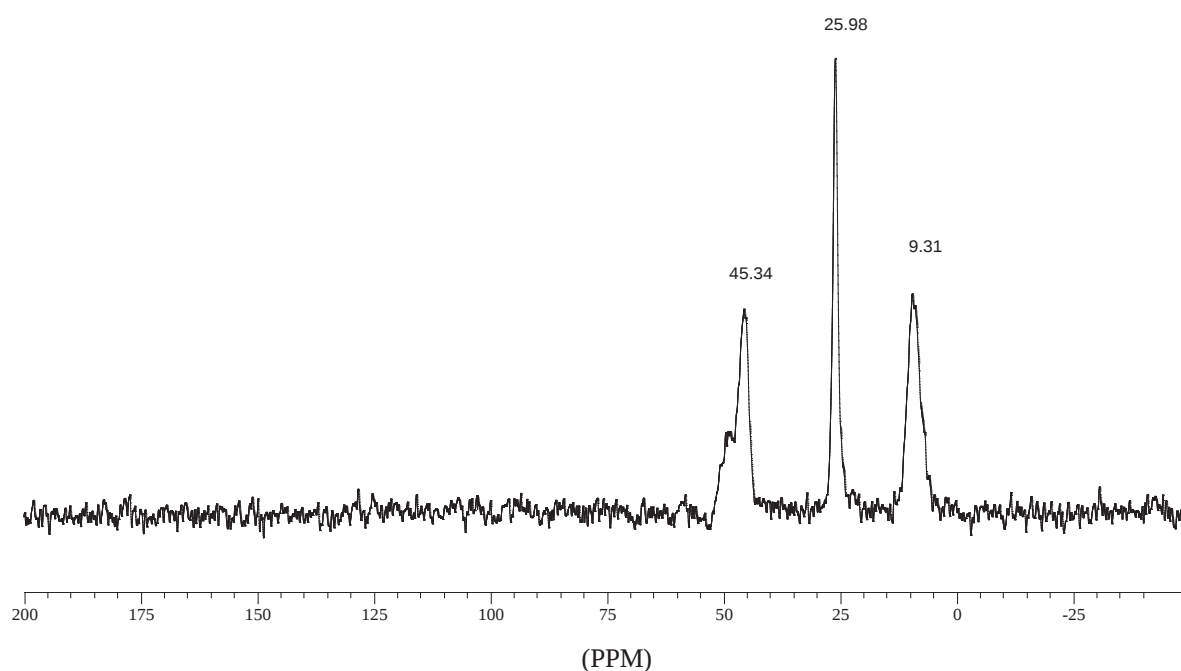
Fonte: Elaboração do próprio autor.

4.2.4 Ressonância Magnética Nuclear de Estado Sólido

4.2.4.1 RMN do 3-cloropropil sílica gel (CPSG)

O composto, no estado sólido, foi caracterizado por ^{13}C RMN (Ressonância Magnética Nuclear). A Figura 8 mostra o espectro contendo os sinais em 9,31 ppm, 25,98 ppm e 45,34 ppm. O sinal em campo mais alto é referente ao valor 9,31 ppm e corresponde ao carbono ligado ao silício (CH_2Si). Em 25,98 ppm aparece o sinal correspondente ao carbono ligado ao CH_2 intermediário (CCH_2C) e em campo mais baixo, 45,34 ppm, o sinal corresponde ao carbono ligado ao cloro (ClCH_2) [42].

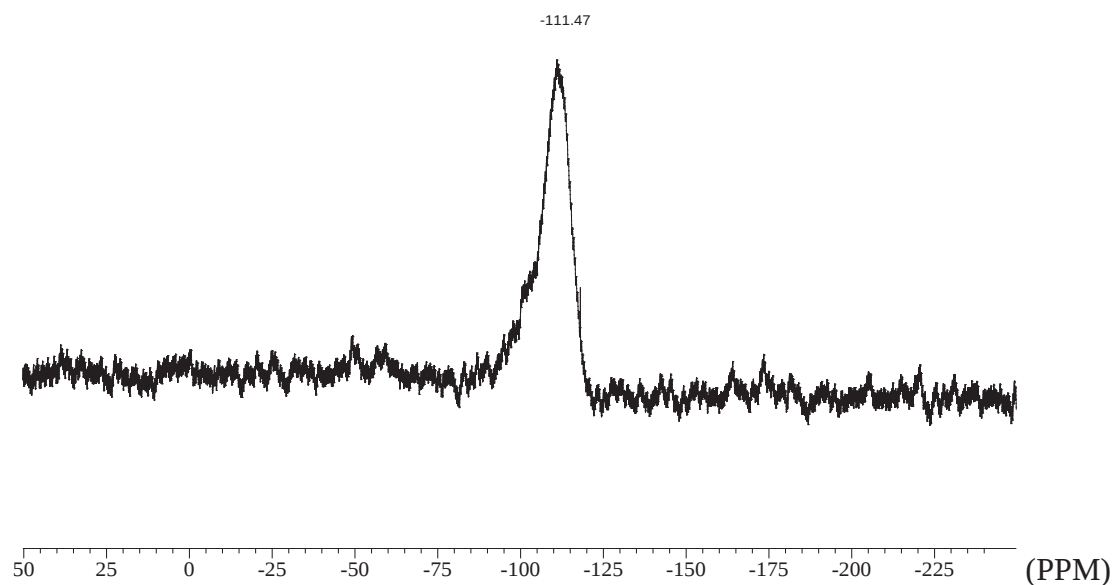
Figura 8 - Espectro de ^{13}C NMR no estado sólido do 3-cloropropil sílica gel.



Fonte: Ensaio realizado no Laboratório de ressonância magnética nuclear na UNICAMP.

O composto, 3-cloropropil-sílica gel, foi caracterizado por ^{29}Si RMN, no estado sólido. A Figura 9 mostra o espectro contendo o sinal em -111,47 ppm que refere-se aos átomos de silício do tipo-Q da rede Si-O da sílica [30,42].

Figura 9 - Espectro de ^{29}Si NMR no estado sólido do 3-cloropropil sílica gel.

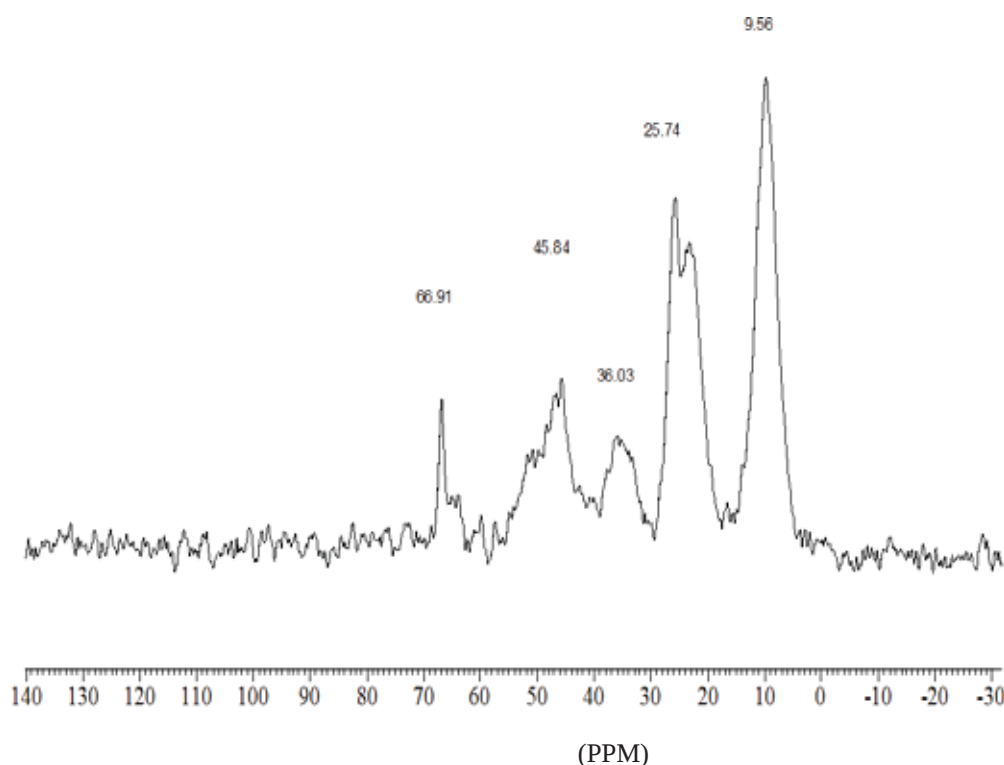


Fonte: Ensaio realizado no Laboratório de ressonância magnética nuclear na UNICAMP.

O sinal em -111,47ppm corresponde aos átomos de silício do CPSG e a banda larga ocorre devido à presença de vários átomos de silício contidos no CPSG [42].

4.2.4.2 RMN do 3(2-amino-1,3,4-tiadiazol) sílica gel (ATDSG)

O composto ATDSG foi caracterizado por ^{13}C NMR no estado sólido. A Figura 10 mostra o espectro contendo os sinais em 9,56 ppm, 25,74 ppm, 36,03 ppm, 45,84 ppm e 66,91ppm.

Figura 10 - Espectro de ^{13}C NMR no estado sólido do ATDSG.

Fonte: Ensaio realizado no Laboratório de ressonância magnética nuclear na UNICAMP.

O sinal em campo mais alto em 9,56 ppm corresponde ao carbono ligado ao silício (CH_2Si). Em 25,74 ppm aparece o sinal correspondente ao carbono ligado ao CH_2 secundário (CCH_2C). Os sinais em 36,03 ppm, 45,84 ppm e 66,31 ppm que aparecem em campo mais baixo correspondem, respectivamente, ao carbono do grupo CH_2 ligado ao nitrogênio (CH_2N), ao carbono ligado ao nitrogênio (NC) e ao carbono ligado aos átomos de enxofre e nitrogênio (SCNN) [42].

Por comparação dos espectros entre o material de partida e o produto, CPSG e do ATDSG, respectivamente, é possível verificar a diferença entre os espectros, a qual corresponde à introdução do grupo 2-amino-1,3,4-tiadiazol.

4.3. CINÉTICA DE ADSORÇÃO

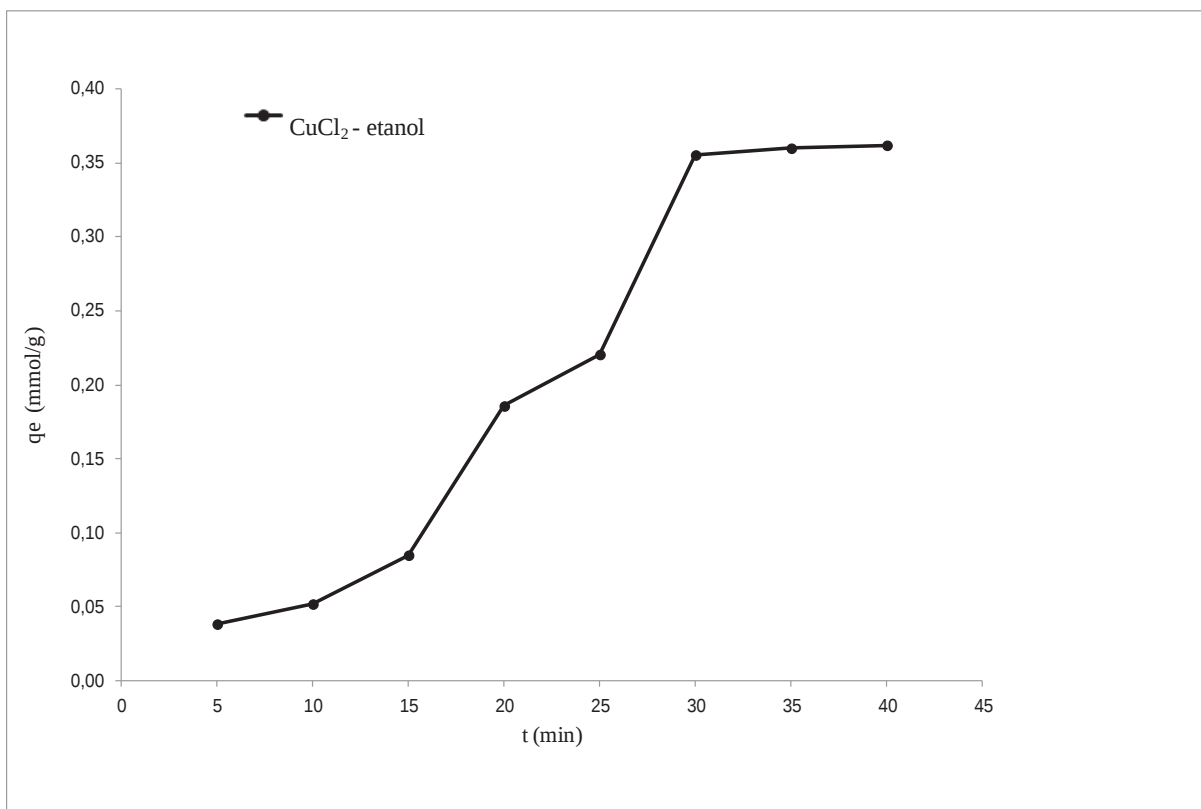
Através dos experimentos cinéticos [3,8,46], determinaram-se os tempos de reação necessários para os sistemas de $\text{CuCl}_2/\text{ATDSG}$ e $\text{CoCl}_2/\text{ATDSG}$ em meio etanólico, atingirem o equilíbrio.

Em cada um dos experimentos, mencionados no parágrafo anterior, manteve-se a temperatura constante e variaram-se os tempos de contato do material organofuncionalizado, *ATDSG*, com as soluções de CuCl_2 e CoCl_2 . As curvas de adsorção em função do tempo são ilustradas nas Figuras 11 e 12.

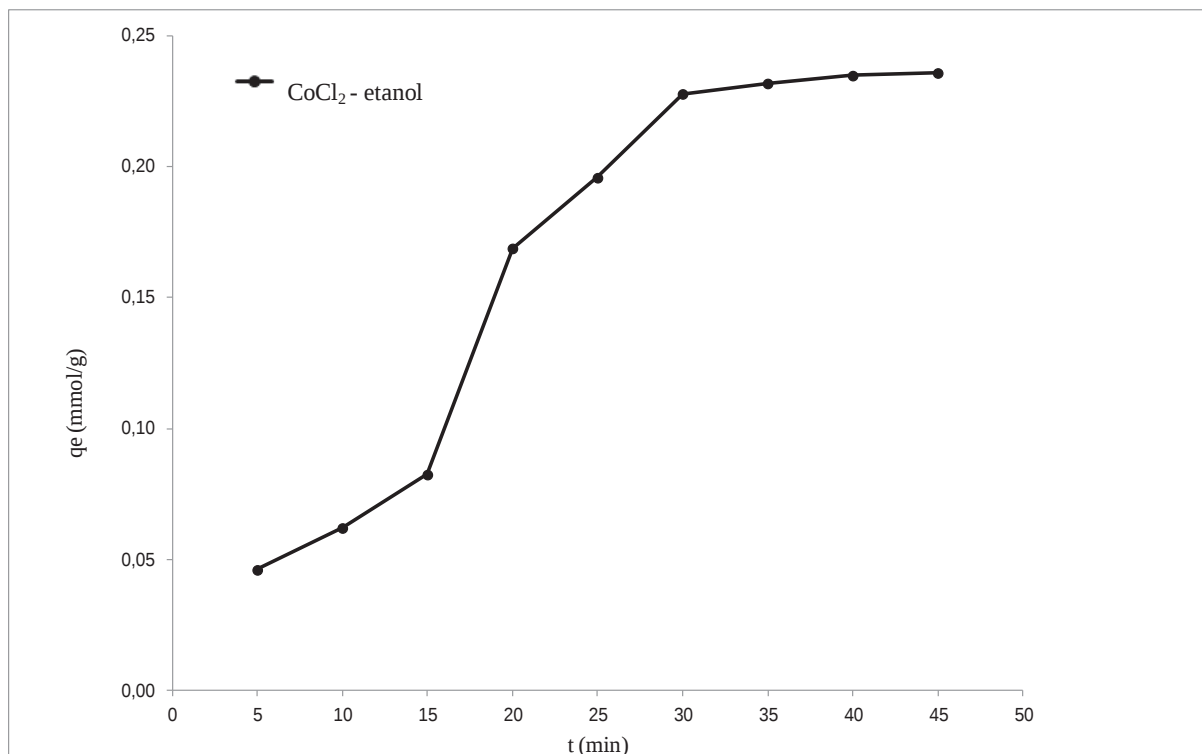
Para o caso do CuCl_2 , Figura 11, inicialmente, a curva ilustra uma pequena quantidade de material adsorvido que aumenta progressivamente com o passar do tempo até torna-se constante e em consequência a quantidade de material adsorvido tende a uma assíntota.

Para o caso do CoCl_2 , Figura 12, os resultados são, qualitativamente, semelhantes aqueles apresentados para o caso do CuCl_2 .

Figura 11- Efeito do tempo de contato na adsorção do CuCl_2 sobre o *ATDSG*.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Figura 12 - Efeito do tempo de contato na adsorção do CoCl_2 sobre o *ATDSG*.

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

4.4 UTILIZAÇÃO DOS DADOS EXPERIMENTAIS OBTIDOS DA CINÉTICA DE ADSORÇÃO NOS MODELOS MATEMÁTICOS

Os resultados obtidos com os experimentos cinéticos de adsorção, ilustrados nas Figuras 11 e 12, foram empregados nos modelos cinéticos e de difusão-advecção.

Os modelos cinéticos utilizados foram pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich e os modelos de difusão-advecção pelicular e intrapartícula propostos por Mckay e por Weber & Morris [11,14,17] respectivamente.

A seguir são descritos os procedimentos que foram utilizados para aplicação dos modelos supracitados. Os valores obtidos por meio das isotermas de adsorção e cinética de adsorção, quantidade adsorvida de mols do soluto por unidade de massa do adsorvente (q_e) e quantidade adsorvida de mols do soluto (q_t) num determinado intervalo de tempo (Δt), foram utilizados juntamente às equações dos respectivos modelos mencionados acima e então construiu-se seus gráficos;

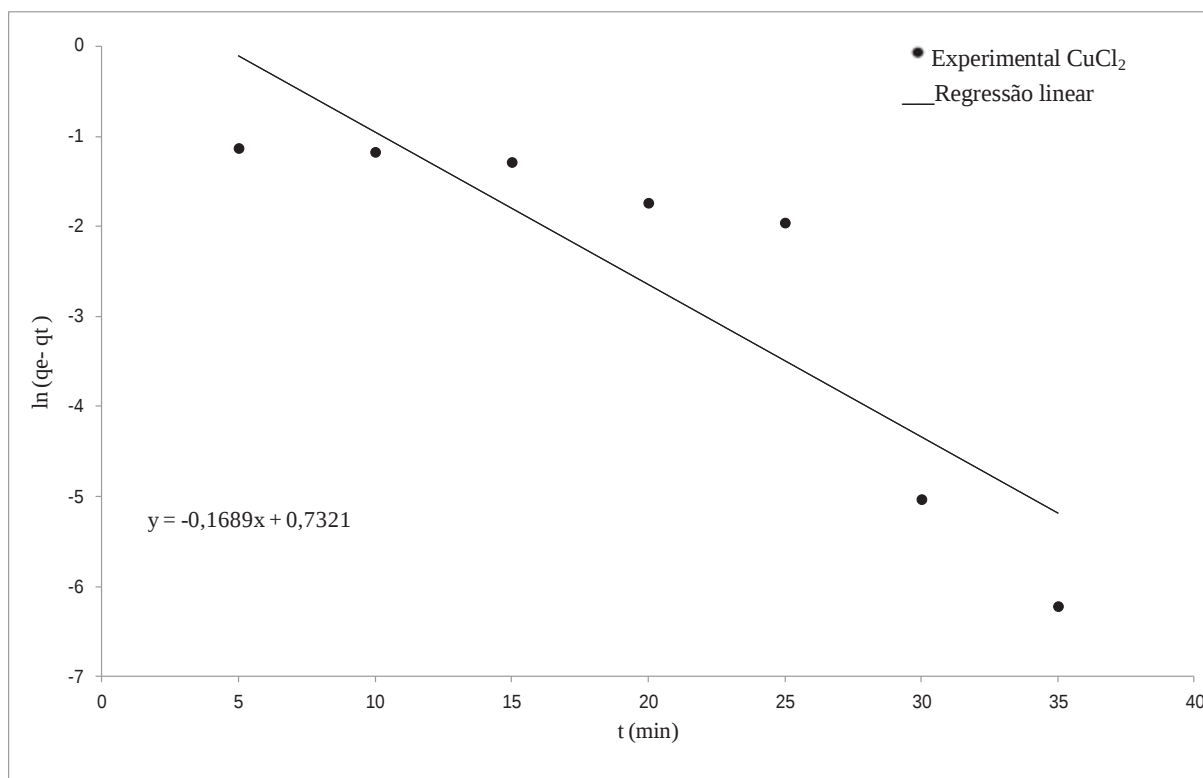
- 1- Utilizando os dados experimentais e o método mínimos quadrados [24-29] foram obtidos os coeficientes da regressão linear dos respectivos modelos. Os cálculos da regressão linear foram efetuados utilizando o aplicativo Excel 2007;
- 2- As equações obtidas no passo anterior foram comparadas com as equações dos modelos citados anteriormente.

De acordo com os dados experimentais o melhor modelo de ajuste aos dados é aquele que apresenta o maior coeficiente de determinação R^2 [24-29].

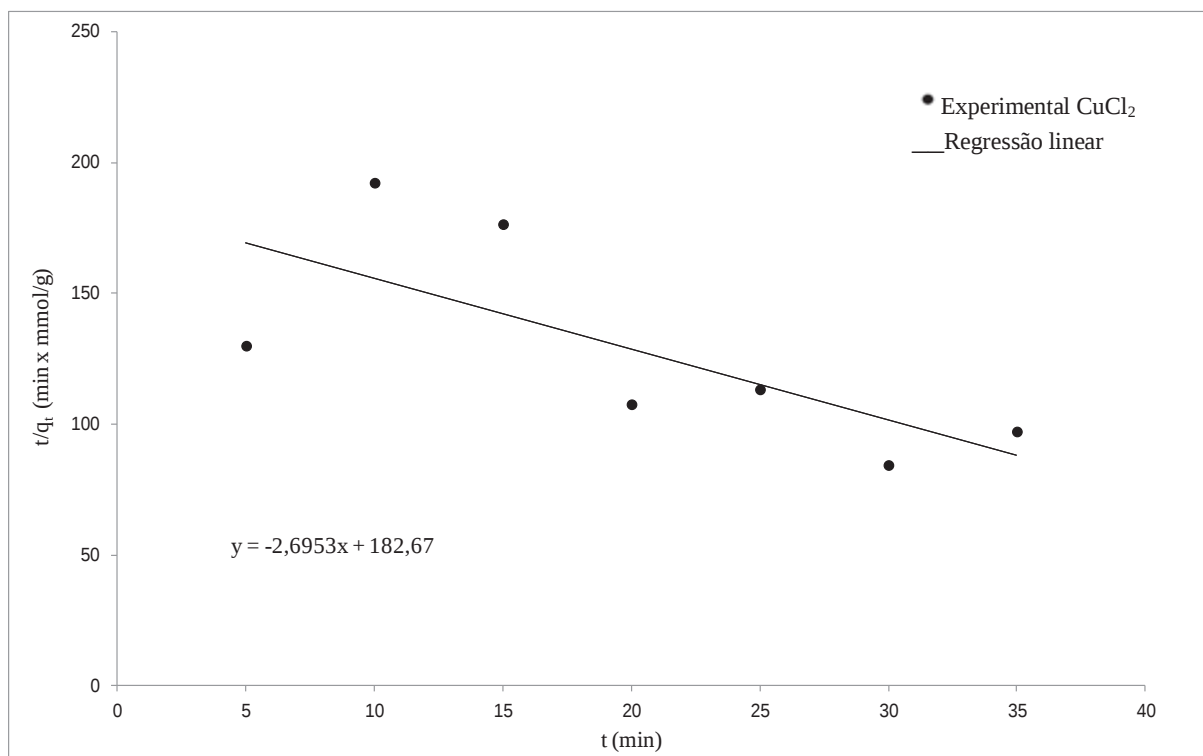
4.4.1 Modelo de pseudo-primeira ordem, modelo pseudo-segunda ordem e modelo Elovich

As Figuras 13 a 15 representam graficamente os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e modelo Elovich ajustados aos dados experimentais. A Tabela 8 apresenta os valores dos coeficientes de determinação, R^2 , bem como os diversos parâmetros calculados através da aplicação de regressão sobre os dados experimentais e os respectivos modelos cinéticos.

Após a comparação das equações dos três modelos cinéticos, que são apresentadas nas Figuras 13 a 15 e na Tabela 8, foi possível perceber melhor ajuste dos dados experimentais no modelo Elovich em relação aos demais modelos, devido a possuir o maior coeficiente de determinação.

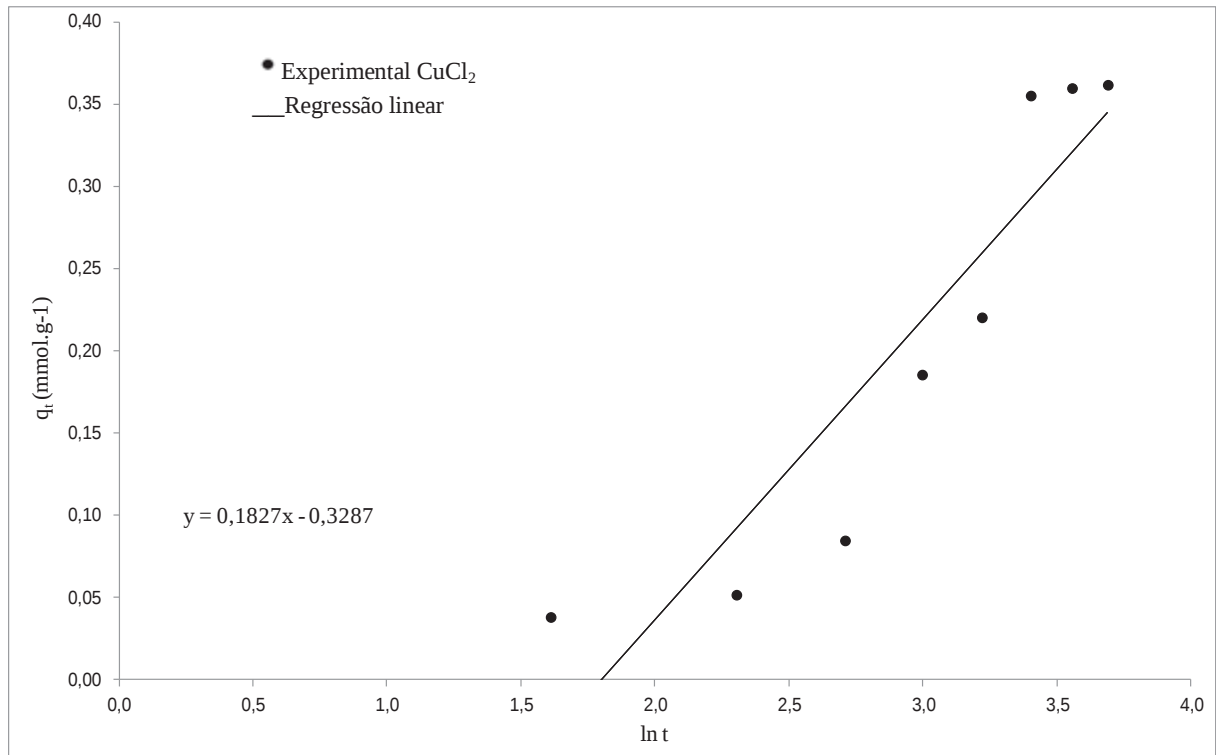
Figura 13 - Adsorção do CuCl_2 sobre o ATDSG considerando o modelo de cinética pseudo-primeira ordem.

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Figura 14 - Adsorção do CuCl_2 sobre o ATDSG para o modelo de cinética pseudo-segunda ordem.

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Figura 15 - Adsorção do CuCl_2 sobre o ATDSG para o modelo Elovich.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Tabela 8 - Parâmetros cinéticos para adsorção do CuCl_2 sobre o ATDSG em meio etanólico.

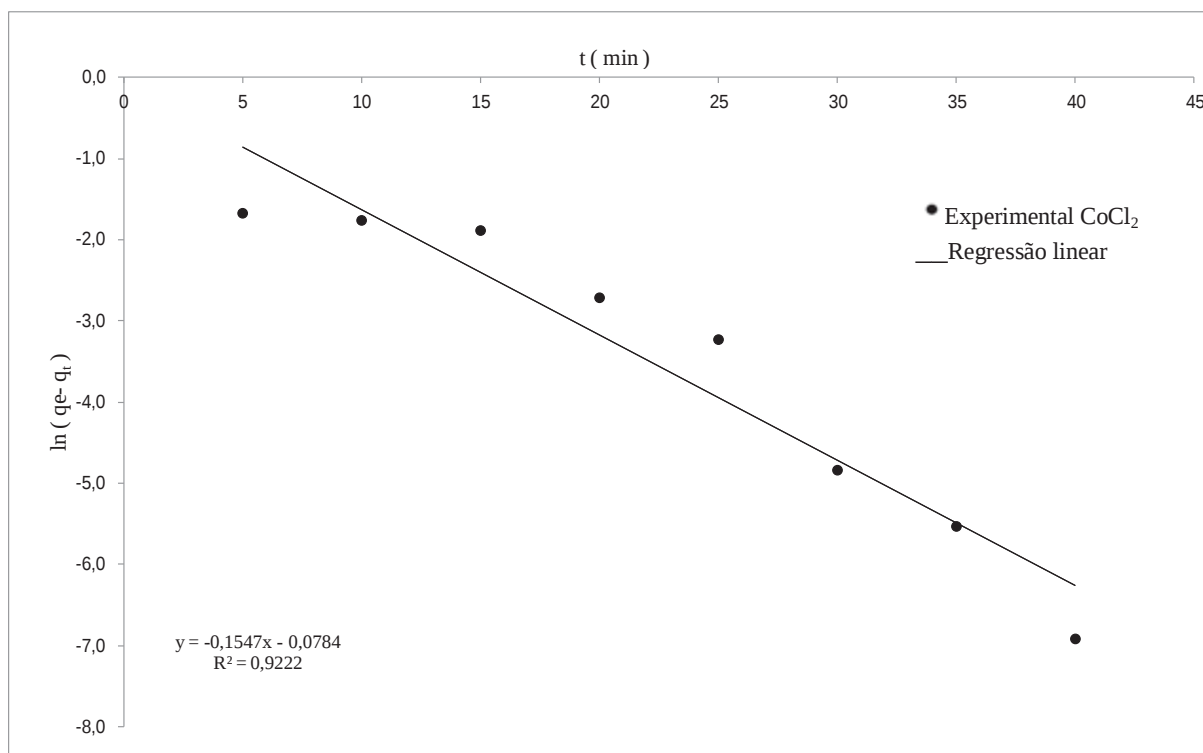
Modelo pseudo-primeira ordem	Modelo pseudo-segunda Ordem	Modelo Elovich
$q_e = 2,079 \frac{\text{mmol}}{\text{g}}$	$q_e = 0,371 \frac{\text{mmol}}{\text{g}}$	$\alpha = 0,1055 \frac{\text{mmol}}{\text{g} \times \text{min}}$
$k_1 = \frac{0,1689}{\text{min}}$	$k_2 = 0,1919 \frac{\text{g}}{\text{mmol} \times \text{min}}$	$\beta = 5,4734 \frac{\text{g}}{\text{mmol}}$
$R^2 = 0,766$	$R^2 = 0,5104$	$R^2 = 0,841$

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

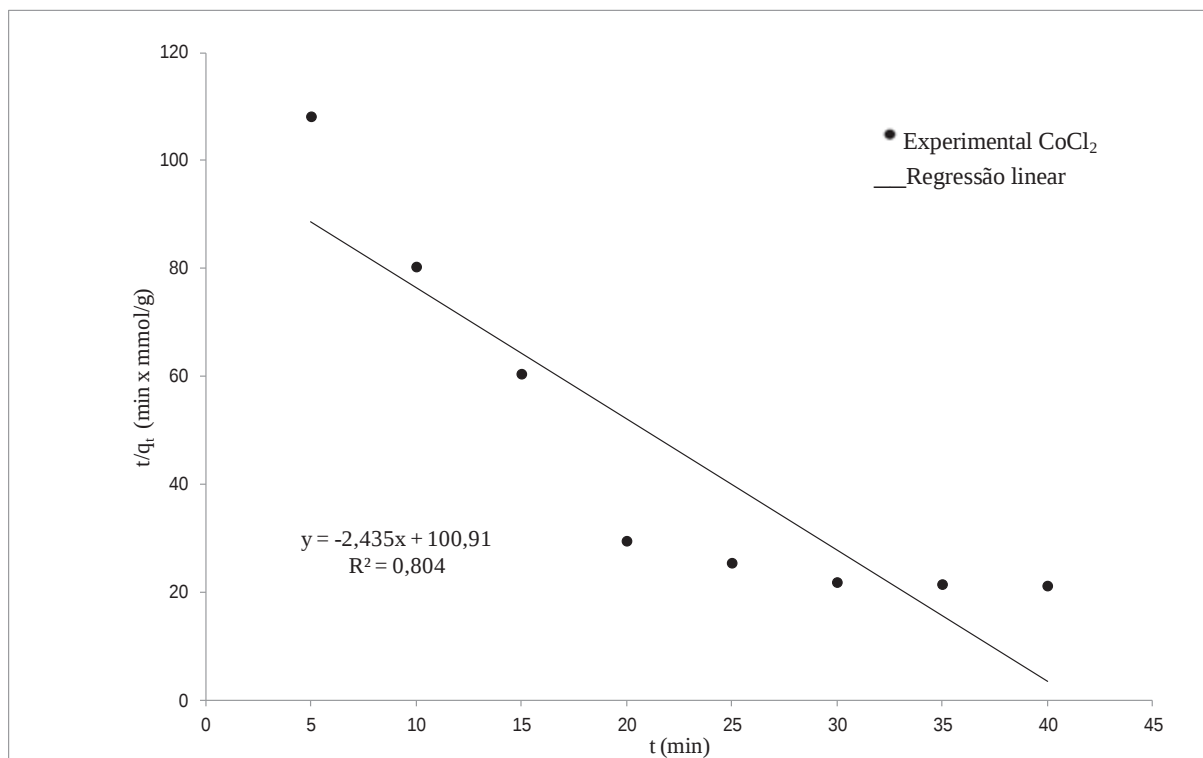
Nas Figuras 16, 17 e 18 apresenta-se os dados experimentais, bem como as curvas ajustadas para os modelos pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, e Elovich.

Alguns parâmetros associados à cinética da adsorção e ao ajuste do modelo aos dados experimentais, via procedimento de mínimos quadrados, são apresentados na Tabela 9.

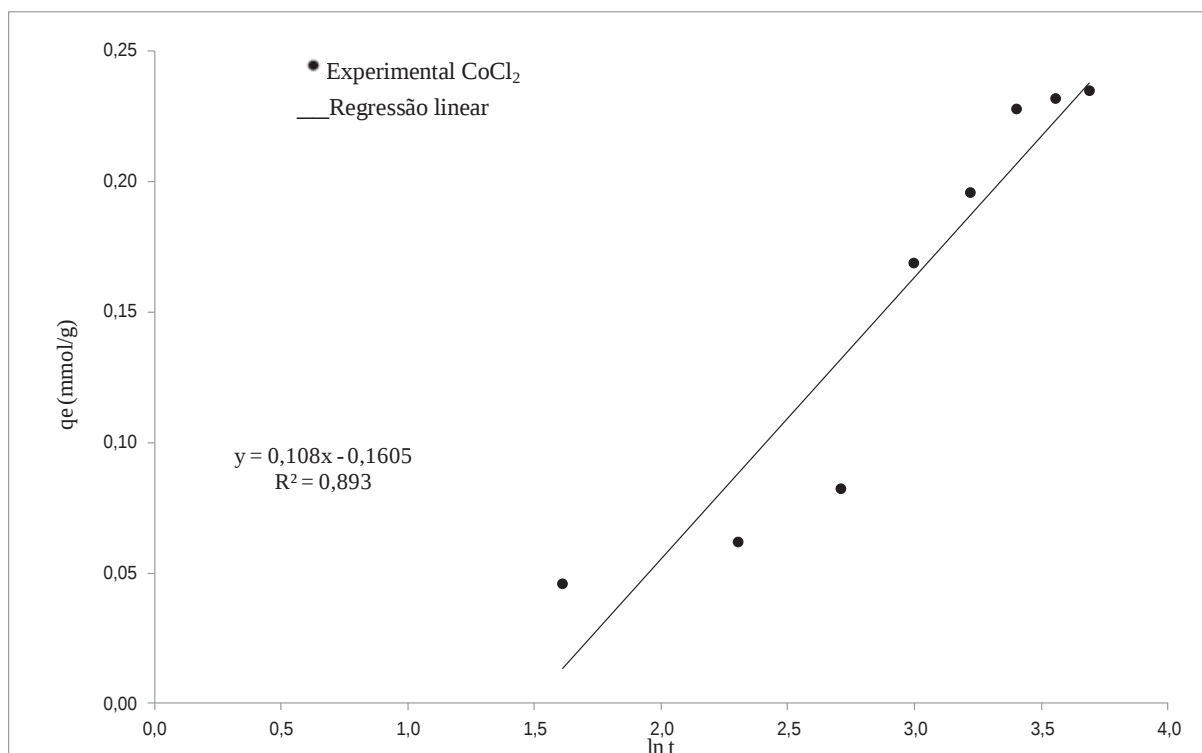
Para o caso do CoCl_2 aplicou-se as mesmas técnicas matemáticas e estatísticas que foram utilizadas para o caso do CuCl_2 e encontrou-se que o modelo que mais se ajusta aos dados experimentais é o pseudo-primeira ordem.

Figura 16 - Adsorção do CoCl_2 sobre o ATDSG considerando o modelo de cinética pseudo-primeira ordem.

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Figura 17 - Adsorção do CoCl_2 sobre o ATDSG para o modelo de cinética pseudo-segunda ordem.

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Figura 18 - Adsorção do CoCl_2 sobre o ATDSG para o modelo Elovich.

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Tabela 9 - Parâmetros cinéticos para adsorção do CoCl_2 sobre o ATDSG em meio etanólico.

Modelo pseudo-primeira ordem	Modelo pseudo-segunda ordem	Modelo Elovich
$q_e = 0,9245 \frac{\text{mmol}}{\text{g}}$	$q_e = -0,4106 \frac{\text{mmol}}{\text{g}}$	$\alpha = 0,7391 \frac{\text{mmol}}{\text{g} \times \text{min}}$
$k_1 = \frac{0,1547}{\text{min}}$	$k_2 = 0,0587 \frac{\text{g}}{\text{mmol} \times \text{min}}$	$\beta = 9,2592 \frac{\text{g}}{\text{mmol}}$
$R^2 = 0,922$	$R^2 = 0,804$	$R^2 = 0,893$

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Os dados experimentais obtidos por meio da cinética de adsorção, Figuras 11 e 12, são utilizados na aplicação dos modelos que descrevem a difusão-advecção entre as espécies iônicas, solventes e o adsorvente [13,46]. Este procedimento é apresentado na seguinte seção.

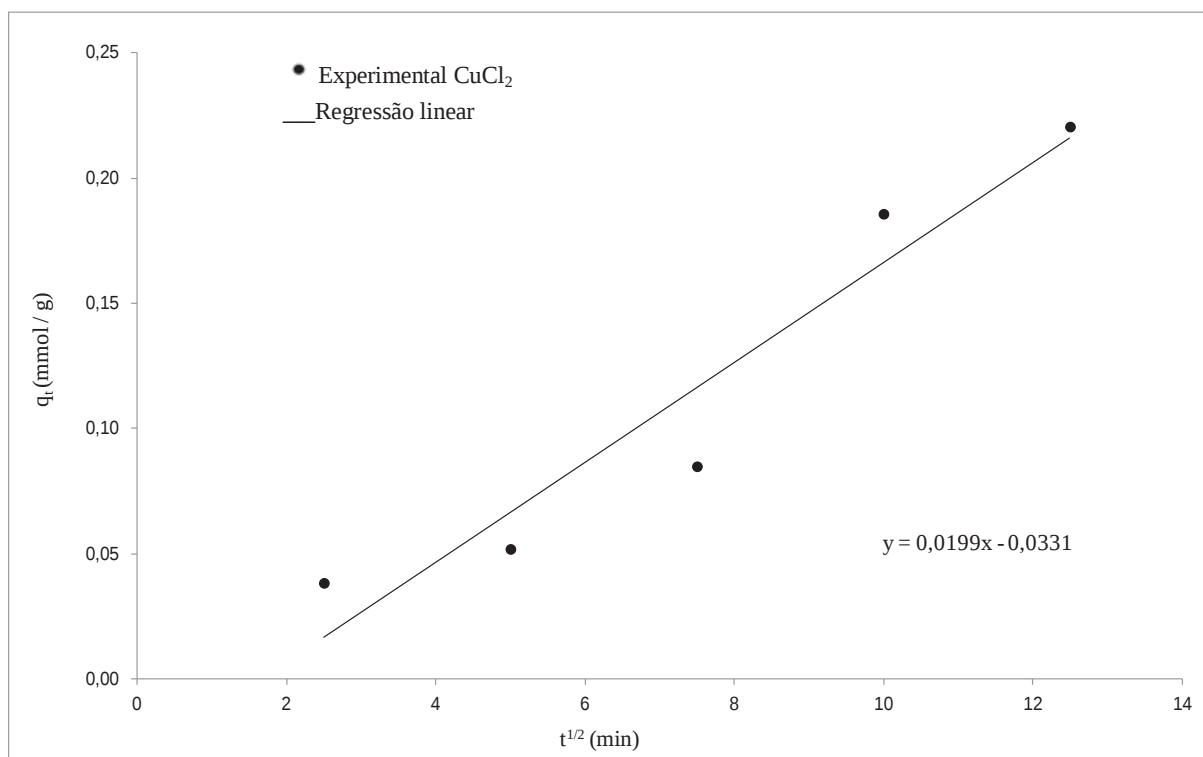
4.4.2 Mecanismos de Difusão-Advecção

Para os modelos de difusão intrapartícula e pelicular propostos por Webber & Morris e Mckay, respectivamente, foram utilizados os mesmos dados e efetuados procedimentos

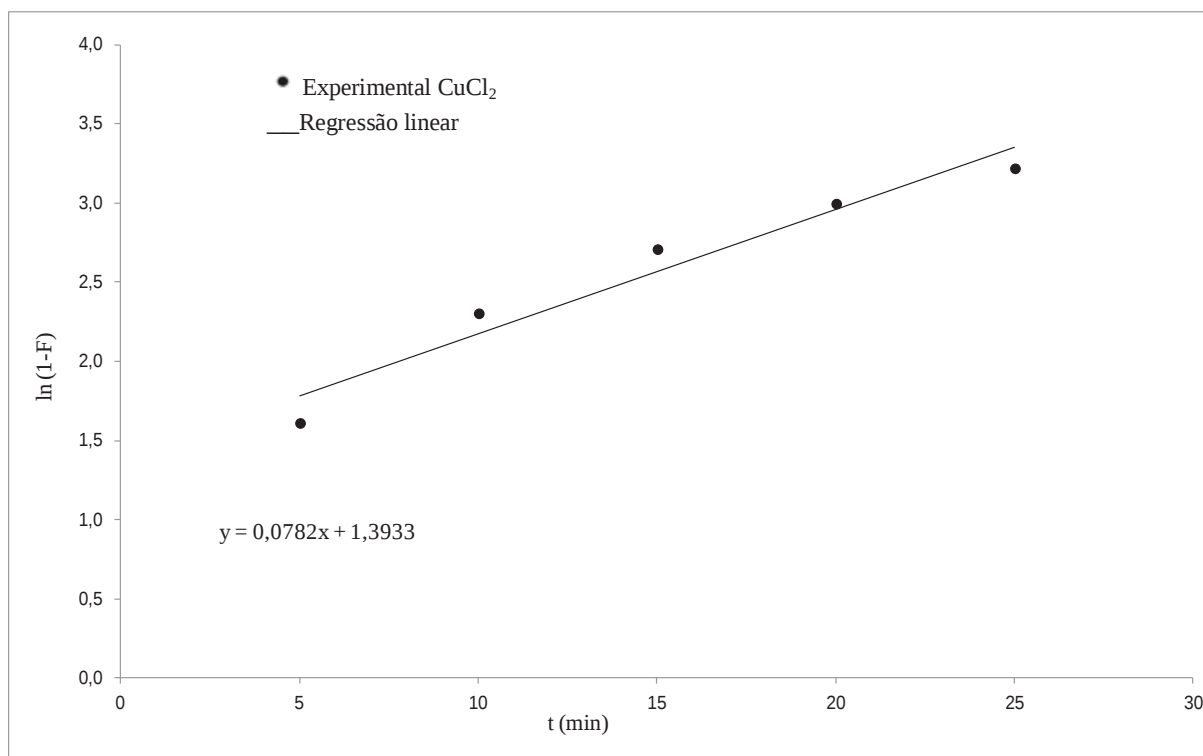
similares aqueles descritos para os modelos pseudo-cinética primeira e segunda ordem e Elovich [46,47].

As Figuras 19, 20, 21, 22 apresentam os modelos de difusão intrapartícula e pelicular ajustados aos dados experimentais. As Tabelas 10 e 11 mostram os valores de R^2 e os demais parâmetros obtidos através da regressão linear dos modelos de difusão-adsorção.

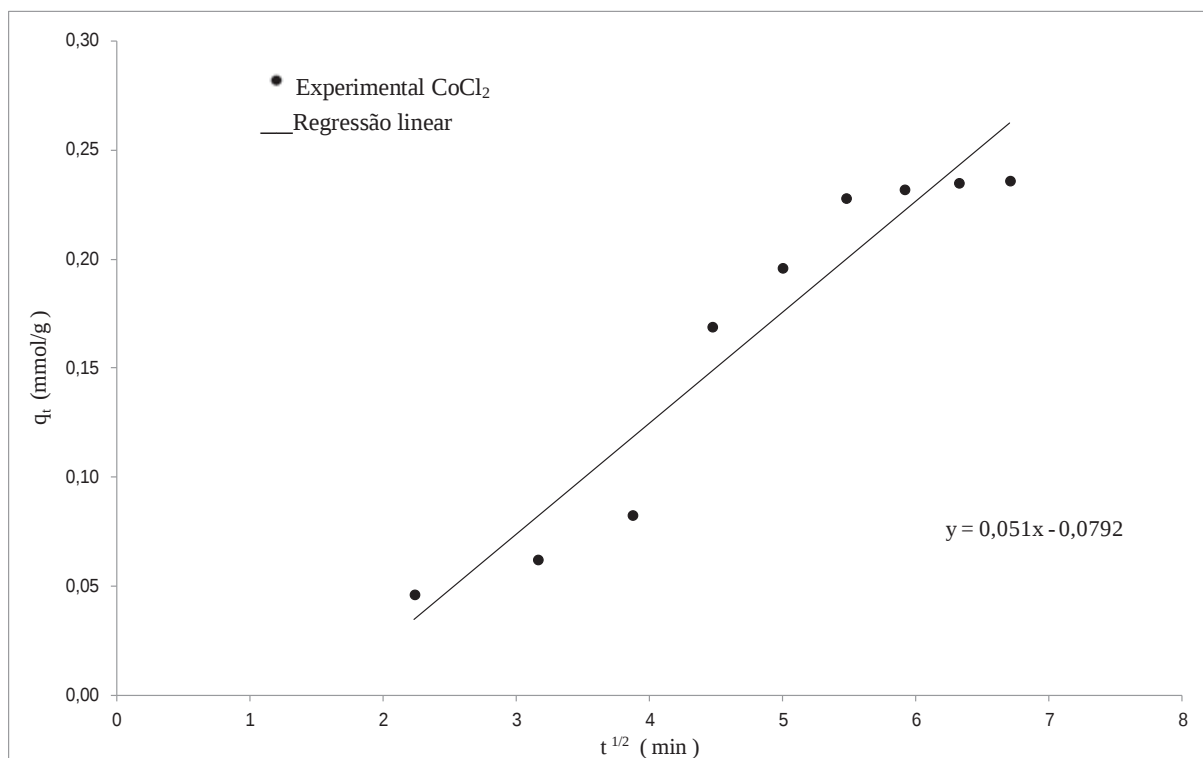
Figura 19 - Adsorção do CuCl_2 sobre o ATDSG para o modelo de difusão intrapartícula.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

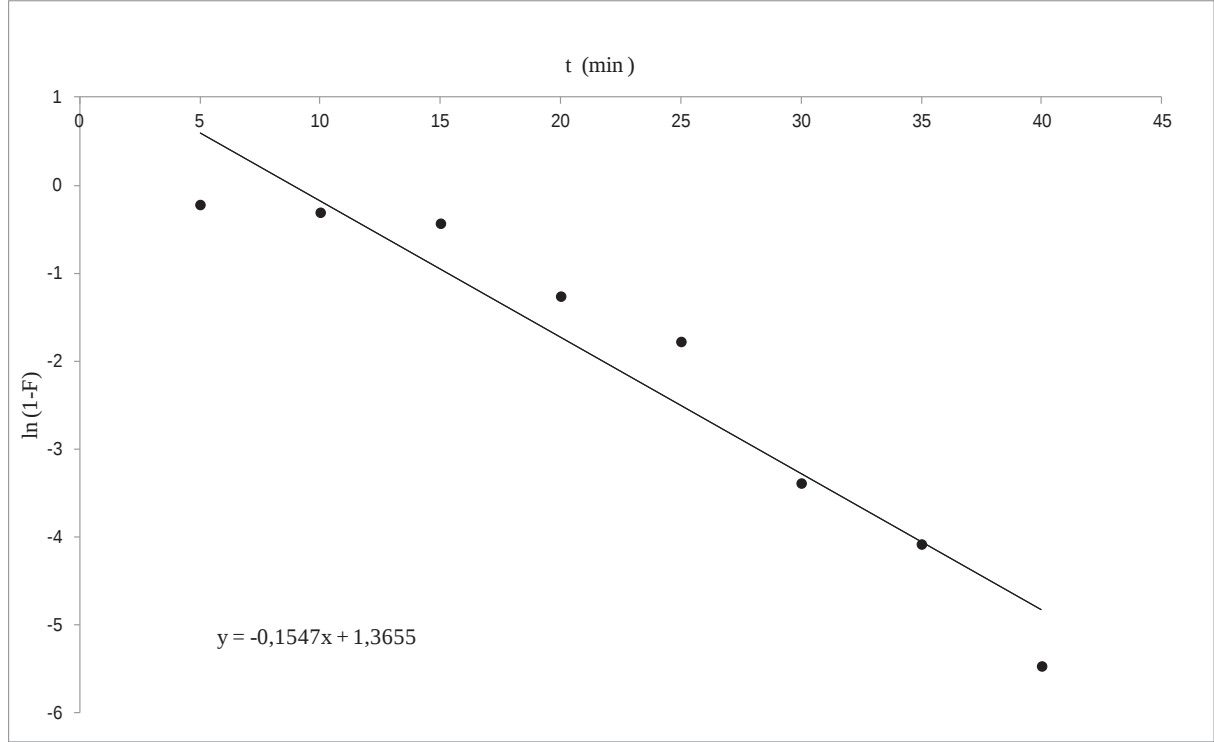
Figura 20 - Adsorção do CuCl_2 sobre o ATDSG para o modelo de difusão pelicular.

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Figura 21 - Adsorção do CoCl_2 sobre o ATDSG para o modelo de difusão intrapartícula

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Figura 22 - Adsorção do CoCl_2 sobre o ATDSG para o modelo de difusão pelicular.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Tabela 10 - Parâmetros de difusão-advecção para adsorção do CuCl_2 sobre o ATDSG em meio etanólico.

Modelo de Difusão Intrapartícula	Modelo de Difusão Pelicular
$k_f = 0.0119(mol \times g \times min^{1/2})$	$k_f = \frac{0,782}{min}$
$R^2 = 0.9229$	$R^2 = 0,9473$

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Tabela 11 - Parâmetros de difusão-advecção para adsorção do CoCl_2 sobre o ATDSG em meio etanólico.

Modelo de Difusão Intrapartícula	Modelo de Difusão Pelicular
$k_f = 0,1547(mol \times g \times min^{1/2})$	$k_f = \frac{0,0511}{min}$
$R^2 = 0,9160$	$R^2 = 0,9220$

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Considerando-se os valores dos coeficientes de determinação, R^2 , apresentados nas Tabelas 10 e 11, para os modelos de difusão pelicular e intrapartícula, respectivamente, nota-se que o modelo que melhor se ajusta aos dados experimentais é o de difusão pelicular para o caso do CuCl_2 , e a difusão intrapartícula é o modelo que melhor se adéqua ao caso do CoCl_2 .

4.5 Adsorção de Íons Metálicos em Batelada

A organomodificação da superfície da sílica gel proporcionou a formação do composto 3(2 amino – 1,3,4 – tiadiazol) sílica gel, conforme reação de síntese apresentada na seção 3.2, denominado neste trabalho por ATDSG. Os grupos tiadiazol ligados quimicamente à superfície da sílica gel funcionam como ligantes monodentados e promovem a formação de complexos com os íons metálicos Cu^{2+} , Co^{2+} e Ni^{2+} através dos átomos de nitrogênio e/ou enxofre presentes em sua estrutura [48]. Assim, os átomos de nitrogênio e de enxofre são os sítios ou centros ativos de adsorção.

Os experimentos de adsorção com as espécies químicas MX_2 ($\text{M} = \text{Cu}$; Co ; Ni e $\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^- , ClO_4^-) nos meios etanólico, cetônico e aquoso, foram realizados usando o ATDSG.

O número de mols de íons metálicos, (q_e), adsorvidos na solução foi calculado utilizando a seguinte equação [19,43,44,45]:

$$q_e = \frac{q_a - q_s}{w} \quad (31)$$

Sendo (q_a) o número inicial de mols de íon metálico na solução; (q_s) é a número de mols de íons metálicos retirados da solução inicial após processo de mistura por meio de agitador magnético, seguido de período de repouso. w é a massa utilizada do adsorvente.

A capacidade máxima de adsorção ($q_{e,\text{max}}$) é uma característica específica de cada material adsorvente e pode ser conhecida quando o número de mols de íons metálicos adsorvidos, (q_e), sobre o ATDSG torna-se constante com a evolução do processo de adsorção. Quando todos os sítios de adsorção tiverem atingido sua capacidade máxima de adsorção, por definição, a adsorção cessa significando que os sítios de adsorção do ATDSG encontram-se no limite de saturação [3,49,50].

Considerando-se que os sítios ativos de adsorção são exclusivamente formados por átomos de nitrogênio e enxofre das moléculas ancoradas, a fração de cobertura (ϕ) representa a fração ocupada pelo íon metálico na superfície [49] do ATDSG. A fração de cobertura pode ser representada pela equação 4.4.

$$\phi = \frac{q_e}{q_0} \quad (32)$$

Sendo, (q_0) a capacidade de adsorção no material adsorvente, ou seja o número de mols de grupos ancorados de 2 – amino – 1,3,4 tiadiazol na superfície de um grama de sílica gel.

Logo, o valor máximo da fração de cobertura ($\phi_{\max}$), ou o limite de saturação sobre a superfície do adsorvente pode ser fornecido pela equação 4.5.

$$\phi_{\max} = \frac{q_{e,\max}}{q_0} \quad (33)$$

A isoterma de adsorção envolve as seguintes variáveis:

q_e - número de mols do soluto adsorvido por unidade de massa do adsorvente;

C_e - concentração de soluto na solução no equilíbrio de adsorção;

ϕ - fração da superfície ocupada pelo metal.

4.5.1 Adsorção dos Íons Cobre

Os resultados obtidos através dos experimentos de adsorção no ATDSG são apresentados sob a forma de isoterma de adsorção nas Tabelas 12 a 19 e Figuras 23 a 25.

Tabela 12 - Adsorção do CuCl_2 sobre o ATDSG em meio etanólico, a 25°C.

$C_e(\frac{\text{mmol}}{\text{L}})$	$q_e(\frac{\text{mmol}}{\text{g}})$	$\phi = \frac{q_e}{q_0}$
0,636	0,148	0,290
0,907	0,168	0,329
1,642	0,211	0,414
2,180	0,232	0,455
2,313	0,245	0,480
3,480	0,269	0,527
4,480	0,275	0,539
5,480	0,280	0,549

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Tabela 13 - Adsorção do CuCl_2 sobre o ATDSG em meio cetônico, a 25°C.

$C_e(\frac{\text{mmol}}{\text{L}})$	$q_e(\frac{\text{mmol}}{\text{g}})$	$\phi = \frac{q_e}{q_0}$
0,260	0,181	0,355
0,556	0,212	0,416
0,780	0,231	0,453
1,683	0,258	0,506

$C_e(\frac{\text{mmol}}{\text{L}})$	$q_e(\frac{\text{mmol}}{\text{g}})$	$\phi = \frac{q_e}{q_0}$
2,550	0,273	0,535
3,550	0,294	0,576
4,280	0,298	0,584
4,894	0,300	0,588

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Tabela 14 - Adsorção do CuCl_2 sobre o ATDSG em meio aquoso, a 25°C.

$C_e(\frac{\text{mmol}}{\text{L}})$	$q_e(\frac{\text{mmol}}{\text{g}})$	$\phi = \frac{q_e}{q_0}$
0,231	0,023	0,045
0,541	0,025	0,049
0,861	0,027	0,053
1,928	0,027	0,053
2,645	0,030	0,059
2,884	0,031	0,061
2,982	0,030	0,059

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Tabela 15 - Adsorção do CuBr_2 sobre o ATDSG em meio etanólico, a 25°C.

$C_e(\frac{\text{mmol}}{\text{L}})$	$q_e(\frac{\text{mmol}}{\text{g}})$	$\phi = \frac{q_e}{q_0}$
0,869	0,134	0,263
1,806	0,203	0,398
2,780	0,241	0,473
3,260	0,252	0,494
3,754	0,255	0,500
4,530	0,260	0,510
5,280	0,265	0,520

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Tabela 16 - Adsorção do CuBr_2 sobre o ATDSG em meio aquoso, a 25°C.

$C_e(\frac{\text{mmol}}{\text{L}})$	$q_e(\frac{\text{mmol}}{\text{g}})$	$\phi = \frac{q_e}{q_0}$
0,236	0,020	0,039

$C_e(\frac{\text{mmol}}{\text{L}})$	$q_e(\frac{\text{mmol}}{\text{g}})$	$\phi = \frac{q_e}{q_0}$
0,544	0,021	0,041
0,867	0,023	0,045
1,312	0,024	0,047
1,879	0,026	0,051
2,975	0,025	0,049

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Tabela 17 - Adsorção do $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ sobre o ATDSG em meio etanólico, a 25°C.

$C_e(\frac{\text{mmol}}{\text{L}})$	$q_e(\frac{\text{mmol}}{\text{g}})$	$\phi = \frac{q_e}{q_0}$
0,618	0,053	0,103
0,850	0,083	0,163
1,634	0,099	0,194
2,761	0,118	0,231
3,625	0,128	0,251
4,329	0,132	0,259
5,168	0,134	0,263

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Tabela 18 - Adsorção do $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ sobre o ATDSG em meio cetônico, a 25°C.

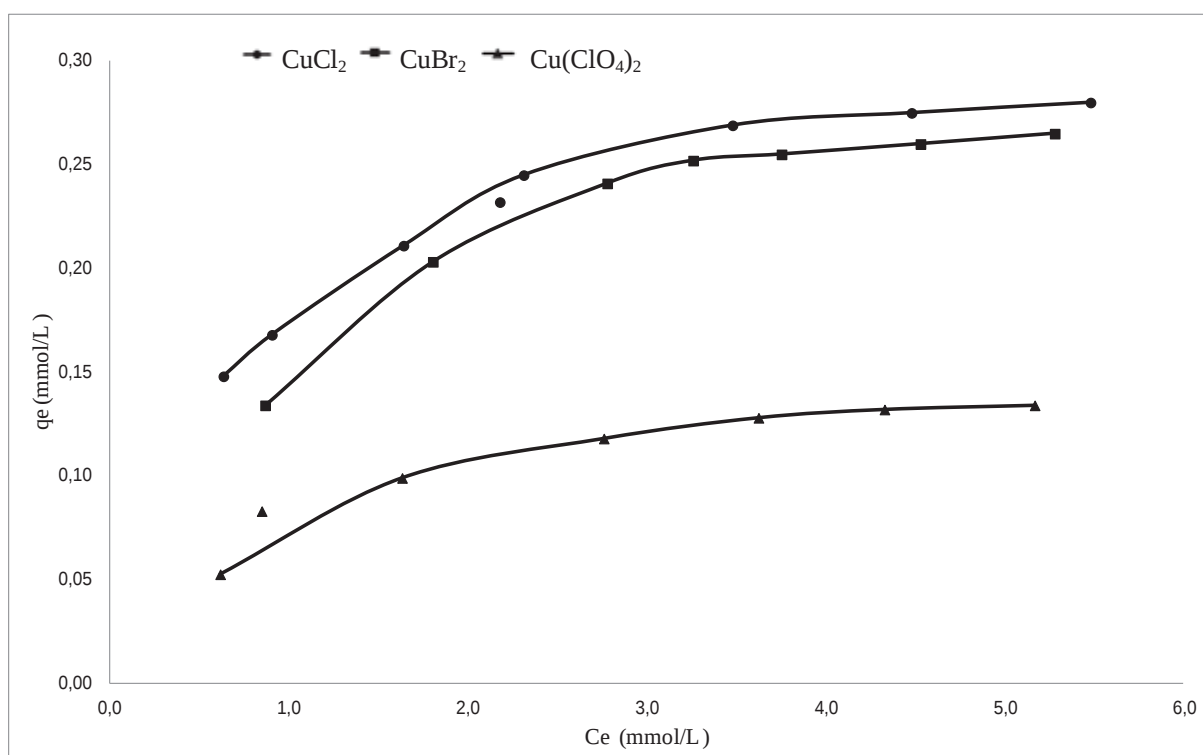
$C_e(\frac{\text{mmol}}{\text{L}})$	$q_e(\frac{\text{mmol}}{\text{g}})$	$\phi = \frac{q_e}{q_0}$
0,249	0,084	0,165
0,442	0,096	0,188
0,734	0,106	0,208
1,581	0,121	0,237
2,384	0,129	0,253
3,228	0,135	0,265
4,126	0,137	0,269
5,002	0,138	0,271

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

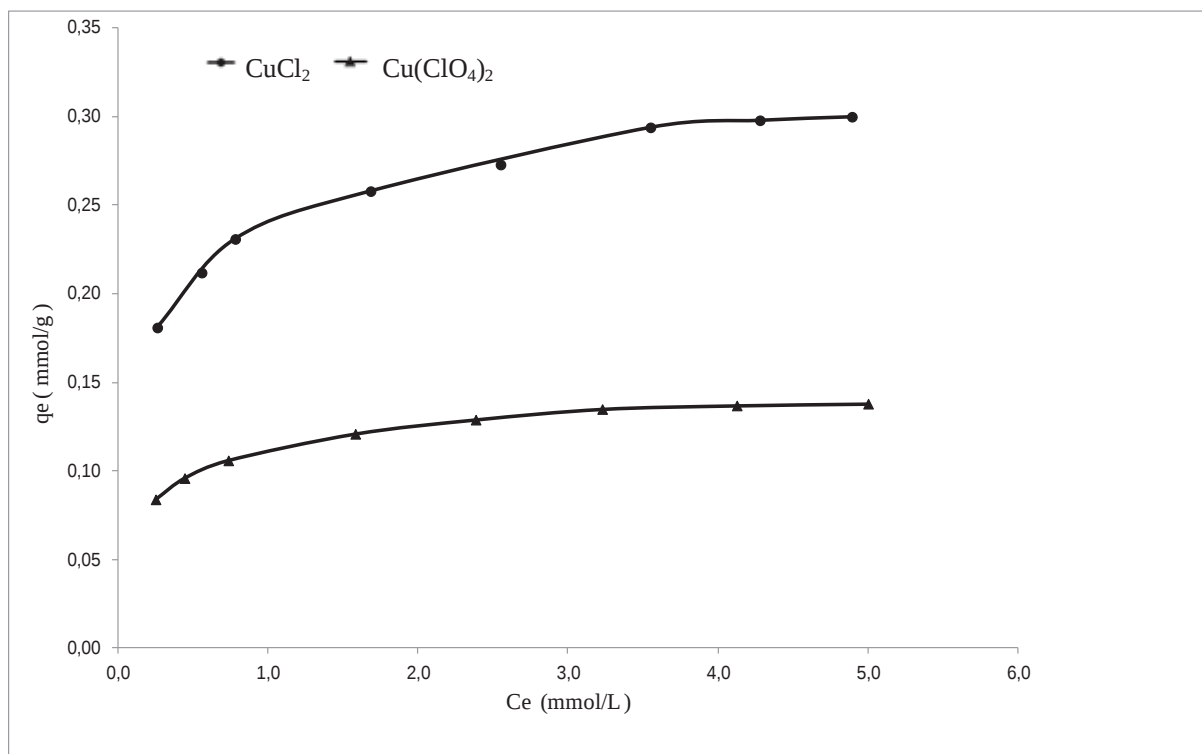
Tabela 19 - Adsorção do $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ sobre o ATDSG em meio aquoso, a 25°C .

$C_e(\frac{\text{mmol}}{\text{L}})$	$q_e(\frac{\text{mmol}}{\text{g}})$	$\phi = \frac{q_e}{q_0}$
0,261	0,003	0,006
0,745	0,006	0,012
0,947	0,008	0,016
1,350	0,010	0,020
1,840	0,011	0,022
2,861	0,012	0,024
3,243	0,013	0,025

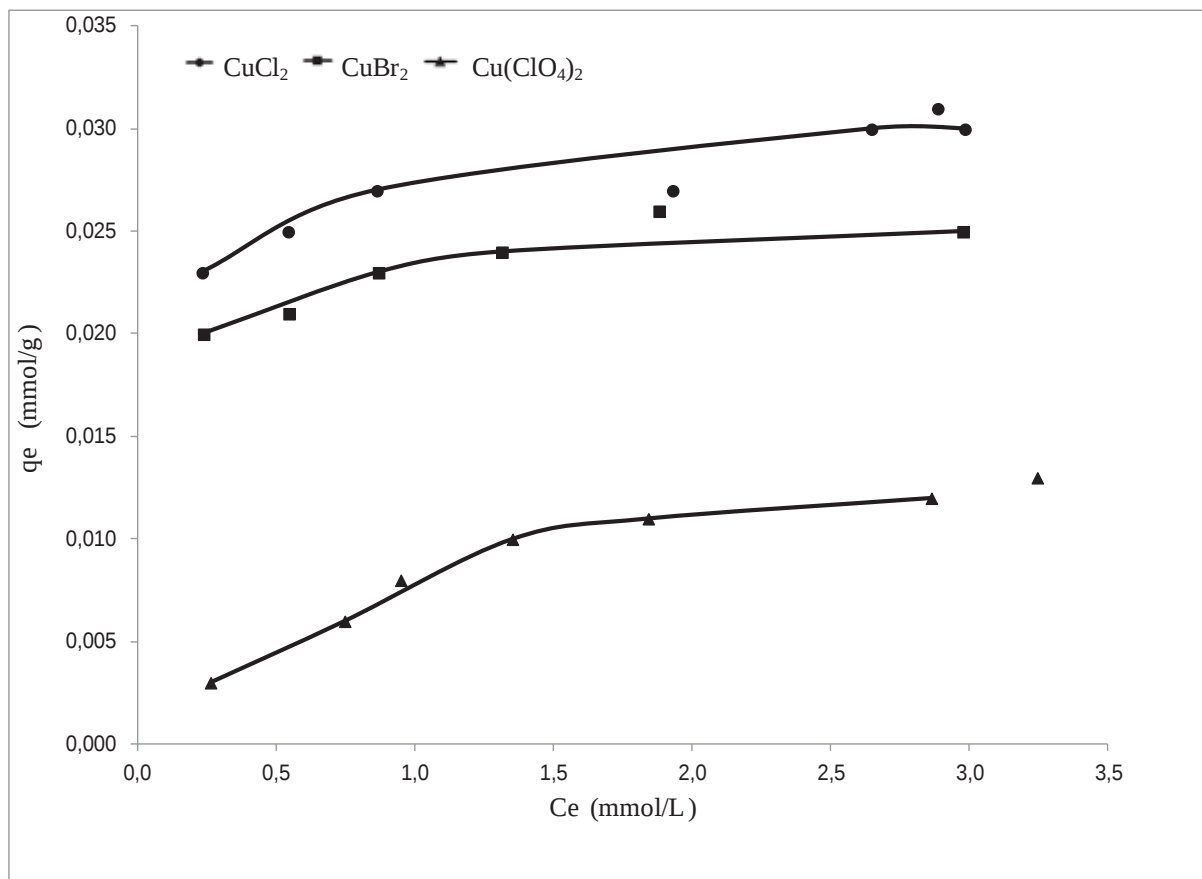
Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Figura 23 - Isotermas de adsorção sobre o ATDSG em meio etanólico, a 25°C .

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Figura 24- Isotermas de adsorção sobre o ATDSG em meio cetônico, a 25 °C.

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Figura 25 - Isotermas de adsorção sobre o ATDSG em meio aquoso, a 25 °C.

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Comparando-se a capacidade de adsorção (q_e) dos sais de cobre no material adsorvente, *ATDSG*, a maior adsorção ocorreu para o $CuCl_2$ em meio cetônico. Percebe-se, que os solventes e os ânions dos sais exercem influência no processo de adsorção.

Nos solventes testados a maior adsorção dos íons de cobre ocorreu em acetona quando comparados ao etanol e à água. A razão é que o etanol e a água por apresentarem maior polaridade (ponte de hidrogênio) em relação à acetona, podem mais facilmente solvatar os grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente e competir com os íons metálicos pelos sítios de adsorção disponíveis no *ATDSG*.

O efeito da solvatação dos grupos funcionais na superfície do adsorvente pode ser explicado através da constante dielétrica e da polaridade dos solventes.

Como a acetona possui menor constante dielétrica, a mesma apresenta menor polaridade e por isso é menos solvatante do que o etanol e a água. De tal modo, que as interações dos grupos polares da acetona com os sítios de adsorção do *ATDSG* ocorrem fracamente. Adicionalmente, os cátions e os ânions estão mais associados neste solvente permitindo, assim, uma maior interação dos íons metálicos com a superfície organofuncionalizada, facilitando o processo de adsorção.

Por outro lado, os solventes etanol e água por apresentarem maior constante dielétrica solvaram mais facilmente os íons em solução, fazendo com que ocorra uma diminuição no grau de adsorção e, conseqüentemente reduzindo a formação de complexos na superfície do *ATDSG* [40,43,48].

Analisando-se a capacidade de adsorção do *ATDSG* considerando os diferentes ânions dos sais de cobre, observou-se que a maior adsorção deu-se para os ânions cloreto quando comparados aos ânions brometo e perclorato.

As forças eletrostáticas que mantêm unidos os sais de cobre são mais intensas para o $CuCl_2$ em relação ao $CuBr_2$. Logo, no $CuCl_2$ os íons encontram-se mais associados facilitando as interações com sítios de adsorção do *ATDSG*, justificando, assim, a maior adsorção do $CuCl_2$ em relação ao $CuBr_2$.

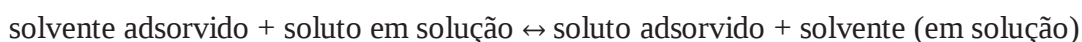
A menor adsorção do $Cu(ClO_4)_2$, é conseqüência da pobre habilidade de coordenação do $(ClO_4)^-$ em relação aos demais sais analisados, restringindo a sua participação na formação de complexos metálicos na superfície do *ATDSG* [6,51,52].

A partir dos resultados obtidos para as isotermas de adsorção para o *ATDSG*, expresso em fração de cobertura versus a concentração, observa-se um valor que tende a 0,5 para a

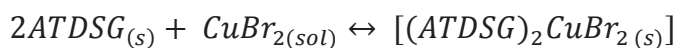
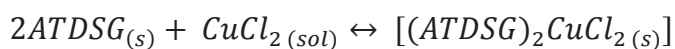
fração ocupada, (ϕ), no ponto em que (q_e) torna-se constante, para $CuCl_2$ e $CuBr_2$ nos meios cetônico e etanólico. Para o $Cu(ClO_4)_2$ a fração ocupada aproxima-se de 0,25 tanto em meio cetônico como em meio etanólico.

Isto sugere uma relação metal/ligante para o $CuCl_2$ e $CuBr_2$ de 1: 2, ou seja, cada íon metálico está coordenado a dois átomos de nitrogênio e/ou enxofre livres correspondentes a dois grupos 2 – amino – 1,3,4 – tiadiazol suportados na superfície. Para o caso do $Cu(ClO_4)_2$ a relação é de 1: 4 , isto é, cada íon metálico está coordenado a quatro átomos de nitrogênio e/ou enxofre livres correspondentes a quatro grupos tiadiazol ancorados na superfície [48,50].

A difusão do íon metálico na interface solução-sólido ocorre sem a dissociação do cátion e do ânion, portanto, o soluto também pode ser tratado como uma espécie neutra. Se o ligante for neutro, então o processo de adsorção pode ser representado pelo equilíbrio [6] conforme ilustrado no esquema reacional abaixo:

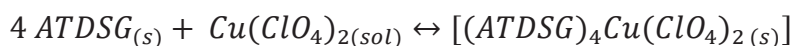


Deste modo, pode-se propor o equilíbrio de adsorção [6,43,48] para a relação metal/ligante 1: 2 conforme ilustrados nos esquemas reacionais a seguir:



sendo que (s) e (sol) representam a fase sólida e o solvente, respectivamente.

Para o caso metal/ligante 1: 4 o esquema correspondente é apresentado a seguir:



A baixa afinidade do $Cu(ClO_4)_2$ em relação à fase sólida é uma consequência da pobre habilidade de coordenação do ClO_4^- , limitando, assim, a formação de complexo na superfície do ATDSG [6,52].

4.5.2 Adsorção dos Íons Cobalto

À semelhança do que foi apresentados para a adsorção dos íons cobre, apresentado na sub-seção anterior, obteve-se os resultados experimentais de adsorção no ATDSG para os íons cobalto que são apresentados sob a forma de isoterma de adsorção nas Tabelas 20 a 28 e Figuras 26 a 28.

Tabela 20 - Adsorção do CoCl_2 sobre o ATDSG em meio etanólico, a 25°C .

$\text{Ce}(\frac{\text{mmol}}{\text{L}})$	$q_e(\frac{\text{mmol}}{\text{g}})$	$\phi = \frac{q_e}{q_0}$
0,648	0,135	0,264
1,030	0,156	0,305
1,852	0,187	0,366
2,500	0,216	0,423
3,482	0,251	0,492
4,684	0,261	0,511
5,212	0,263	0,515

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Tabela 21 - Adsorção do CoCl_2 sobre o ATDSG em meio cetônico, a 25°C .

$\text{Ce}(\frac{\text{mmol}}{\text{L}})$	$q_e(\frac{\text{mmol}}{\text{g}})$	$\phi = \frac{q_e}{q_0}$
0,453	0,168	0,329
0,922	0,194	0,380
1,529	0,225	0,441
2,351	0,244	0,478
3,186	0,259	0,507
4,482	0,269	0,527
5,112	0,270	0,529

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Tabela 22 - Adsorção do CoCl_2 sobre o ATDSG em meio aquoso, a 25°C .

$\text{Ce}(\frac{\text{mmol}}{\text{L}})$	$q_e(\frac{\text{mmol}}{\text{g}})$	$\phi = \frac{q_e}{q_0}$
0,244	0,018	0,035
0,588	0,020	0,039
0,893	0,021	0,041
2,001	0,022	0,043
2,864	0,023	0,045
2,899	0,023	0,045
2,952	0,023	0,045

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Tabela 23 - Adsorção do CoBr_2 sobre o ATDSG em etanólico, a 25°C .

$\text{Ce}(\frac{\text{mmol}}{\text{L}})$	$q_e(\frac{\text{mmol}}{\text{g}})$	$\phi = \frac{q_e}{q_0}$
0,901	0,120	0,235
1,518	0,144	0,282
2,354	0,176	0,345
3,123	0,201	0,394
3,948	0,236	0,462
4,942	0,246	0,482
5,561	0,248	0,486

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Tabela 24 - Adsorção do CoBr_2 sobre o ATDSG em cetônico, a 25°C .

$\text{Ce}(\frac{\text{mmol}}{\text{L}})$	$q_e(\frac{\text{mmol}}{\text{g}})$	$\phi = \frac{q_e}{q_0}$
0,794	0,139	0,272
1,358	0,167	0,327
2,131	0,202	0,396
2,945	0,238	0,466
3,540	0,249	0,488
4,785	0,257	0,503
5,362	0,261	0,511

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Tabela 25 - Adsorção do CoBr_2 sobre o ATDSG em aquoso, a 25°C .

$\text{Ce}(\frac{\text{mmol}}{\text{L}})$	$q_e(\frac{\text{mmol}}{\text{g}})$	$\phi = \frac{q_e}{q_0}$
0,251	0,016	0,031
0,607	0,018	0,035
0,923	0,019	0,037
2,210	0,020	0,039
2,896	0,020	0,039
2,968	0,020	0,039
2,984	0,020	0,039

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Tabela 26 - Adsorção do $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$ sobre o ATDSG em etanólico, a 25°C.

$\text{Ce}(\frac{\text{mmol}}{\text{L}})$	$q_e(\frac{\text{mmol}}{\text{g}})$	$\phi = \frac{q_e}{q_0}$
0,626	0,048	0,094
0,943	0,071	0,139
1,854	0,088	0,172
2,945	0,102	0,200
4,025	0,119	0,233
5,016	0,123	0,241
5,649	0,126	0,247

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Tabela 27 - Adsorção do $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$ sobre o ATDSG em cetônico, a 25°C.

$\text{Ce}(\frac{\text{mmol}}{\text{L}})$	$q_e(\frac{\text{mmol}}{\text{g}})$	$\phi = \frac{q_e}{q_0}$
0,598	0,076	0,149
0,874	0,080	0,156
1,632	0,104	0,203
2,842	0,118	0,231
3,849	0,124	0,243
4,891	0,128	0,250
5,288	0,129	0,252

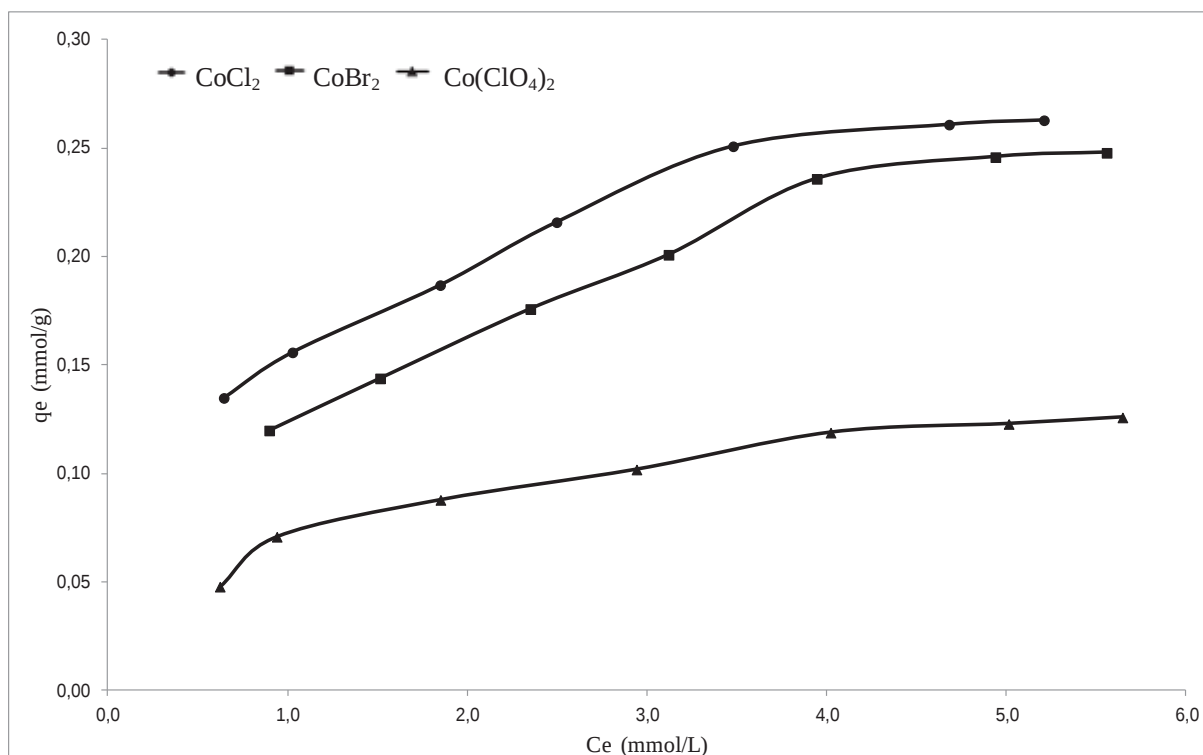
Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Tabela 28 - Adsorção do $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$ sobre o ATDSG em aquoso, a 25°C.

$\text{Ce}(\frac{\text{mmol}}{\text{L}})$	$q_e(\frac{\text{mmol}}{\text{g}})$	$\phi = \frac{q_e}{q_0}$
0,265	0,002	0,003
0,684	0,005	0,009
0,967	0,006	0,011
2,243	0,009	0,017
2,901	0,010	0,019
2,976	0,010	0,019
2,984	0,010	0,019

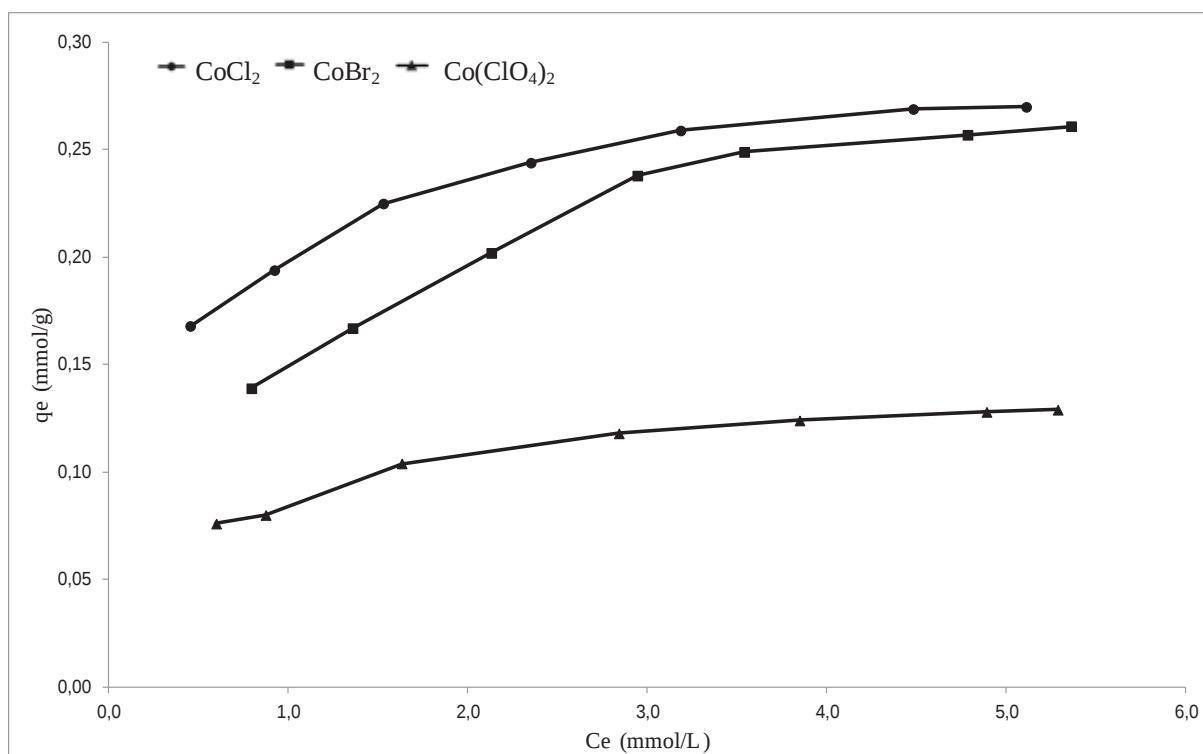
Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Figura 26 - Isotermas de adsorção sobre o ATDSG em meio etanólico, a 25 °C.

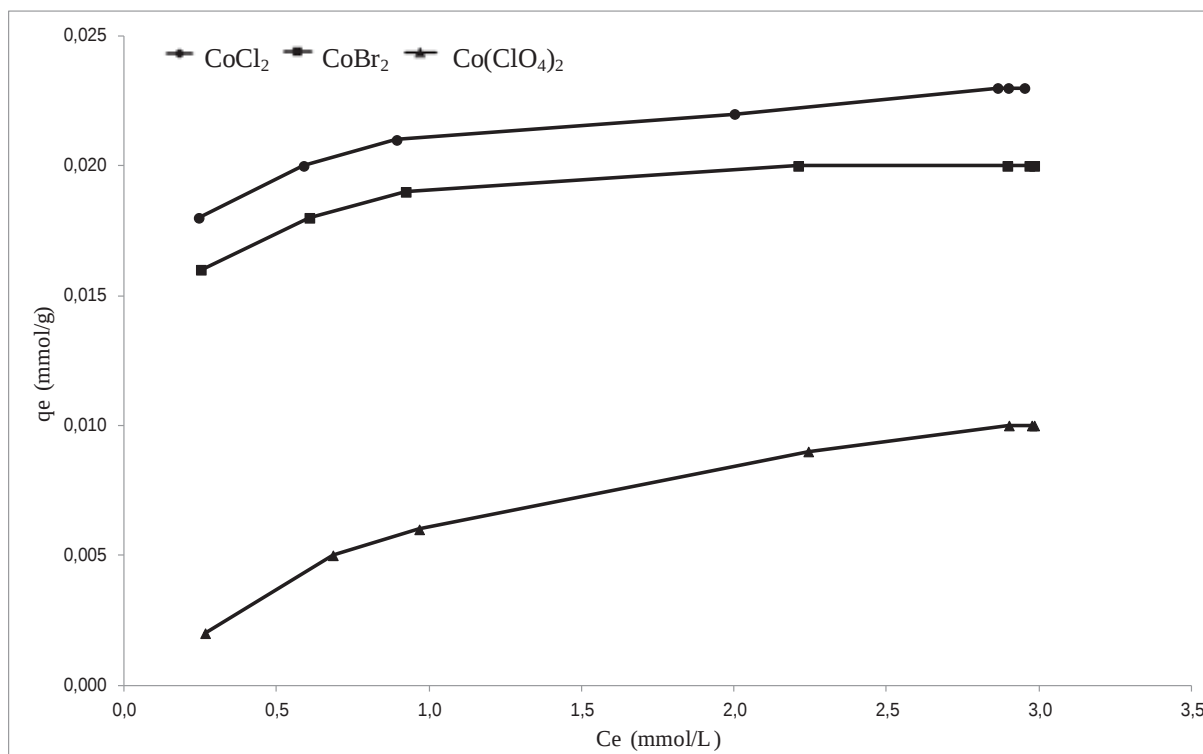


Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Figura 27 - Isotermas de adsorção sobre o ATDSG em meio cetônico, a 25 °C.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Figura 28 - Isotermas de adsorção sobre o ATDSG em meio aquoso, a 25 °C.

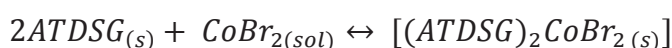
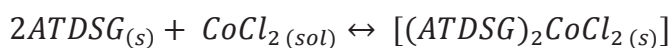
Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Analisando-se os resultados experimentais para a capacidade de adsorção (q_e) dos sais de cobalto no material adsorvente, *ATDSG*, constatou-se que a maior capacidade de adsorção deu-se para o $CoCl_2$ em meio cetônico. Nota-se, que o processo de adsorção é influenciado pelos solventes e os ânions dos sais.

Para os solventes testados a maior adsorção dos íons de cobalto ocorreu em acetona quando comparados ao etanol e à água. Isto deve-se ao fato de que o etanol e a água podem mais facilmente solvatar os grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente e competir com os íons metálicos pelos sítios de adsorção disponíveis [43] no *ATDSG*.

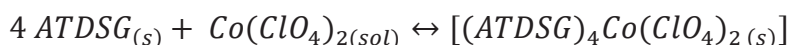
As razões qualitativas do comportamento descrito no parágrafo anterior são similares àqueles descritas na subseção anterior a qual trata da adsorção de íons cobre.

Assim, pode-se propor o equilíbrio de adsorção [6, 44] para a relação metal/ligante 1: 2 conforme ilustrados nos esquemas reacionais.



sendo que (s) e (sol) representam a fase sólida e o solvente, respectivamente.

Para o caso metal/ligante 1: 4 o esquema correspondente é apresentado a seguir:



Similarmente, ao que ocorre com o perclorato de cobre, o perclorato de cobalto, $Co(ClO_4)_2$, tem baixa afinidade em relação à fase sólida. Consequência da pobre habilidade de coordenação do ClO_4^- , limitando a formação de complexo na superfície do ATDSG [43,50].

4.5.3-Adsorção dos Íons Níquel

Os resultados obtidos através dos experimentos de adsorção dos sais de níquel no ATDSG são apresentados sob a forma de isoterma de adsorção nas Tabelas 29 a 37 e Figuras 29 a 31.

Tabela 29 - Adsorção do $NiCl_2$ sobre o ATDSG em etanólico, a 25°C.

$C_e(\frac{mmol}{L})$	$q_e(\frac{mmol}{g})$	$\phi = \frac{q_e}{q_0}$
0,382	0,108	0,211
0,784	0,118	0,231
1,325	0,134	0,262
2,541	0,158	0,309
3,012	0,164	0,321
4,848	0,186	0,364
5,324	0,190	0,372
5,552	0,190	0,372

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Tabela 30 - Adsorção do $NiCl_2$ sobre o ATDSG em cetônico, a 25°C.

$C_e(\frac{mmol}{L})$	$q_e(\frac{mmol}{g})$	$\phi = \frac{q_e}{q_0}$
0,304	0,110	0,215
0,698	0,123	0,241
1,163	0,146	0,286
2,002	0,165	0,323
3,241	0,194	0,380
4,496	0,212	0,415
5,017	0,214	0,419
5,269	0,214	0,419

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Tabela 31 - Adsorção do NiCl_2 sobre o ATDSG aquoso, a 25°C .

$\text{Ce}(\frac{\text{mmol}}{\text{L}})$	$q_e(\frac{\text{mmol}}{\text{g}})$	$\phi = \frac{q_e}{q_0}$
0,202	0,014	0,027
0,604	0,017	0,033
0,901	0,018	0,035
1,896	0,019	0,037
2,687	0,019	0,037
2,866	0,019	0,037
2,983	0,019	0,037

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Tabela 32 - Adsorção do NiBr_2 sobre o ATDSG em etanólico, a 25°C .

$\text{Ce}(\frac{\text{mmol}}{\text{L}})$	$q_e(\frac{\text{mmol}}{\text{g}})$	$\phi = \frac{q_e}{q_0}$
0,504	0,101	0,198
0,736	0,112	0,219
0,993	0,124	0,243
1,697	0,142	0,278
2,864	0,163	0,319
3,008	0,165	0,323
4,635	0,179	0,350
5,001	0,179	0,350

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Tabela 33 - Adsorção do NiBr_2 sobre o ATDSG em cetônico, a 25°C .

$\text{Ce}(\frac{\text{mmol}}{\text{L}})$	$q_e(\frac{\text{mmol}}{\text{g}})$	$\phi = \frac{q_e}{q_0}$
0,496	0,106	0,207
0,642	0,116	0,227
1,003	0,141	0,276
1,496	0,160	0,313
2,792	0,184	0,360
3,948	0,196	0,384
4,894	0,199	0,390

$C_e(\frac{\text{mmol}}{\text{L}})$	$q_e(\frac{\text{mmol}}{\text{g}})$	$\phi = \frac{q_e}{q_0}$
4,998	0,200	0,392

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Tabela 34 - Adsorção do NiBr_2 sobre o ATDSG em aquoso, a 25°C.

$C_e(\frac{\text{mmol}}{\text{L}})$	$q_e(\frac{\text{mmol}}{\text{g}})$	$\phi = \frac{q_e}{q_0}$
0,264	0,010	0,019
0,599	0,012	0,023
0,935	0,014	0,027
1,264	0,015	0,029
2,846	0,016	0,031
3,002	0,016	0,031
3,114	0,016	0,031

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Tabela 35 - Adsorção do $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$ sobre o ATDSG em etanólico a 25°C.

$C_e(\frac{\text{mmol}}{\text{L}})$	$q_e(\frac{\text{mmol}}{\text{g}})$	$\phi = \frac{q_e}{q_0}$
0,491	0,052	0,102
0,645	0,062	0,122
0,994	0,080	0,157
1,642	0,090	0,176
2,846	0,100	0,196
3,867	0,102	0,200
4,868	0,103	0,202

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Tabela 36 - Adsorção do $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$ sobre o ATDSG em cetônico, a 25°C.

$C_e(\frac{\text{mmol}}{\text{L}})$	$q_e(\frac{\text{mmol}}{\text{g}})$	$\phi = \frac{q_e}{q_0}$
0,482	0,058	0,113
0,741	0,071	0,139
0,985	0,084	0,164
1,458	0,096	0,188

$C_e(\frac{\text{mmol}}{\text{L}})$	$q_e(\frac{\text{mmol}}{\text{g}})$	$\phi = \frac{q_e}{q_0}$
2,801	0,106	0,207
3,765	0,108	0,211
4,692	0,108	0,211

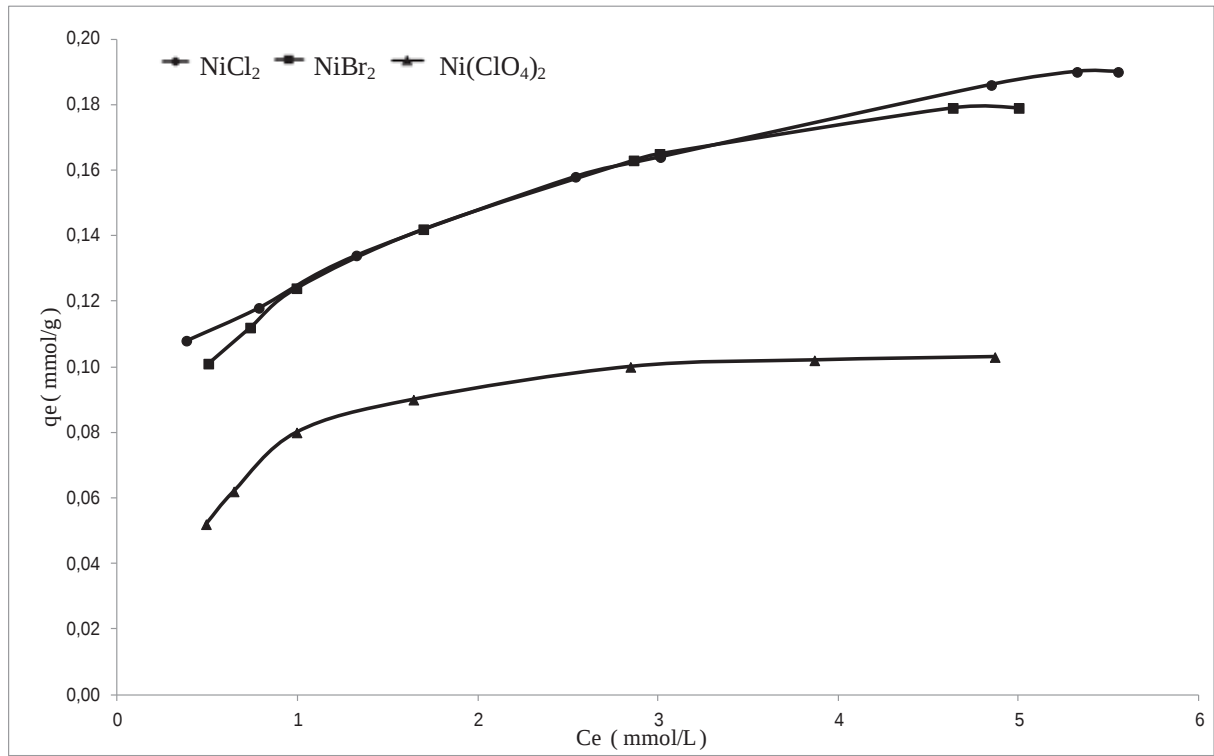
Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Tabela 37 - Adsorção do $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$ sobre o ATDSG em aquoso, a 25°C.

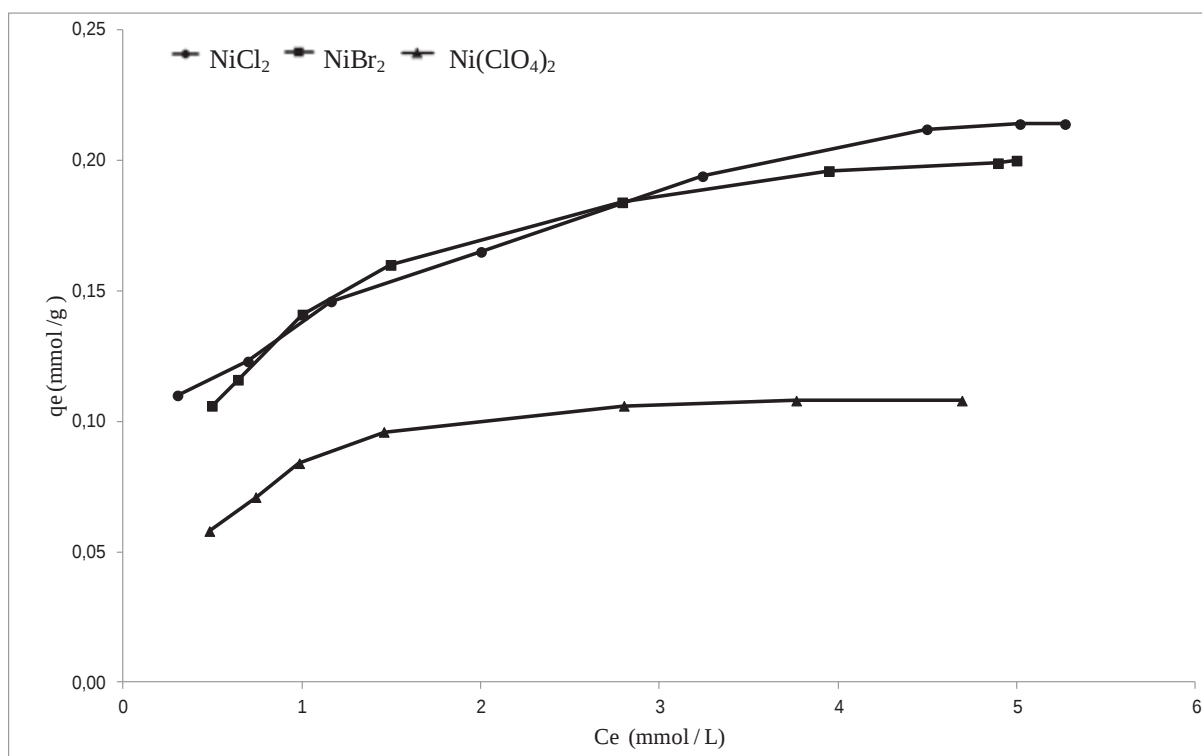
$C_e(\frac{\text{mmol}}{\text{L}})$	$q_e(\frac{\text{mmol}}{\text{g}})$	$\phi = \frac{q_e}{q_0}$
0,481	0,004	0,007
0,645	0,005	0,009
0,882	0,006	0,011
1,345	0,006	0,011
2,259	0,009	0,017
2,648	0,009	0,017
2,802	0,009	0,017

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

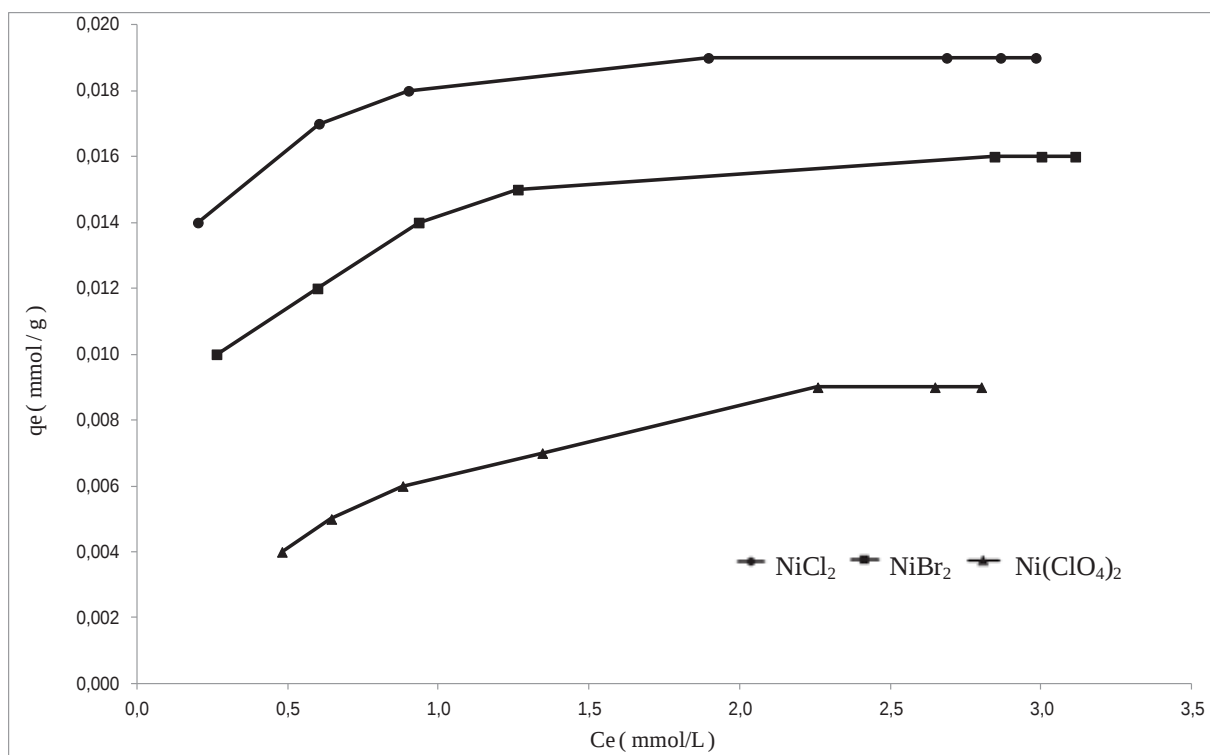
Figura 29 - Isoterma de adsorção sobre o ATDSG em meio etanólico, a 25°C.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Figura 30 - Isoterma de adsorção sobre o ATDSG em meio cetônico, a 25°C.

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Figura 31 - Isoterma de adsorção sobre o ATDSG em meio aquoso, a 25 °C.

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Para os resultados experimentais da capacidade de adsorção (q_e) dos sais de níquel no material adsorvente, *ATDSG*, constatou-se que a maior capacidade de adsorção deu-se para o $NiCl_2$ em meio cetônico.

De modo semelhante ao que ocorreu para os casos com sais de cobre e sais de cobalto, para os solventes testados a maior adsorção dos íons de níquel ocorreu em acetona quando comparados ao etanol e à água. Isto deve-se ao fato de que o etanol e a água podem mais facilmente solvatar os grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente e competir com os íons metálicos pelos sítios de adsorção disponíveis [51,52] no *ATDSG*.

As razões qualitativas do comportamento descrito no parágrafo anterior são similares àqueles descritas nas subseções anteriores as quais tratam da adsorção de íons cobre e íons cobalto.

Durante a realização dos experimentos houve a evidencia visual da formação de complexos de Ni^{2+} , devido ao fato que o substrato passou a exibir coloração azul-esverdeada em todos os meios testados. Tal fato está em conformidade com o relatado na literatura [53].

4.6 APLICAÇÃO DOS DADOS EXPERIMENTAIS NO MÉTODO DE LANGMUIR E SEUS DERIVADOS.

Os dados experimentais obtidos usando o conceito de isothermas de adsorção para os sistemas $CuCl_2/ATDSG$, $CuBr_2/ATDSG$, $Cu(ClO_4)_2/ATDSG$; $CoCl_2/ATDSG$, $CoBr_2/ATDSG$, $Co(ClO_4)_2/ATDSG$; $NiCl_2/ATDSG$, $NiCl_2/ATDSG$, $Ni(ClO_4)_2/ATDSG$, em meio aquoso e não-aquoso são relacionados aos parâmetros obtidos do modelo de Langmuir e de alguns modelos dele derivados, com a finalidade de evidenciar o equilíbrio de adsorção [15] deste sistema e a formação de complexos dos íons Cu^{2+} ; Co^{2+} ; Ni^{2+} com os átomos que constituem os sítios de adsorção do *ATDSG*.

Os dados experimentais, obtidos sob a condição de adsorção isotérmica, apresentados nas Figuras 23 a 31, foram ajustados aos modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin e Dubinin-Radushkevich (D-R). Para estes ajustes utilizou-se os mesmos procedimentos descritos na seção 4.4.

4.6.1 ÍONS COBRE

4.6.1.1 Modelo de Langmuir

A Tabela 38 mostra os parâmetros para o modelo de Langmuir.

Tabela 38 - Parâmetros obtidos usando o modelo de Langmuir para a adsorção em solução de complexos suportados no ATDSG.

Complexo suportado	Solvente	$q_{e,max}(\frac{mmol}{g})$	ϕ_{max}	$q_m(\frac{mmol}{g})$	$b \cdot 10^{-3}(\frac{mol}{L})$	R_L	R^2
<i>CuCl₂/ATDSG</i>	etanol	0,280	0,549	0,320	1,25	0,127	0,9986
	acetona	0,300	0,588	0,310	3,32	0,057	0,9984
	Água	0,030	0,059	0,031	7,09	0,045	0,9946
<i>CuBr₂/ATDSG</i>	etanol	0,265	0,520	0,326	0,91	0,172	0,9947
	Água	0,025	0,049	0,026	10,39	0,031	0,9977
<i>Cu(ClO₄)₂/ATDSG</i>	etanol	0,134	0,263	0,163	0,94	0,170	0,9933
	acetona	0,138	0,271	0,144	4,15	0,125	0,9955
	Água	0,013	0,025	0,018	12,21	0,063	0,9917

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Os valores de ϕ_{max} , $q_{e,max}$, foram obtidos da isoterma de adsorção e comparados aos parâmetros resultantes da aplicação do modelo de Langmuir, q_m e b .

Comparando-se os valores de q_m com os de $q_{e,max}$ nota-se que os valores de $q_{e,max}$ tendem a aproximar-se dos valores de q_m na condição de saturação para a maioria dos complexos suportados no ATDSG. Relacionando-se q_m e b observou-se que estes parâmetros são inversamente proporcionais entre si. Os valores de b , obtidos para todos os complexos suportados no ATDSG, são maiores quando em meio aquoso. Este fato é devido à facilidade com que os íons metálicos adsorvidos são desorvidos da superfície para a solução [16].

Por outro lado, para os complexos suportados em meio cetônico e etanólico os valores de b são menores do que os apresentados em meio aquoso, ou seja, os íons metálicos não são tão facilmente liberados da superfície adsorvente, o que apresenta coerência com os resultados obtidos no processo de adsorção [16].

Os valores de R_L indicam um processo favorável de adsorção e os coeficientes de determinação apresentaram valores maiores que 0,99 para todos os complexos suportados no ATDSG.

Portanto, estes resultados indicam que os dados experimentais se ajustam de forma satisfatória ao modelo de Langmuir para todos os casos pesquisados.

4.6.1.2 Modelo de Freundlich

Tabela 39 - Parâmetros obtidos usando o modelo de Freundlich para a adsorção em solução de complexos suportados no ATDSG.

Complexo suportado	Solvente	n	$q_{e,max}(\frac{mmol}{g})$	$k_f(\frac{mmol}{g})$	R^2
$CuCl_2/ATDSG$	etanol	3,23	0,280	0,170	0,9647
	acetona	5,85	0,300	0,233	0,9899
	água	9,48	0,030	0,026	0,9207
$CuBr_2/ATDSG$	etanol	2,62	0,265	0,152	0,9294
	água	9,43	0,025	0,020	0,8995
$Cu(ClO_4)_2/ATDSG$	etanol	2,55	0,134	0,076	0,9009
	acetona	5,98	0,138	0,109	0,9829
	água	1,73	0,013	0,007	0,9532

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Os valores de $q_{e,max}$, foram obtidos das isotermas de adsorção e os parâmetros n , k_f e R^2 são resultantes da aplicação do modelo de Freundlich.

Comparando-se os valores de $q_{e,max}$ com o parâmetro k_f para os complexos suportados no ATDSG, percebe-se que os valores de $q_{e,max}$ e k_f no ponto de saturação tornam-se próximos para solução aquosa. Entretanto, para solução não aquosa estes valores tendem a se aproximar apenas para a acetona, enquanto que para o etanol estes valores apresentam-se bem distantes. Este fato pode ocorrer em virtude do modelo de Freundlich não limitar a capacidade de adsorção, deixando a quantidade adsorvida aumentar indefinidamente quando a concentração aumentar indefinidamente. Naturalmente, essa é apenas uma possibilidade conceitual visto que as quantidades de massas envolvidas serem finitas e, portanto, também suas concentrações. O parâmetro n apresentou valor maior do que a unidade em todos os complexos suportados no ATDSG o que indica um processo de adsorção favorável [19]. Os coeficientes de determinação apresentaram valores na faixa de 0,8995 a 0,9899 para todos os complexos suportados no ATDSG. Logo, os resultados obtidos através dos coeficientes de determinação deste modelo são inferiores a 0,99. Assim, os resultados são satisfatórios, embora com coeficientes de determinação menores que os obtidos para o modelo de Langmuir.

4.6.1.3 Modelo Temkin

A Tabela 40 mostra os parâmetros obtidos para o modelo de Temkin.

Tabela 40 - Parâmetros obtidos usando o modelo de Temkin para a adsorção em solução de complexos suportados no ATDSG.

Complexo suportado	Solvente	$A(\frac{L}{mmol})$	B	R^2
$CuCl_2/ATDSG$	etanol	15,6	0,0530	0,9807
	acetona	312,02	0,0412	0,9960
	água	14870,62	0,0028	0,9077
$CuBr_2/ATDSG$	etanol	7,93	0,0744	0,9585
	água	15782,65	0,0024	0,8895
$Cu(ClO_4)_2/ATDSG$	etanol	9,12	0,0360	0,9614
	acetona	412,19	0,0186	0,9930
	água	7,767	0,0040	0,9773

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Para o $CuCl_2$ e o $Cu(ClO_4)_2$ em acetona os coeficientes de determinação apresentam valores elevados, maiores que aqueles apresentados para o modelo de Freundlich e menores que os apresentados para o modelo de Langmuir. Assim, os dados experimentais apresentam boa aproximação ao modelo Temkin. Por outro lado, para os demais complexos suportados no ATDSG os valores obtidos para seus respectivos coeficientes de determinação situaram-se em valores de 0,8895 a 0,9960, os quais também são considerados insatisfatórios para demonstrar o equilíbrio do sistema através da isoterma de Temkin.

4.6.1.4 Modelo Dubinin-Radushkevich

A Tabela 41 apresenta os parâmetros obtidos a partir dos dados experimentais ajustados ao modelo Dubinin-Radushkevich.

Tabela 41 - Parâmetros obtidos usando o modelo de Dubinin-Radushkevich para a adsorção em solução de complexos suportados no ATDSG.

Complexo suportado	Solvente	$B_1 (\frac{mol^2}{kJ^2})$	$q_m (\frac{mmol}{g})$	$q_{e,max} (\frac{mmol}{g})$	R^2
$CuCl_2/ATDSG$	etanol	-1×10^{-7}	0,271	0,280	0,9397
	acetona	-4×10^{-8}	0,284	0,300	0,8900
	água	-2×10^{-8}	0,029	0,030	0,7932

Complexo suportado	Solvente	$B_1 (\frac{mol^2}{kJ^2})$	$q_m (\frac{mmol}{g})$	$q_{e,max} (\frac{mmol}{g})$	R^2
<i>CuBr₂/ATDSG</i>	etanol	-2×10^{-7}	0,271	0,265	0,9910
	água	-2×10^{-8}	0,024	0,025	0,7975
<i>Cu(ClO₄)₂/ATDSG</i>	etanol	-2×10^{-7}	0,134	0,134	0,9677
	acetona	-4×10^{-8}	0,130	0,138	0,9254
	água	1×10^{-7}	0,011	0,013	0,9349

Fonte: Elaboração do próprio autor

Após a determinação dos parâmetros obtidos pelo modelo Dubinin-Radushkevich observou-se a ocorrência de dois valores insatisfatórios para os coeficientes de determinação para os complexos suportados *CuBr₂* e *CuCl₂* em meio aquoso. Entretanto, para os demais complexos suportados no *ATDSG* os coeficientes apresentam valores satisfatórios. Assim, seu equilíbrio não justifica-se pela isoterma adsorção de Dubinin-Radushkevich.

4.6.2 ÍONS COBALTO

4.6.2.1 Modelo de Langmuir

A Tabela 42 mostra os parâmetros para o modelo de Langmuir.

Tabela 42 - Parâmetros obtidos usando o modelo de Langmuir para a adsorção em solução de complexos suportados no ATDSG.

Complexo suportado	Solvente	$q_{e,max} (\frac{mmol}{g})$	ϕ_{max}	$q_m (\frac{mmol}{g})$	$b (\frac{mmol}{L})$	R_L	R^2
<i>CoCl₂/ATDSG</i>	etanol	0,263	0,51	0,317	0,943	0,169	0,9934
	acetona	0,270	0,52	0,292	2,37	0,076	0,9993
	água	0,023	0,045	0,023	9,69	0,033	0,9965
<i>CoBr₂/ATDSG</i>	etanol	0,248	0,48	0,334	0,530	0,025	0,9862
	acetona	0,261	0,51	0,317	0,909	0,170	0,9960
	água	0,020	0,039	0,020	13,66	0,023	0,9999
<i>Co(ClO₄)₂/ATDSG</i>	etanol	0,126	0,24	0,155	0,75	0,190	0,9952
	acetona	0,129	0,25	0,144	1,613	0,104	0,9994
	água	0,010	0,019	0,015	0,64	0,343	0,9919

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Da análise dos valores de q_m com os de $q_{e,max}$ nota-se que os valores de $q_{e,max}$ tendem a aproximar-se dos valores de q_m na condição de saturação para a maioria dos complexos suportados no ATDSG.

Os valores de R_L indicam um processo favorável de adsorção e os coeficientes de determinação apresentaram valores próximos da unidade para todos os complexos suportados no ATDSG.

Assim, os resultados do ajuste de dados indicam que os dados experimentais se ajustam de forma satisfatória ao modelo de Langmuir para todos os casos pesquisados.

4.6.2.2 Modelo de Freundlich

A Tabela 43 ilustra os parâmetros obtidos para modelo de Freundlich.

Tabela 43 - Parâmetros obtidos usando o modelo de Freundlich para a adsorção em solução de complexos suportados no ATDSG.

Complexo suportado	Solvente	n	$q_{e,max}(\frac{mmol}{g})$	$k_f(\frac{mmol}{g})$	R^2
$CoCl_2/ATDSG$	etanol	2,957	0,263	0,155	0,9874
	acetona	4,916	0,270	0,200	0,9818
	água	10,62	0,023	0,020	0,9856
$CoBr_2/ATDSG$	etanol	2,341	0,248	0,123	0,9875
	acetona	2,876	0,261	0,153	0,9704
	água	11,90	0,020	0,018	0,9349
$Co(ClO_4)_2/ATDSG$	etanol	2,448	0,126	0,061	0,9582
	acetona	3,891	0,129	0,086	0,9727
	água	1,584	0,010	0,005	0,9611

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Os valores de $q_{e,max}$, foram obtidos das isotermas de adsorção e os parâmetros n , k_f e R^2 são resultantes da aplicação do modelo de Freundlich.

Comparando-se os valores de $q_{e,max}$ com o parâmetro k_f para os complexos suportados no ATDSG, percebe-se que os valores de $q_{e,max}$ e k_f no ponto de saturação tornam-se distantes para a maioria das soluções testadas. Adicionalmente, o valor do parâmetro n que é a intensidade de adsorção para a solução em água apresenta o valor 11,90 que está fora de sua faixa de definição e, portanto, indica que esse modelo não é adequado para modelar esse fenômeno [11]. Também alguns coeficientes de determinação apresentam

valores, relativamente, distantes da unidade quando comparados aos apresentados para o modelo de Langmuir.

4.6.2.3 Modelo Temkin

A Tabela 44 mostra os parâmetros, obtidos para o modelo de Temkin.

Tabela 44 - Parâmetros obtidos usando o modelo de Temkin para a adsorção em solução de complexos suportados no ATDSG.

Complexo suportado	Solvente	$A(\frac{L}{mmol})$	B	R^2
<i>CoCl₂/ATDSG</i>	etanol	10,84	0,0660	0,9804
	acetona	96,52	0,0444	0,9893
	água	3,00	0,0019	0,9904
<i>CoBr₂/ATDSG</i>	etanol	4,74	0,0766	0,9748
	acetona	9,33	0,0686	0,9762
	água	$3,65 \times 10^{53}$	0,0015	0,9467
<i>Co(ClO₄)₂/ATDSG</i>	etanol	7,15	0,0344	0,9878
	acetona	30,01	0,0259	0,9839
	água	6,74	0,0033	0,9987

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Para os dados experimentais referentes aos sais de cobalto os coeficientes de determinação apresentam valores maiores que aqueles apresentados para o modelo de Freundlich e menores que os apresentados para o modelo de Langmuir. Assim, os dados experimentais apresentam aproximação adequada ao modelo Temkin.

4.6.2.4 Modelo Dubinin-Radushkevich

A Tabela 45 representa os parâmetros obtidos a partir dos dados experimentais ajustados ao modelo Dubinin-Radushkevich.

Tabela 45 - Parâmetros obtidos usando o modelo de Dubinin-Radushkevich para a adsorção em solução de complexos suportados no ATDSG.

Complexo suportado	Solvente	$B_1(\frac{mol^2}{kJ^2})$	$q_m(\frac{mmol}{g})$	$q_{e,max}(\frac{mmol}{g})$	R^2
<i>CoCl₂/ATDSG</i>	etanol	0,0158	0,249	0,263	0,8720
	acetona	0,0069	0,259	0,270	0,8877

Complexo suportado	Solvente	$B_1 (\frac{mol^2}{kJ^2})$	$q_m (\frac{mmol}{g})$	$q_{e,max} (\frac{mmol}{g})$	R^2
	água	0,0018	0,022	0,023	0,9269
<i>CoBr₂/ATDSG</i>	etanol	0,0274	0,236	0,248	0,8661
	acetona	0,0198	0,255	0,261	0,9059
	água	0,0018	0,020	0,020	0,9806
<i>Co(ClO₄)₂/ATDSG</i>	etanol	0,0205	0,120	0,126	0,9597
	acetona	0,0118	0,125	0,129	0,9249
	água	0,0132	0,009	0,010	0,9705

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Após a determinação dos parâmetros obtidos pelo modelo Dubinin-Radushkevich observou-se a ocorrência de alguns valores insatisfatórios (abaixo de 0,9) para os coeficientes de determinação para os complexos suportados. Assim, seu equilíbrio não pode ser justificado pela isoterma adsorção de Dubinin-Radushkevich.

4.6.3 ÍONS NÍQUEL

4.6.3.1 Modelo de Langmuir

A Tabela 46 mostra os parâmetros, para o modelo de Langmuir.

Tabela 46 - Parâmetros obtidos usando o modelo de Langmuir para a adsorção em solução de complexos suportados no ATDSG

Complexo suportado	Solvente	$q_{e,max} (\frac{mmol}{g})$	ϕ_{max}	$q_m (\frac{mmol}{g})$	$b (\frac{mmol}{L})$	R_L	R^2
<i>NiCl₂/ATDSG</i>	etanol	0,190	0,372	0,208	1,60	0,101	0,9941
	acetona	0,214	0,419	0,238	1,56	0,108	0,9937
	água	0,019	0,037	0,019	11,69	0,027	0,9975
<i>NiBr₂/ATDSG</i>	etanol	0,192	0,376	0,218	1,52	0,116	0,9979
	acetona	0,200	0,392	0,223	1,73	0,103	0,999
	água	0,016	0,031	0,017	4,816	0,062	0,9996
<i>Ni(ClO₄)₂/ATDSG</i>	etanol	0,103	0,202	0,115	1,977	0,094	0,9984
	acetona	0,108	0,211	0,120	2,224	0,087	0,9982
	água	0,009	0,017	0,012	1,066	0,736	0,9951

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Comparando-se os valores de q_m com os de $q_{e,max}$ tem-se que os valores de $q_{e,max}$ aproximam-se dos valores de q_m na condição de saturação para a maior parte dos complexos suportados.

Os valores de R_L implicam um processo favorável de adsorção e os coeficientes de determinação indicaram valores superiores a 0,99 para todos os complexos suportados no ATDSG.

Logo, os resultados obtidos justificam o ajuste dos dados experimentais ao modelo de Langmuir.

4.6.3.2 – Modelo Freundlich

Na Tabela 47 são apresentados os resultados calculados utilizando o modelo Freundlich, bem como o método dos mínimos quadrados.

Tabela 47 - Parâmetros obtidos usando o modelo de Freundlich para a adsorção em solução de complexos suportados no ATDSG.

Complexo suportado	Solvente	n	$q_{e,max}(\frac{mmol}{g})$	$k_f(\frac{mmol}{g})$	R^2
$NiCl_2/ATDSG$	etanol	4,098	0,190	0,128	0,9894
	acetona	3,974	0,214	0,141	0,9870
	água	9,360	0,019	0,017	0,8824
$NiCl_2/ATDSG$	etanol	3,418	0,192	0,126	0,9702
	acetona	3,709	0,200	0,134	0,9694
	água	5,396	0,016	0,013	0,9366
$Ni(ClO_4)_2/ATDSG$	etanol	3,508	0,103	0,071	0,8979
	acetona	3,796	0,108	0,077	0,8926
	água	1,081	0,009	0,002	0,8930

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Analisando-se os resultados numéricos do coeficiente de determinação, associados ao modelo de Freundlich, constata-se que para alguns casos na Tabela 48 os valores estão abaixo de 0,90 indicando que esse modelo não se adéqua bem à representação dos dados experimentais correlatos.

4.6.3.3 MODELO DE TEMKIM

A seguir são apresentados, na Tabela 48, os resultados numéricos obtidos utilizando-se o método dos mínimos quadrados para se determinar os parâmetros característicos do modelo Temkim.

Tabela 48 - Parâmetros obtidos usando o modelo de Freundlich para a adsorção em solução de complexos suportados no ATDSG.

Complexo suportado	Solvente	$A(\frac{L}{mmol})$	B	R^2
$NiCl_2/ATDSG$	etanol	53,61	0,0329	0,9740
	acetona	38,47	0,0400	0,9704
	água	14122,93	0,0018	0,8819
$NiBr_2/ATDSG$	etanol	21,05	0,0426	0,9787
	acetona	28,58	0,0411	0,9887
	água	289,06	0,0024	0,9547
$Ni(ClO_4)_2/ATDSG$	etanol	27,94	0,0221	0,9382
	acetona	37,16	0,0221	0,9289
	água	3,229	0,0029	0,9666

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Os valores numéricos do coeficiente de determinação associados ao modelo Temkin estão, relativamente, melhores (mais próximos da unidade) que aqueles apresentados pelo modelo Freundlich, embora também apresente valor abaixo de 0,90 e alguns abaixo de 0,95. Isto indica que o modelo Temkin também não se adéqua bem à representação dos dados experimentais correspondentes.

4.6.3.4 Modelo Dubinin-Raduskevich

São apresentados, na Tabela 49 os resultados computados numericamente para os parâmetros existentes no modelo Dubinin-Raduskevich, via o método dos mínimos quadrados aplicado sobre os dados experimentais.

Tabela 49 - Parâmetros obtidos usando o modelo de Dubinin-Raduskevich para a adsorção em solução de complexos suportados no ATDSG.

Complexo suportado	Solvente	$B_1(\frac{mol^2}{kJ^2})$	$q_m(\frac{mmol}{g})$	$q_{e,max}(\frac{mmol}{g})$	R^2
$NiCl_2/ATDSG$	etanol	7×10^{-8}	0,172	0,190	0,7515

Complexo suportado	Solvente	$B_1 (\frac{mol^2}{kJ^2})$	$q_m (\frac{mmol}{g})$	$q_{e,max} (\frac{mmol}{g})$	R^2
	acetona	6×10^{-8}	0,193	0,214	0,7430
	água	2×10^{-8}	0,018	0,019	0,9040
<i>NiBr₂/ATDSG</i>	etanol	-7×10^{-15}	0,120	0,192	0,7894
	acetona	1×10^{-7}	0,195	0,200	0,9641
	água	4×10^{-8}	0,015	0,016	0,9455
<i>Ni(ClO₄)₂/ATDSG</i>	etanol	1×10^{-7}	0,104	0,103	0,9975
	acetona	1×10^{-7}	0,110	0,108	0,9889
	água	3×10^{-7}	0,007	0,009	0,9937

Fonte: Elaborado pelo próprio autor

Analisando-se os valores obtidos através da adsorção experimental, $q_{e,max}$, e teórica, q_m , observa-se que estes valores tendem a aproximar-se para a maioria dos complexos suportados no ATDSG.

Os coeficientes de determinação apresentaram alguns valores abaixo de 0,80 e apenas dois valores acima de 0,99 para os complexos suportados. Consequentemente, os resultados calculados através do uso desse modelo são insatisfatórios para justificar o equilíbrio de adsorção.

Capítulo 5 Conclusão

A partir da caracterização do material organomodificado e da análise dos dados obtidos experimentalmente para a adsorção de íons cobre, cobalto e níquel no ATDSG concluiu-se que:

- ✓ A medida da área superficial específica do ATDSG juntamente ao resultado da análise elementar de nitrogênio permitiu estimar a densidade média superficial e a distância intermolecular das moléculas.
- ✓ A presença de grupos ligantes ancorados sobre a superfície da sílica gel pode ser evidenciado nos espectros de infravermelho e nos espectros de ressonância magnética nuclear, do 3(2-amino-1,3,4-tiadiazol) propil sílica gel, ATDSG.
- ✓ O material organofuncionalizado mostrou-se viável para a aplicação em adsorção de íons cobre, cobalto e níquel.
- ✓ A partir dos ajustes realizados foi possível concluir que a cinética de adsorção pode ser descrita pelo modelo de Elovich e a difusão pelo modelo de difusão pelicular para o cloreto de cobre, CuCl_2 . Para o caso do cloreto de cobalto, CoCl_2 , o modelo cinética pseudo-primeira ordem foi o que melhor ajustou-se aos resultados experimentais; e o modelo de difusão pelicular foi o que melhor ajustou-se quanto a difusão.
- ✓ A maior adsorção dos íons de cobre, cobalto e níquel, independente do ânion, deu-se em meio cetônico devido à menor interação entre o ATDSG e o solvente. Tanto em meio etanólico como em meio aquoso é possível a formação de pontes de hidrogênio (interações eletrostáticas) com o ATDSG fazendo com que os sítios ativos do ATDSG se encontrem não disponíveis para os íons. Ao comparar-se o mesmo solvente e diferentes ânions foi possível concluir que a adsorção obedeceu a seguinte ordem: $\text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{ClO}_4^-$.
- ✓ Os dados experimentais se ajustam melhor ao modelo de Langmuir que prevê que a adsorção se dá em monocamada o que indica, provavelmente, quimissorção.

Referências Bibliográficas

- 1 CIOLA, R. **Fundamentos da catálise**. São Paulo: Ed. Da USP, 1981. 377 p.
- 2 MACEDO, H. **Dicionário de física**. Rio de Janeiro: Nova Fronteira, 1976. 363 p.
- 3 RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption processes**. New York: John Wiley & Sons, 1984. 433 p.
- 4 HAGHSERESHT F.; NOURI, S.; FINNERTY J. J.; LU, G. Q. Effects of surfaces chemistry on aromatic compound adsorption from dilute aqueous solutions by activated carbon. **Journal of Physical Chemistry**, Washington, v. 106, n. 42, p. 10935 - 10943, 2002.
- 5 SING, K. et al. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. **Pure and Applied Chemistry**, Oxford, v. 54, n. 4, p. 603-619, 1985.
- 6 AIROLDI, C.; FARIAS, F. R. O uso de sílica gel organofuncionalizada como agente sequestrante para metais. **Química Nova**, São Paulo, v. 23, n. 4, p. 496-503, 2000.
- 7 ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. **Adsorption by powders & porous solids: principles, methodology and applications**. Marseille: Academic Press, 1999. 468 p.
- 8 SUZUKI, M. **Adsorption engineering**. Amsterdam: Elsevier Science Publishers, 1990. 275 p.
- 9 DIAS FILHO, N. L. **Adsorção de Cu(II) e Co(II) sobre sílica gel funcionalizada com 3-benzimidazolpropil: formação dos complexos e propriedades estruturais**. 1993. 192 f. Tese (Doutorado) - Instituto de Física e Química de São Carlos, São Carlos, 1993.
- 10 DABROWSKI, A. Adsorption from theory to practice. **Advances in Colloid and Interface Science**, Amsterdam, v. 93, p. 135-224, 2001.
- 11 CRINI, G.; PEINDY H. N.; GIMBERT, F.; ROBERT, C. Removal of C.I. Basic Green 4 (Malachite Green) from Aqueous Solutions by Adsorption Using Cyclodextrin-Based Adsorbent: Kinetic and equilibrium studies. **Separation and Purification Technology**, v. 53, p. 97-110, 2007. Disponível em: <http://ac.els-cdn.com/S1383586606002115/1-s2.0-S1383586606002115-main.pdf?_tid=77f266f8d293bbe647692f466a4237fe&acdnat=1332763293_0f48b6d90a010eb355ce5aa621f981d2>. Acesso em: 20 dez. 2011.
- 12 ZHENG, H.; LIU, D.; ZHENG, Y.; LIANG, S.; LIU, Z. Sorption isotherm and kinetic modeling of aniline on cr-bentonite. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 167, p. 141-147, 2009.
- 13 BIRD, E.B.; STEWART, W.E.; LIGHTFOOT E.N. **Transport phenomena**. New York: John Wiley & Sons, 1960. 780 p.

- 14 RAYS, A.; RAJEEV, K. Adsorption studies of hazardous malachite green onto treated ginger waste. **Journal of Environmental Management**, London, v. 91, p. 1032-1038, 2010.
- 15 GILES, C. H.; MACEWANS, T. H.; NAKHWA, S. N.; SMITH, D. Studies in adsorption: a system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. Part XI. **Journal of the Chemical Society**, London, p. 3973 - 3993. 1960. Disponível em: <<http://pubs.rsc.org/en/content/articlepdf/1960/jr/jr9600003973>>. Acesso em: 20 dez. 2012.
- 16 MENDOZO, R. S. Isotermas de adsorción de fosforo en suelos argentinos, III relación entre la capacidade reguladora de fosfato del suelo y la eficiencia de aplicación de fósforo para el crecimiento. **Ciencia del Suelo**, La plata, v. 2, p. 185-191, 1986
- 17 RAYS, A.; RAJEEV K.; Adsorption of amaranth dye onto alumina reinforced polystyrene. **Journal Clean – Soil, Air, Water**, v. 39, p. 74-82, 2011.
- 18 ZHENG, H.; LIU, D.; ZHENG, YAN.; LIANG, S.; LIU, Z. Sorption Isotherm and Kinetic Modeling of Aniline on Cr-Bentonite. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 167, p. 141-147, 2009.
- 19 MEZZARI, I. A. **Utilização de carvões adsorventes para o tratamento de efluentes contendo pesticidas**. 2002. 117 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002.
- 20 DUBININ, M. M.; RADUSHKEVICH, L. V. The equation of the characteristic curve of the activated charcoal. **Proceedings of the Academy of Sciences of the USSR Physical Chemistry**, New York, v. 55. p. 331-337, 1947.
- 21 POLANYI, M. Theories of the adsorption of gases. A general survey and some additional remarks. Introductory paper to section III. **Transactions of the Faraday Society**, London, v. 28, p. 316-332, 1932.
- 22 MENDHAM, J.; DENNEY, R. C.; BARNES, J. D.; THOMAS, M. J. K. **Vogel: análise inorgânica quantitativa**. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002. 462 p.
- 23 BACCAN, N.; ANDRADE, J. C.; GODINHO, O. E. S.; BARONE, J. S. **Química analítica quantitativa**. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 1979. 250 p.
- 24 CHENEY, E. W. **Introduction to approximation theory**. 2. ed. New York: American Mathematical Society, 2000. 259 p.
- 25 PRESS, W. H.; TEUKOLSKY, S. A.; VETTERLING, W. T.; FLANNERY, B. P. **Numerical recipes: the art of scientific computing**. 3. ed. Cambridge: Cambridge University Press, 2007. 1256 p.
- 26 LEVENBERG, K. A method for the solution of certain problems in least squares. **Quartely of Applied Mathematics**, Providence, v. 2, p. 164-168, 1944.
- 27 MARQUARDT, D. W. An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters. **SIAM Journal on Applied Mathematics**, Philadelphia, v. 11, n. 2, p. 431-441, 1963.
- 28 DENNIS, J. E.; SCHNABEL, R. B. **Numerical methods for unconstrained optimization and nonlinear equations**. Englewood Cliffs: Prentice-Hall, 1983. 378 p.

- 29 SPIEGEL, M. R.; SCHILLER, J. J.; SRINIVASAN, R. A. **Schaum's outline of probability and statistics**. 2. ed. New York: McGraw-Hill, 2000. 408 p.
- 30 ILER, R. K. **The chemistry of silica**. New York: John Willy & Sons, 1979. 835 p.
- 31 DIAS FILHO, N. L.; RIBEIRO, D. C. Adsorption at silica, alumina, and related surfaces. In: Somasundaran, P. (Columbia University). **Encyclopedia of surface and colloid science**. New York: Columbia University, 2004. p. 1-21.
- 32 ZHURAVLEV, L. T. The surface chemistry of amorphous silica. **Colloids and Surfaces**, Amsterdam, v. 173, p. 1-38, 2000.
- 33 ALKAN, M.; DOGAN, M. Surface chemistry of silica gels. In: Somasundaran, P. (Columbia University). **Encyclopedia of surface and colloid science**: por Z. Turkey: Bakujesir University, 2002. p. 5014-5027.
- 34 FARIAS, R. F.; AIROLDI, C. Thermogravimetry as a reliable tool to estimate the density of silanols on a silica gel surface. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, Dordrecht, v. 53, p. 751, 1998.
- 35 JAL, P. K.; PATEL, S.; MISHRA, B. K. Chemical modification of silica surface by immobilization of functional groups for extractive concentration of metal ions. **Talanta**, London, v. 62, p. 1005-1028, 2004.
- 36 ARMISTEAD, C. G.; TYLER, A. J.; HAMBLETON, F.H., MITCHELL, S. A.; HOCKEY, J. A. The surface hydroxylation of silica. **Journal. Physical Chemistry**, Ithaca, v. 73, n. 11, p. 3947-3953, 1969.
- 37 ARAKAKI, L. N. H.; AIROLDI, C. O relevante papel do agente sililantes na modificação de superfícies de polímeros, **Química Nova**, São Paulo, v. 22, p. 246-253, 1999.
- 38 AIROLDI, C. A relevante potencialidade dos centros básicos nitrogenados disponíveis em polímeros inorgânicos e biopolímeros na remoção catiônica, **Química Nova**, São Paulo, v. 31, p.144-153, 2008.
- 39 RUBEM, S. **Manual de elementos químicos**. São Paulo: Ed. da USP, 1970. 114 p.
- 40 DIAS FILHO, N. L. Trabalho não publicado. (nota de roda pé)
- 41 VOGEL, A. I. **Textbook of quantitative inorganic analysis**. 4. ed. New York: Longman, 1978. 925 p.
- 42 SILVERSTEIN, M. R.; WEBSTER, F. X. **Spectrometric identification of organic compounds**. 6. ed. New York: John Wiley & Sons, 1996. 482 p.
- 43 MOREIRA, W. C.; GUSHIKEM, Y.; NASCIMENTO, O. R. Adsorption and structure of MCl_2 ($M = Co^{2+}$, Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , and Hg^{2+}) complex species on a chemically modified silica gel surface with 1,4-diazabicyclo(2.2.2)octane. **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v. 150, p. 115-119, 1992.

- 44 DIAS FILHO, N. L.; GUSHIKEM, Y.; RODRIGUES, E.; MOREIRA, C. J. Structure of copper complexes adsorbed on a silica gel surface chemically modified with benzimidazole. **Journal of the Chemical Society Dalton Transactions**, Cambridge, v. 9, p. 1493-1497, 1994.
- 45 FULCHER, C.; CROWELL, M. A.; BAYLISS, R.; HOLLAND, K.B.; JEZOREK, J. R. Synthetic aspects of the characterization of some silica – bound complexing agents. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 129, p. 29-47, 1981.
- 46 HO, Y. S.; MCKAY, G. Application of kinetic models to the sorption of copper(II) on to peat. **Adsorption Science & Technology**, v. 20, n. 8, p. 797-815, 2002.
- 47 ZHANG, Y.; SUN, C.; JI, C.; CHEN, HOU.; YIN, P. Chemical modification of silica-gel with diethylenetriamine via an end-group protection approach for adsorption to Hg(II). **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 255, p. 5818–5826, 2009.
- 48 DIAS FILHO, N. L. **Modificações de superfícies de sílica gel e argila: síntese, caracterização, propriedades estruturais e aplicações em sorção iônica**. 1997. 153 f. Tese (Livre Docência) – Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 1997.
- 49 ANDREOTTI, E. I. S.; GUSHIKEM, Y. Adsorption and structure of metal ion complexes with piperazine groups grafted on silica gel surface. **Journal Colloid Interface Science**, New York, v. 142, n. 1, p. 97-101, 1991.
- 50 DIAS FILHO, N. L.; RODRIGUES, E. ; GUSHIKEM, Y. Benzimidazole modified silica gel surface: ESR study of the adsorbed cobalt (II) complex. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 8, n. 4, p. 1-6, 1997.
- 51 DIAS FILHO, N. L.; COSTA, R. M.; MARANGONI, F.; PEREIRA, D. S. Nanoparticles of octakis[3-(3-amino-1,2,4-triazole)propyl]octasilsesquioxane as ligands for Cu(II), Ni(II), Cd(II), Zn(II), and Fe(III) in aqueous solution. **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v. 316, p. 250-259, 2007.
- 52 DIAS FILHO, N. L.; RODRIGUES, E.; YOSHITAKA, G. Structure of cobalt (II) Perchlorate adsorbed on silica gel surface chemically modified with benzimidazole molecule. **Journal Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 8, n. 4, p. 415-419, 1997.
- 53 LEE, J. D. **Fundamentos de química orgânica**. São Paulo: Ed. da USP, 1971. 248 p.

Apêndices

Apêndice A - Equação da reta para o modelo Langmuir

Complexo suportado	Solvente	Equação da reta
<i>CuCl₂/ATDSG</i>	etanol	$y = 3,0893 x + 2,4843$
	acetona	$y = 3,1523 x + 0,9695$
	água	$y = 31,787 x + 4,5492$
<i>CuBr₂/ATDSG</i>	etanol	$y = 3,0655 x + 3,3738$
	água	$y = 38,288 x + 3,6992$
<i>Cu(ClO₄)₂/ATDSG</i>	etanol	$y = 6,1227 x + 6,4781$
	acetona	$y = 6,9275 x + 1,6724$
	água	$y = 55,228 x + 64,267$

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Apêndice B - Equação da reta para o modelo Freundlich

Complexo suportado	Solvente	Equação da reta
<i>CuCl₂/ATDSG</i>	etanol	$y = 0,3096 x - 1,732$
	acetona	$y = 0,1709x - 1,4538$
	água	$y = 0,1054x - 3,6193$
<i>CuBr₂/ATDSG</i>	etanol	$y = 0,381x - 1,8817$
	água	$y = 0,106x - 3,7657$
<i>Cu(ClO₄)₂/ATDSG</i>	etanol	$y = 0,392x - 2,5766$
	acetona	$y = 0,1672x - 2,2123$
	água	$y = 0,5778x - 4,9242$

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Apêndice C - Equação da reta para o modelo Temkin.

Complexo suportado	Solvente	Equação da reta
<i>CuCl₂/ATDSG</i>	Etanol	$y = 0,0653x + 0,1794$
	Acetona	$y = 0,0412x + 0,2374$
	Água	$y = 0,0028x + 0,0269$
<i>CuBr₂/ATDSG</i>	Etanol	$y = 0,0744x + 0,1541$
	Água	$y = 0,0024x + 0,0232$
<i>Cu(ClO₄)₂/ATDSG</i>	Etanol	$y = 0,036x + 0,0796$
	Acetona	$y = 0,0186x + 0,112$
	Água	$y = 0,004x + 0,0082$

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Apêndice D - Equações das retas para o modelo de Dubinin-Raduskevich

Complexo suportado	Solvente	Equação da reta
$CuCl_2/ATDSG$	etanol	$y = -0,1452x - 1,3051$
	acetona	$y = -0,0394x - 1,2579$
	água	$y = -0,0189x - 3,5273$
$CuBr_2/ATDSG$	etanol	$y = -0,2378x - 1,3044$
	água	$y = -0,0176x - 3,6938$
$Cu(ClO_4)_2/ATDSG$	etanol	$y = -0,1868x - 2,0085$
	acetona	$y = -0,0365x - 2,033$
	água	$y = -0,1134x - 4,4386$

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Apêndice E - Equação da reta para o modelo Langmuir

Complexo suportado	Solvente	Equação da reta
$CoCl_2/ATDSG$	etanol	$y = 3,1493x + 3,3422$
	acetona	$y = 3,4196x + 1,4434$
	água	$y = 42,116x + 4,4828$
$CoBr_2/ATDSG$	etanol	$y = 2,9854x + 5,6412$
	acetona	$y = 3,1496x + 3,4676$
	água	$y = 48,702x + 3,6579$
$Co(ClO_4)_2/ATDSG$	etanol	$y = 6,4341x + 8,6018$
	acetona	$y = 6,9432x + 4,3044$
	água	$y = 64,846x + 103,07$

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Apêndice F - Equação da reta para o modelo Freundlich

Complexo suportado	Solvente	Equação da reta
$CoCl_2/ATDSG$	etanol	$y = 0,3381x - 1,8591$
	acetona	$y = 0,2034x - 1,6078$
	água	$y = 0,0941x - 3,8713$
$CoBr_2/ATDSG$	etanol	$y = 0,4271x - 2,0897$
	acetona	$y = 0,3477x - 1,8746$
	água	$y = 0,084x - 3,9912$
$Co(ClO_4)_2/ATDSG$	etanol	$y = 0,4084x - 2,729$

Complexo suportado	Solvente	Equação da reta
	acetona	$y = 0,257x - 2,4435$
	água	$y = 0,6313x - 5,2202$

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Apêndice G - Equação da reta para o modelo Temkin

Complexo suportado	Solvente	Equação da reta
$CoCl_2/ATDSG$	etanol	$y = 0,066x + 0,1573$
	acetona	$y = 0,0444x + 0,2029$
	água	$y = 0,0019x + 0,0209$
$CoBr_2/ATDSG$	etanol	$y = 0,0766x + 0,1193$
	acetona	$y = 0,0686x + 0,1532$
	água	$y = 0,0015x + 0,0185$
$Co(ClO_4)_2/ATDSG$	etanol	$y = 0,0344x + 0,0677$
	acetona	$y = 0,0259x + 0,0881$
	água	$y = 0,0033x + 0,0063$

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Apêndice H - Equações das retas para o modelo de Dubinin-Raduskevich

Complexo suportado	Solvente	Equação da reta
$CoCl_2/ATDSG$	etanol	$y = -0,0158x - 1,3894$
	acetona	$y = -0,0069x - 1,3496$
	água	$y = -0,0018x - 3,7842$
$CoBr_2/ATDSG$	etanol	$y = -0,00274x - 1,44$
	acetona	$y = -0,0198x - 1,3651$
	água	$y = -0,0018x - 3,9085$
$Co(ClO_4)_2/ATDSG$	etanol	$y = -0,0205x - 2,1167$
	acetona	$y = -0,0118x - 2,0732$
	água	$y = -0,0132x - 4,6205$

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Apêndice I - Equação da reta para o modelo Langmuir

Complexo suportado	Solvente	Equação da reta
$NiCl_2/ATDSG$	etanol	$y = 4,7885x + 3,0012$
	acetona	$y = 4,1923x + 2,6862$

Complexo suportado	Solvente	Equação da reta
<i>NiBr₂/ATDSG</i>	água	$y = 51,734x + 4,4487$
	etanol	$y = 4,5673x + 2,9985$
	acetona	$y = 4,4829x + 2,5892$
<i>Ni(ClO₄)₂/ATDSG</i>	água	$y = 58,384x + 12,213$
	etanol	$y = 8,6863x + 4,3984$
	acetona	$y = 8,3198x + 3,7466$
	água	$y = 81,156x + 78,171$

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Apêndice J - Equação da reta para o modelo Freundlich

Complexo suportado	Solvente	Equação da reta
<i>NiCl₂/ATDSG</i>	etanol	$y = 0,2244x - 2,0491$
	acetona	$y = 0,2516x - 1,953$
	água	$y = 0,1068x - 4,0708$
<i>NiBr₂/ATDSG</i>	etanol	$y = 0,2925 - 2,0649$
	acetona	$y = 0,2696x - 2,0058$
	água	$y = 0,1853x - 4,3142$
<i>Ni(ClO₄)₂/ATDSG</i>	etanol	$y = 0,285x - 2,6394$
	acetona	$y = 0,2634x - 2,5514$
	água	$y = 0,9249x - 5,8944$

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Apêndice K - Equação da reta para o modelo Temkin

Complexo suportado	Solvente	Equação da reta
<i>NiCl₂/ATDSG</i>	etanol	$y = 0,0329x + 0,131$
	acetona	$y = 0,0400x + 0,146$
	água	$y = 0,0018x + 0,0172$
<i>NiBr₂/ATDSG</i>	etanol	$y = 0,0426x + 0,1298$
	acetona	$y = 0,0411x + 0,1378$
	água	$y = 0,0024x + 0,0136$
<i>Ni(ClO₄)₂/ATDSG</i>	etanol	$y = 0,0221x + 0,0736$
	acetona	$y = 0,0221x + 0,0799$
	água	$y = 0,0029x + 0,0034$

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Apêndice L - Equações das retas para o modelo de Dubinin-Raduskevich

Complexo suportado	Solvente	Equação da reta
<i>NiCl₂/ATDSG</i>	etanol	$y = -7 \times 10^{-8}x - 1,7542$
	acetona	$y = -6 \times 10^{-8}x - 1,6447$
	água	$y = -2 \times 10^{-8}x - 3,9754$
<i>NiBr₂/ATDSG</i>	etanol	$y = 7 \times 10^{-15}x - 2,1156$
	acetona	$y = -1 \times 10^{-7}x - 1,6311$
	água	$y = -4 \times 10^{-8}x - 4,1393$
<i>Ni(ClO₄)₂/ATDSG</i>	etanol	$y = -1 \times 10^{-7}x - 2,2573$
	acetona	$y = -1 \times 10^{-7} - 2,2063$
	água	$y = -3 \times 10^{-7} - 4,9176$

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.