

Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”

Faculdade de Engenharia

Campus de Ilha Solteira

ANDRÉA DE CASTRO BASTOS

**ADSORÇÃO DE METAIS EM SOLUÇÃO AQUOSA PELOS
PROCESSOS DE BATELADA E COLUNA DE LEITO FIXO
UTILIZANDO SILSESQUIOXANO FUNCIONALIZADO COM 5-
AMINO-1,3,4-TIADIAZOL-2-TIOL**

**Ilha Solteira
2015**

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

ANDRÉA DE CASTRO BASTOS

**ADSORÇÃO DE METAIS EM SOLUÇÃO AQUOSA PELOS
PROCESSOS DE BATELADA E COLUNA DE LEITO FIXO
UTILIZANDO SILSESQUIOXANO FUNCIONALIZADO COM 5-
AMINO-1,3,4-TIADIAZOL-2-TIOL**

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia - UNESP – Campus de Ilha Solteira, para obtenção do título de Doutor em Ciência dos Materiais.
Área de conhecimento: Química dos Materiais.

Prof. Dr. Newton Luiz Dias Filho
Orientador

**Ilha Solteira
2015**

FICHA CATALOGRÁFICA

Desenvolvido pelo Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação

B327a Bastos, Andréa de Castro.
Adsorção de metais em solução aquosa pelos processos de batelada e coluna de leito fixo utilizando silsesquioxano funcionalizado com 5-amino-1,3,4-tiadiazol-2-tiol / Andréa de Castro Bastos. -- Ilha Solteira: [s.n.], 2015
111 f. : il.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Química dos Materiais, 2015

Orientador: Newton Luiz Dias Filho
Inclui bibliografia

1. Adsorção. 2. Curva de ruptura. 3. Regeneração. 4. Íon metálico. 5. Modelo de adsorção.

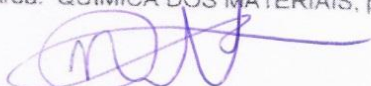
CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO: Adsorção de Metais em Solução Aquosa pelos Processos de Batelada e Coluna de Leito Fixo Utilizando Silsesquioxano funcionalizado com 5-Amino-1,3,4-Tiadiazol-2-Tiol

AUTORA: ANDRÉA DE CASTRO BASTOS

ORIENTADOR: Prof. Dr. NEWTON LUIZ DIAS FILHO

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



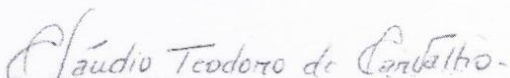
Prof. Dr. NEWTON LUIZ DIAS FILHO
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira



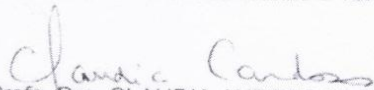
Prof. Dr. TSUNAO MATSUMOTO
Departamento de Engenharia Civil / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira



Prof. Dr. ENES FURLANI JUNIOR
Departamento de Fitotecnia, Tecnologia de Alimentos e Sócio Economia / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira



Prof. Dr. CLAUDIO TEODORO DE CARVALHO
Faculdade de Ciências Exatas e Tecnologia - Facet / Universidade Federal Da Grande Dourados



Profa. Dra. CLAUDIA ANDREA LIMA CARDOSO
Centro de Pesquisa em Biodiversidade / Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul

Data da realização: 01 de dezembro de 2015.

AGRADECIMENTOS

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

Ao Professor Dr. Enes Furlani Júnior pela obtenção das medidas de espectroscopia de absorção atômica.

Ao funcionário Alexandre Marques da Silva por ter me auxiliado no manuseio do equipamento de espectroscopia de absorção atômica.

Aos colegas Edemir Feliciano Garcia e William Deodato Isique pelo companheirismo e amizade.

Aos funcionários da Biblioteca João, Marta, 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 meu amigo Yuri, 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 CAPES pela bolsa concedida.

Meus agradecimentos

RESUMO

No presente estudo, a nanoplateforma de oligosilsesquioxano foi organofuncionalizada com a molécula 5-Amino-1,3,4-Tiadiazol-2-Tiol, resultando no material denominado POSS-ATT. O POSS-ATT foi caracterizado através das técnicas de microscopia eletrônica de varredura-EDX, e espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier. Foram analisados os parâmetros que afetam o comportamento, no processo de adsorção, do POSS-ATT, tais como o pH e o tempo para o equilíbrio cinético. Os resultados evidenciaram que o POSS-ATT apresentou-se mais eficiente para pH maior que 5,32, e o tempo de contato necessário para o equilíbrio na adsorção dos íons em solução aquosa foi de 20 minutos para o Ni(II), Zn(II), e de 30 minutos para o Fe(III), Cu(II) e Pb(II). Os dados experimentais obtidos na cinética química foram descritos usando os modelos de cinética pseudo-segunda ordem e de difusão intrapartícula. O POSS-ATT foi aplicado na adsorção de íons metálicos Cu(II), Ni(II), Zn(II), Pb(II) e Fe(III) em solução aquosa através dos processos de batelada e em coluna de leito fixo. Os dados experimentais de adsorção em batelada foram melhor ajustados ao modelo de Langmuir quando comparados aos modelos de Freundlich e de Temkin. Adicionalmente, a capacidade do POSS-ATT foi avaliada na adsorção, dessorção e regeneração utilizando-se solução aquosa de alimentação contendo os referidos íons através do processo de coluna de leito fixo. A capacidade de adsorção pelo processo de coluna de leito fixo do POSS-ATT deu-se na seguinte sequência $Fe > Cu > Ni > Zn > Pb$. Testou-se a capacidade de adsorção do Fe(III) sobre o POSS-ATT variando-se a concentração da solução, o fluxo de alimentação e o tamanho médio das partículas. Os dados experimentais obtidos pelo processo de adsorção em leito fixo se ajustaram melhor ao modelo de Yoon-Nelson quando comparados aos modelos de Clark e Bohart-Admas.

Palavras-chaves: Adsorção. Curva de ruptura. Regeneração. Íon metálico. Modelo de adsorção.

ABSTRACT

In this study the oligosilsesquioxane nanoplatfrom was organofunctionalized with 5-amino-1,3,4-thiadiazole-2-thiol molecule, resulting in a material so called POSS-ATT. POSS-ATT was characterized through techniques of electron microscopy EDX scan, infrared spectroscopy and Fourier transform. Parameters that affect behavior were analyzed, in the adsorption process, for POSS-ATT, such as pH and time to reach kinetic equilibrium. Results obtained showed that the POSS-ATT is more efficient for pH higher than 5.32 and the contact time needed to achieve equilibrium in adsorption of ions in aqueous solution was 20 minutes for Ni (II), Zn (II) and 30 minutes for Fe(III), Cu(II) and Pb(II). The experimental data obtained for chemical kinetics have been described using pseudo-second order and intraparticle diffusion kinetic models. The POSS-ATT was applied to adsorption of metallic ions Cu (II), Ni (II), Zn (II), Pb (II) and Fe (III) in aqueous solutions via batch processes and fixed bed column. The experimental data for adsorption in batch were better adjusted to the Langmuir model when compared to the models of Freundlich and Temkin. Additionally, the ability of POSS-ATT was evaluated in the adsorption, desorption and regeneration using aqueous feed solution containing mentioned ions through the packed bed column process. Adsorption capacity, by fixed bed column process, of POSS-ATT occurred in the following order Fe > Cu > Ni > Zn > Pb. It was tested the adsorption capacity of Fe (III) by POSS-ATT varying solution concentration, flow feed rate and average particle size. The experimental data obtained for the adsorption process in fixed bed fitted best to the model Yoon-Nelson when compared to models of Clark and Bohart-Admas.

Keywords: Adsorption. Breakthrough curve. Regeneration. Metal ion. Adsorption model.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1	- Curva de ruptura para leito fixo	22
Figura 2	- Estrutura proposta do oligosilsesquioxanos poliédricos em forma de gaiola aberta	37
Figura 3	- Estrutura química da molécula de 5-amino-1,3,4-tiadiazol-2tiol	38
Figura 4	- Fluxograma da síntese da nanoplataforma de OCS	41
Figura 5	- Fluxograma da síntese do POSS-ATT	43
Figura 6	- Curva de calibração analítica para o Cu(II), ($\lambda=218,2\text{nm}$)	45
Figura 7	- Curva de calibração analítica para o Fe(III), ($\lambda=372\text{nm}$)	45
Figura 8	- Curva de calibração analítica para o Zn(II), ($\lambda=213,9\text{nm}$)	46
Figura 9	- Curva de calibração analítica para o Pb(II), ($\lambda=217\text{nm}$)	46
Figura 10	- Curva de calibração analítica para o Ni(II), ($\lambda=352,4\text{nm}$)	47
Figura 11	- Curva de calibração analítica para o Cu(II), ($\lambda=218,2\text{nm}$)	48
Figura 12	- Curva de calibração analítica para o Fe(III), ($\lambda=372\text{nm}$)	49
Figura 13	- Curva de calibração analítica para o Fe(III), ($\lambda=372\text{nm}$)	49
Figura 14	- Curva de calibração analítica para o Zn(II), ($\lambda=213,9\text{nm}$)	50
Figura 15	- Curva de calibração analítica para o Pb(II), ($\lambda=217\text{nm}$)	50
Figura 16	- Curva de calibração analítica para o Ni(II), ($\lambda=352,4\text{nm}$)	51
Figura 17	- Estrutura química proposta para a nanoplataforma (OCS)	55
Figura 18	- Estrutura química proposta para o POSS-ATT	56
Figura 19	- Efeito da variação do pH sobre o POSS-ATT	57
Figura 20	- Espectro no infravermelho do oligosilsesquioxano (OCS)	59
Figura 21	- Espectro no infravermelho do 5-amino-1,3,4-tiadiazol-2-tiol	60
Figura 22	- Espectro no infravermelho do POSS-ATT	62
Figura 23	- Imagem da superfície do OCS obtida via MEV	64
Figura 24	- Imagem da superfície do POSS-ATT, obtida via MEV	64
Figura 25	- Efeito do tempo de reação na adsorção de Cu(II), Fe(III), Zn(II), Pb(II) e Ni(II) sobre o POSS-ATT	66
Figura 26	- Isotermas de adsorção sobre o POSS-ATT, em meio aquoso, à temperatura ambiente	70
Figura 27	- Curvas de ruptura para o Cu(II) no POSS-ATT	76
Figura 28	- Curvas de ruptura para o Fe(III) no POSS-ATT	76
Figura 29	- Curvas de ruptura para o Zn(II) no POSS-ATT	77
Figura 30	- Curvas de ruptura para o Pb(II) no POSS-ATT	77
Figura 31	- Curvas de ruptura para o Ni(II) no POSS-ATT	78
Figura 32	- Curvas de rupturas para o Fe(III) no POSS-ATT	85
Figura 33	Curvas de rupturas para o Fe(III) no POSS-ATT	87
Figura 34	Curvas de rupturas para o Fe(III) no POSS-ATT	88

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	- Propriedades das partículas dos polisilsesquioxanos	21
Tabela 2	- Atribuições para as bandas do espectro de infravermelho do OCS	59
Tabela 3	- Atribuições para as bandas do espectro de infravermelho do 5-amino-1,3,4-tiadiazol-2-tiol	60
Tabela 4	- Atribuições para as bandas do espectro de infravermelho do POSS-ATT	62
Tabela 5	- Percentuais em massa e atômico da nanoplataforma OCS	63
Tabela 6	- Percentuais em massa e atômico do POSS-ATT	63
Tabela 7	- Grau de funcionalização do átomo de nitrogênio no POSS-ATT	65
Tabela 8	- Parâmetros cinéticos para adsorção dos íons metálicos sobre o POSS-ATT em meio aquoso.	68
Tabela 9	- Parâmetros de difusão-advecção para adsorção dos íons metálicos sobre o POSS-ATT em meio aquoso	68
Tabela 10	- Capacidade máxima de adsorção das espécies metálicas sobre o POSS-ATT.	70
Tabela 11	- Comparação da capacidade máxima de adsorção do POSS-ATT para o Cu(II), Fe(III), Zn(II), Ni(II) e Pb(II) entre outros adsorventes reportados na literatura	71
Tabela 12	- Parâmetros obtidos usando os modelos de Langmuir, Freundlich e Temkim na adsorção do Cu(II), Fe(III), Zn(II), Ni(II) e Pb(II) sobre o POSS-ATT	73
Tabela 13	- Parâmetros referentes à capacidade de adsorção da coluna de leito fixo empacotado com POSS-ATT	78
Tabela 14	- Eficiência da coluna de leito fixo preenchida com POSS-ATT	79
Tabela 15	- Parâmetros referentes à capacidade de dessorção de Cu(II) no POSS-ATT	80
Tabela 16	- Percentuais em massa e atômico do Cu(II) adsorvido na superfície do POSS-ATT.	81
Tabela 17	- Percentuais em massa e atômico do Fe(III) adsorvido na superfície do POSS-ATT	81
Tabela 18	- Percentuais em massa e atômico do Zn(II) adsorvido na superfície do POSS-ATT	81
Tabela 19	- Percentuais em massa e atômico do Pb(II) adsorvido na superfície do POSS-ATT	82
Tabela 20	- Percentuais em massa e atômico do Ni(II) adsorvido na superfície do POSS-ATT	82
Tabela 21	- Comparação da capacidade de recuperação do POSS-ATT com o SiATT	83
Tabela 22	- Parâmetros referentes à capacidade de adsorção do Fe(III) sobre o POSS-ATT com o leito fixo de 8cm, variando-se a concentração da solução de alimentação contendo Fe(III)	86
Tabela 23	- Parâmetros referentes à capacidade de adsorção do Fe (III) sobre o POSS-ATT com o leito fixo de 8cm, variando-se o fluxo da solução de alimentação contendo Fe(III) percolada através do leito fixo.	87
Tabela 24	- Parâmetros referentes à capacidade de adsorção do Fe (III) sobre o POSS-ATT com o leito fixo de 8cm, variando-se o tamanho da	89

	partícula.	
Tabela 25	- Parâmetros referentes ao ajuste das curvas de ruptura aos modelos para adsorção de Cu(II) no POSS-ATT	90
Tabela 26	- Parâmetros referentes à capacidade de dessorção de Fe(III) no POSS-ATT	101
Tabela 27	- Parâmetros referentes à capacidade de dessorção de Zn(II) no POSS-ATT	101
Tabela 28	- Parâmetros referentes à capacidade de dessorção de Pb(II) no POSS-ATT	101
Tabela 29	- Parâmetros referentes à capacidade de dessorção de Ni(II) no POSS-ATT	102
Tabela 30	- Parâmetros referentes ao ajuste das curvas de ruptura aos modelos para adsorção de Fe(III) no POSS-ATT	103
Tabela 31	- Parâmetros referentes ao ajuste das curvas de ruptura aos modelos para adsorção de Zn(II) no POSS-ATT	104
Tabela 32	- Parâmetros referentes ao ajuste das curvas de ruptura aos modelos para adsorção de Pb(II) no POSS-ATT	104
Tabela 33	- Parâmetros referentes ao ajuste das curvas de ruptura aos modelos para adsorção de Ni(II) no POSS-ATT	105
Tabela 34	- Parâmetros referentes ao ajuste das curvas de ruptura aos modelos para adsorção de Fe(III) POSS-ATT, variando-se a concentração de Fe(III) na solução de alimentação	105
Tabela 35	- Percentuais em massa e atômico do OCS	106
Tabela 36	- Percentuais em massa e atômico do POSS-ATT	107
Tabela 37	- Percentuais em massa e atômico do Cu(II) adsorvido na superfície do POSS-ATT	108
Tabela 38	- Percentuais em massa e atômico do Fe(III) adsorvido na superfície do POSS-ATT	109
Tabela 39	- Percentuais em massa e atômico do Ni(II) adsorvido na superfície do POSS-ATT	110
Tabela 40	- Percentuais em massa e atômico do Pb(II) adsorvido na superfície do POSS-ATT	111
Tabela 41	- Percentuais em massa e atômico do Zn(II) adsorvido na superfície do POSS-ATT	112

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	11
1.1	APRESENTAÇÃO E OBJETIVOS	11
2	REVISÃO DA LITERATURA	14
2.1	CONCEITO DE ADSORÇÃO	14
2.2	CINÉTICA DE ADSORÇÃO E MECANISMOS DE DIFUSÃO	15
2.3	MODELOS APLICADOS A CINÉTICA DE ADSORÇÃO E DIFUSÃO	16
2.3.1	Modelo Cinético Pseudo-Primeira Ordem	17
2.3.2	Modelo Cinético Pseudo-Segunda Ordem	18
2.3.3	Modelo de Difusão Intrapartícula	18
2.3.4	Modelo de Difusão Pelicular	18
2.4	PROCESSOS PARA AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DO POSS-ATT	19
2.4.1	Adsorção em Batelada	21
2.4.2	Adsorção em Coluna de leito Fixo	26
2.5	MODELOS TEÓRICOS PARA ADSORÇÃO	26
2.5.1	Modelos Matemáticos Aplicados para Adsorção em Batelada	26
2.5.1.1	<i>Modelo de Langmuir</i>	28
2.5.1.2	<i>Modelo de Freundlich</i>	29
2.5.1.3	<i>Modelo de Temkin</i>	29
2.5.2	Modelos Matemáticos Aplicados em Adsorção de Leito Fixo	30
2.5.2.1	<i>Modelo de Thomas</i>	30
2.5.2.2	<i>Modelo BDST (Bohart-Admas)</i>	30
2.5.2.3	<i>Modelo Yoon-Nelson</i>	31
2.5.2.4	<i>Modelo Clark</i>	31
2.6	MÉTODO DOS MÍNIMOS QUADRADOS	32
2.6.1	Regressão	32
2.6.1.1	<i>Regressão Utilizando o Método dos Mínimos Quadrados Não Linear</i>	32
2.6.1.2	<i>Regressão Utilizando o Método dos Mínimos Quadrados Linear</i>	33
2.6.1.3	<i>Coefficiente de Correlação</i>	35
2.6.1.4	<i>Coefficiente de Determinação</i>	36
2.7	SILSESQUIOXANO	36
2.8	MOLÉCULA 5-AMINO-1,3,4-TIADIAZOL-2-TIOL	37
2.9	METAIS PESADOS	38
2.9.1	Metais em Solução Aquosa	39
2.10	LIMITE DE CONCENTRAÇÃO DE METAIS PESADOS LANÇADOS EM EFLUENTES	39
3	PARTE EXPERIMENTAL	40
3.1	SOLVENTES E REAGENTES	40
3.2	SÍNTESE DA NANOPLATAFORMA OCTA(3-CLOPROPIL)SILSESQUIOXANO (OCS)	41
3.3	FUNCIONALIZAÇÃO DO OCTA (3-CLOROPROPIL) SILSESQUIOXANO (OCS) COM A MOLÉCULA ORGÂNICA 5-AMINO-1,3,4-TIADIAZOL-2 TIOL (ATT).	42
3.4	METODOLOGIA PARA A REALIZAÇÃO DOS TESTES DE ADSORÇÃO DOS ÍONS METÁLICOS PELO PROCESSO DE BATELADA E COLUNA DE LEITO FIXO UTILIZANDO O POSS-ATT	44

3.4.1	Adsorção dos íons metálicos pelo processo de batelada	44
3.4.1.1	<i>Curva de calibração analítica utilizada na adsorção em batelada</i>	44
3.4.2	Adsorção dos íons metálicos pelo processo de coluna em leito fixo	47
3.4.2.1	<i>Montagem experimental das colunas</i>	47
3.4.2.2	<i>Preparo da solução de alimentação</i>	48
3.4.2.3	<i>Curva de calibração analítica utilizada na adsorção em leito fixo</i>	48
3.4.2.4	<i>Coleta das amostras nos ensaios de adsorção em leito fixo</i>	51
3.4.2.4.1	Ensaio de adsorção variando o ciclo do POSS-ATT	51
3.4.2.4.2	Ensaio de adsorção variando a concentração de metal da solução de alimentação e o tamanho das partículas do POSS-ATT	51
3.4.2.4.3	Ensaio de adsorção variando o fluxo da solução de alimentação	52
3.4.3	Determinação da capacidade da coluna empacotada com POSS-ATT	52
3.4.4	Determinação da capacidade de dessorção do POSS-ATT	52
3.5	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	52
3.5.1	Medidas do Potencial Zeta - pH_{PCZ}	53
3.5.2	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier acoplada à técnica de Refletância Total Atenuada - FTIR-ATR	53
3.5.3	Microscopia Eletrônica de Varredura- Energia Dispersiva de Raios-X	53
3.5.4	Determinação do grau de funcionalização	53
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	55
4.1	SÍNTESE DA NANOPLATAFORMA OCTA (3-CLOROPROPIL) SILSESQUIOXANO (OCS)	55
4.2	SÍNTESE DO OCTA (5-AMINO-1,3,4-TIADIAZOL-2 TIOL) SILSESQUIOXANO	55
4.3	CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO POSS-ATT	56
4.3.1	Potencial Zeta - pH_{PCZ}	57
4.3.2	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier acoplada à técnica de Refletância Total Atenuada - FTIR-ATR	58
4.3.2.1	<i>Espectros de infravermelho do OCS</i>	58
4.3.2.2	<i>Espectros de infravermelho do 5-amino-1,3,4-tiadiazol-2-tiol (ATT)</i>	59
4.3.2.3	<i>Espectros de infravermelho do POSS-ATT</i>	61
4.3.3	Microscopia Eletrônica de Varredura - Energia dispersiva de Raios-X	62
4.3.4	Microscopia Eletrônica de Varredura	63
4.3.5	Grau de funcionalização	65
4.4	CINÉTICA DE ADSORÇÃO	65
4.5	TRATAMENTO DOS DADOS EXPERIMENTAIS OBTIDOS DA CINÉTICA DE ADSORÇÃO	66
4.5.1	Modelo de pseudo-primeira ordem e modelo de pseudo-segunda ordem	67
4.5.2	Mecanismos de Difusão-Adveccção	68
4.6	ADSORÇÃO DE ÍONS METÁLICOS	69
4.6.1	Adsorção de íons metálicos pelo processo de batelada	69
4.7	APLICAÇÃO DOS DADOS EXPERIMENTAIS NO MODELO DE LANGMUIR E SEUS DERIVADOS.	73
4.8	ADSORÇÃO DE ÍONS METÁLICOS PELO PROCESSO DE COLUNA DE LEITO FIXO	74
4.8.1	Adsorção dos íons Cu(II), Fe(III), Zn(II), Ni(II) e Pb(II) em solução aquosa sobre o POSS-ATT	75

4.9	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA – ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS- X	80
4.10	CARACTERÍSTICAS DO POSS-ATT E OUTROS ADSORVENTES DESCRITOS NA LITERATURA	82
4.11	ADSORÇÃO DOS IONS FE(III) SOBRE O POSS-ATT	84
4.11.1	Influência da concentração inicial da solução de alimentação do Fe(III) na adsorção em coluna de leito fixo.	84
4.11.2	Influência do fluxo da solução de alimentação do Fe(III) na adsorção em coluna de leito fixo.	86
4.11.3	Influência tamanho da partícula do POSS-ATT na adsorção do Fe(III) em coluna de leito fixo.	87
4.12	MODELAMENTO DOS DADOS EXPERIMENTAIS OBTIDOS POR ADSORÇÃO EM LEITO FIXO UTILIZANDO OS MODELOS DE YOON-NELSON, BOHART-ADAMS E CLARK.	89
5	CONCLUSÃO	91
	REFERÊNCIAS	94

1 INTRODUÇÃO

1.1 APRESENTAÇÃO E OBJETIVOS

A poluição de águas residuais com metais pesados tornou-se um grave problema que coloca em risco o meio ambiente e a saúde dos humanos. As indústrias, incluindo mineração, galvanização e manufatura de dispositivos elétricos, são as principais fontes de descarte de metais pesados. Os metais na forma de íons metálicos dissolvidos em água se afiguram como extremamente nocivos ao ambiente e, atualmente, tornou-se uma das preocupações dos órgãos de proteção ambiental (GINESI; ESTEVES; CAVALHEIRO, 2007; MIMURA, et al., 2010). A água para consumo deve apresentar qualidade aceitável para uso comercial, doméstico, agrícola, industrial (RENGE; KHEDKAR; PANDE, 2012). A água que inicialmente era recurso renovável, devido à poluição depende cada vez mais do uso de novas tecnologias para que possa ser reutilizada (MIMURA, et al., 2010).

Considerando que os metais não são biodegradáveis, sua remoção em águas contaminadas apresenta inúmeras dificuldades. Existem variedades de métodos que são utilizados na remoção de íons de metais pesados em águas residuais incluindo oxidação-redução (ZHANG et al., 2015), precipitação química (XU et al., 2015), eletrólise (TAO et al., 2013), troca iônica (NTIMBANI; SIMATE; NDLOVU, 2015), separação por membranas (ALGARRA et al., 2014), os quais se tornam ineficientes quando os metais estão presentes em nível de traços e em grandes volumes de solução (GINESI; ESTEVES; CAVALHEIRO, 2007).

A adsorção tem sido frequentemente aplicada na remoção de metais pesados usando diferentes adsorventes. A quitosana é biosorvente que contém em sua estrutura química grupos amino e hidroxilas que servem como sítios na retenção de metais (GINESI; ESTEVES; CAVALHEIRO, 2007). O CZ, bioadsorvente constituído por SiO_4 , AlO_4 e grupos amino, forma-se a partir da quitosana e da zeólita que são aplicados como adsorventes de metais (NGAH et al., 2012). Os silicatos tais como MCM-41 (CHEN et al., 2015), sílica gel (AIROLDI, FARIAS 1999) e silsesquioxano (SOARES, 2013) que se caracterizam por apresentar alta estabilidade térmica e química, e por isso são utilizados como matrizes modificadas com moléculas orgânicas que contêm átomos de azoto, enxofre e oxigênio (ARAKAKI; AIROLDI, 1999; DIAS FILHO, 2007; TZVETKOVA; VASSILEVA; NICKOLOV, 2010).

O estudo experimental da adsorção pode ser realizado utilizando-se processos em batelada e/ou em coluna de leito fixo. No processo em batelada avalia-se quantitativamente a adsorção, usualmente em volumes pequenos, através das isotermas de adsorção (CIOLA, 1986). Estas isotermas podem ser representadas por equações que relacionam a quantidade adsorvida em função da concentração do adsorvato. As isotermas mais utilizadas na modelagem da adsorção em batelada são as de Langmuir, Freundlich, Henry, Temkin, Giles, dentre outras (MUNIR et al., 2009). A adsorção em coluna de leito fixo é mais eficiente em processos contínuos de remoção de metais pesados, pela possibilidade de tratamento de grandes volumes proporcionando melhor aproveitamento do adsorvente. Comparando-se a adsorção em batelada com a adsorção em leito fixo, a segunda além da vantagem de tratar volumes grandes, permite que o adsorvente seja utilizado em vários ciclos de regeneração (WEBER JR, 1973). Adicionalmente, o comportamento em leito fixo baseia-se nas zonas de adsorção, ou seja, na transferência de massa durante o processo de adsorção. O deslocamento da zona de adsorção é determinado pela vazão de operação, concentração do soluto e dos sítios disponíveis para adsorção (RIBAS; CANEVESI; SILVA, 2012) no adsorvente. A dinâmica na adsorção de metais em coluna de leito fixo pode ser representada através de modelos matemáticos que descrevem o comportamento da curva de ruptura (BORBA, 2006).

Este estudo está inserido nas linhas de pesquisa desenvolvidas no Laboratório de Nanocompósitos sob a liderança e orientação do Prof. Dr. Newton Luiz Dias Filho.

Este estudo teve os seguintes objetivos:

- a) sintetizar um novo adsorvente sob a nanoplataforma de silsesquioxano organomodificado com 5-amino-1,3,4-tiadiazol-2-tiol;
- b) caracterizar o adsorvente sintetizado usando técnicas de espectroscopia de infravermelho; microscopia eletrônica de varredura; MEV-EDX; e ponto de carga zero (pH_{PCZ}), grau de funcionalização;
- c) determinar a cinética de adsorção para os íons de Cu(II), Fe(III), Zn(II), Pb(II) e Ni(II) em solução aquosa;
- d) verificar qual dentre os modelos de cinética química melhor se adéquam aos dados experimentais;
- e) determinar a capacidade de adsorção em solução aquosa dos íons metálicos de Cu(II), Fe(III), Zn(II), Pb(II) e Ni(II) em batelada;

- f) verificar qual dentre os modelos de isotermas de adsorção melhor se ajusta aos dados experimentais obtidos;
- g) representar a dinâmica de adsorção, em solução aquosa, dos íons metálicos de Cu(II), Fe(III), Zn(II), Pb(II) e Ni(II) em coluna de leito fixo;
- h) verificar qual dentre os modelos de dinâmica de adsorção em leito fixo melhor se ajusta aos dados experimentais obtidos;
- i) representar a dinâmica de adsorção, em solução aquosa, do íon metálico mais adsorvido sobre o POSS-ATT na adsorção em coluna de leito fixo, variando-se os parâmetros: tamanho médio das partículas, concentração do soluto na solução de alimentação e o fluxo da solução de alimentação.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 CONCEITO DE ADSORÇÃO

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 através de ligações químicas (CIOLA, 1981; MACEDO, 1976).

O processo de adsorção em uma interface sólido-líquido explora a capacidade que certos sólidos apresentam em acumular na sua superfície uma substância específica presente no líquido. Dessa forma, os componentes presentes podem ser separados. O material inicial a ser adsorvido é o adsorvato, e o material sólido onde em sua superfície ocorre a adsorção é chamado de adsorvente (CANTELI, 2013).

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 (CIOLA, 1981; MACEDO, 1976).

Dependendo da intensidade entre as forças das ligações que ocorrem entre o adsorvente e o adsorvato pode-se diferenciar dois principais tipos de adsorção: quimissorção e fisissorção (CIOLA, 1981).

Na quimissorção as interações entre o adsorvato e o adsorvente são de natureza iônica e/ou covalente, ou seja, ocorrendo rearranjo de elétrons através das interações entre o adsorvente e adsorvato. Neste caso, o adsorvente-adsorvato pode ser visto como uma única entidade química (AIROLDI; FARIAS, 1999). Por outro lado, na fisissorção as interações entre o adsorvente e o adsorvato são do tipo Van der Waals e ligação de hidrogênio, não havendo formação nem rompimento de ligações químicas, ou seja, sem promover alteração química no adsorvente (CIOLA, 1981; MACEDO, 1976).

O Quadro 1 ilustra as características gerais que diferenciam a adsorção física e química.

Quadro 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	20kcal/mol	250 a 500kcal/mol
Temperatura	Significantes a temperaturas relativamente baixas	Possível numa ampla faixa de temperatura.

Fonte: Adaptado (CIOLA, 1981).

A adsorção é um processo utilizado no tratamento físico-químico de águas residuais. Trata-se de um método eficaz e de baixo custo, largamente aplicado na remoção de pesticidas (SALMAN, 2011), de corantes (VARGAS, 2011), de aromas (CANTELI, 2013) e de metais (MIMURA, 2010; MITRA, 2013; MALKOC, 2006).

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 (GUPTA; BHATTACHARYYA, 2011; ZENGA, 2008).

O estudo da cinética de adsorção é realizado monitorando as condições experimentais que influenciam a velocidade das reações químicas que ocorrem entre o adsorvente e o adsorvato. A cinética das reações 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, auxiliando, dessa forma, a compreensão da dinâmica do processo de adsorção (DABROWSKI, 2001; ZHENGA, 2008). Adicionalmente, a cinética de

adsorção é processo relevante porque a difusão das partículas adsorvidas em superfícies sólidas é um fenômeno importante em catálise, na metalurgia, em microeletrônica, no desenvolvimento e aperfeiçoamento de materiais adsorventes dentre outras aplicações tecnológicas (CRINI, 2007; DABROWSKI, 2001).

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 (BIRD; STEWART; LIGHTFOOT, 1960).

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 (BIRD; STEWART; LIGHTFOOT, 1960).

Advecção é um mecanismo de transporte de uma substância por um fluido, devido ao movimento, macroscópico, do fluido em uma direção particular (BIRD; STEWART; LIGHTFOOT, 1960).

Advecção requer movimento relativo no fluido e por isso não pode acontecer em sólidos e, não inclui transporte de substâncias por difusão simples (BIRD; STEWART; LIGHTFOOT, 1960).

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 (DABROWSKI, 2001; RAYS, 2010).

2.3 MODELOS APLICADOS A CINÉTICA DE ADSORÇÃO E DIFUSÃO

Nas últimas décadas, vários modelos matemáticos têm sido propostos para descrever os dados de adsorção (GUPTA; BHATTACHARYYA, 2011; QIU et al., 2008). Estes modelos matemáticos são classificados por modelos de reação de adsorção e modelos de difusão de adsorção. Ambos os tipos de modelos são aplicados para descrever a cinética do processo de adsorção; no entanto, eles são bastante diferentes em sua natureza (QIU et al., 2008). Os modelos de reação de adsorção são construídos a partir dos dados experimentais da cinética química, enquanto

que os modelos de difusão de adsorção são construídos com base na difusão das moléculas da fase fluida para a região interfacial (DABROWSKI, 2001; RAYS, 2010; QIU et al., 2008).

Os modelos matemáticos utilizados neste trabalho foram: Modelo Cinético Pseudo-Primeira Ordem, Modelo Cinético Pseudo-Segunda Ordem, Modelo de Difusão Intrapartícula e Modelo de Difusão Pelicular, (GUPTA, BHATTACHARYYA, 2011; QIU et al., 2008), descritos a seguir:

2.3.1 Modelo Cinético Pseudo-Primeira Ordem

Segundo Toledo et al., (2012), o modelo cinético pseudo-primeira ordem caracteriza-se por não partilhar ou trocar elétrons entre o metal e o adsorvente. Este modelo considera que a velocidade de adsorção é proporcional ao número de sítios livres (MIMURA, et al., 2010), descrevendo um processo de fisissorção.

A equação característica do modelo pseudo-primeira ordem é apresentada a seguir (MUNIR et al., 2009)

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (1)$$

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 $\left(\frac{mmol}{g}\right)$;

k_1 - taxa de equilíbrio para o processo de adsorção $\frac{mmol}{g} \times \frac{1}{min}$

t - 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.

2.3.2 Modelo Cinético Pseudo-Segunda Ordem

O modelo cinético pseudo-segunda ordem, diferentemente do pseudo-primeira ordem assume que a etapa determinante da velocidade compreende o mecanismo de interação do metal com o adsorvente sendo dependentes das interações físico-químicas

entre os entes adsorvente-adsorvato, descrevendo um processo de quimissorção (MIMURA, et al., 2010).

O modelo pseudo-segunda ordem (MUNIR et al., 2009) utiliza a equação que segue

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

Em que:

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

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

2.3.3 Modelo de Difusão Intrapartícula

Para o modelo de difusão intrapartícula utiliza-se a seguinte equação (GUPTA, BHATTACHARYYA, 2011):

$$q_t = k_d t^{1/2} \quad (3)$$

Sendo que:

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

t - intervalo de tempo t (min);

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

2.3.4 Modelo de Difusão Pelicular

A equação 4 que segue é típica do modelo de difusão pelicular (GUPTA, BHATTACHARYYA, 2011):

$$\ln(1 - F) = -k_f t \quad (4)$$

Na qual:

F - parâmetro associado ao equilíbrio mínimo atingido num intervalo de tempo t ;

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

2.4 PROCESSOS PARA AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DO POSS-ATT

Uma das características mais relevantes de um adsorvente é a quantidade de adsorvato que consegue adsorver em seus poros. A capacidade de adsorção em um adsorvente pode ser avaliada através dos processos de adsorção em batelada e/ou de adsorção em leitos fixos (AUTA, 2013).

As operações de fluxo contínuo em leito fixo têm vantagem sobre as operações em batelada. Para a operação de fluxo contínuo em leito fixo o adsorvente POSS-ATT está continuamente em contato com escoamento da solução de alimentação que contém o soluto a ser removido. Conseqüentemente, a concentração de soluto em contato com uma determinada camada do POSS-ATT aumenta lentamente. Mas, para a operação em batelada, a concentração de soluto em contato com uma massa específica de POSS-ATT aumenta também lentamente, embora mais rápido do que no caso da adsorção em coluna (AL-DEGS et al., 2008).

2.4.1 Adsorção em Batelada

O processo de adsorção em batelada consiste em colocar junto certa quantidade de adsorvente e determinado fluido contendo a espécie metálica que se pretende remover, durante um período de tempo determinado até que o sistema atinja o equilíbrio. Alcançado o equilíbrio as duas fases são separadas para disposição final, tratamento posterior e recuperação do adsorvente (DABROWSKI, 2001; OLIVEIRA, 2014).

Convencionalmente, a adsorção em batelada é utilizada em experimentos de laboratório para avaliar a capacidade de adsorção de adsorventes, gerando dados, como por exemplo, as isotermas de adsorção (AUTA, 2013).

As isotermas são a maneira mais conveniente para se especificar o equilíbrio de adsorção e seu tratamento teórico (CIOLA, 1986).

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 (BASTOS, 2012; CIOLA, 1986; DABROWSKI, 2001). O equilíbrio de adsorção é atingido quando a quantidade de

moléculas adsorvidas e dessorvidas do soluto no adsorvente tornam-se constantes. Após o sistema atingir o equilíbrio as concentrações do soluto na fase líquida e na fase sólida tornam-se constantes (CIOLA, 1981; DABROWSKI, 2001; ROUQUEROL; ROUQUEROL; SING; 1999; SUZUKI, 1990).

Um adsorvente denominado de ATZ-SSQ foi desenvolvido, a partir funcionalização do silsesquioxano com a molécula orgânica 3-amino-1,2,4-triazol, e aplicado na adsorção das espécies metálicas de Cu(II), Fe(III), Zn(II), Pb(II) e Ni(II) em solução aquosa. As isotermas de adsorção para as espécies metálicas sobre o ATZ-SSQ foram determinadas utilizando-se o processo de batelada. Para cada isoterma foi utilizado 100mg de ATZ-SSQ em solução aquosa com concentrações variadas das referidas espécies metálicas e mantidas em pH igual a 5, que foram agitadas mecanicamente por 5min. A concentração dos íons metálicos em solução, no equilíbrio com a fase sólida, foi determinada por espectroscopia de absorção atômica. A capacidade máxima de adsorção foi de 0,23mmol para o Cu(II); 0,02mmol para o Fe(III); 0,03mmol para o Ni(II) e 0,07mmol para o Zn(II) por grama de ATZ-SSQ (DIAS FILHO, 2007).

O 5-amino-1,3,4-tiadiazol-2-tiol foi ancorado na superfície da sílica gel (SiATT) e utilizado para adsorção de Cu(II), Fe(III), Zn(II), Pb(II) e Ni(II) em solução aquosa. A capacidade de adsorção foi determinada a 298K usando a técnica de batelada. Em 50mL de solução aquosa de íons de Cu(II), Fe(III), Zn(II), Pb(II) e Ni(II) variando-se as concentrações, sobre 100mg de SiATT foram adicionados e misturados através de agitação mecânica por um período de 30min. O SiATT foi separado das soluções por centrifugação e a quantidade de íons metálicos presentes na solução foi determinado por titulação complexométrica usando Na₂EDTA. A capacidade máxima de adsorção sobre o SiATT para o Cu(II) 0,18mmol/g, Fe(III) 0,23mmol/g, Pb(II) 0,13mmol/g, Ni(II) 0,20mmol/g, e Zn(II) 0,15mmol/g (PADILHA, et al., 1999).

Partículas de poli(aminopropil/metil)silsesquioxano (PAMSQ) foram preparadas por co-condensação hidrolítica de 3-aminopropiltriétoxisilano (APTES) em razões molares diferentes com metiltrietóxisilano (MTMS) produzindo partículas denominados de (PAMSQ1), (PAMSQ2), (PAMSQ3) que apresentam os seguintes percentuais de co-monômeros 20; 30; 40% em mol de APTES, respectivamente. Os experimentos de adsorção foram conduzidos em batelada utilizando dois gramas de PAMSQ e de suas variantes como adsorventes de Cu(II) e Pb(II), em solução aquosa. As soluções foram agitadas por 5 horas em temperatura constante e rotação de 100 rpm.

Ao final a concentração dos íons metálicos em solução aquosa foram analisados por ICP-AES (*inductively coupled plasma – atomic emission spectrometry*). A Tabela 1 ilustra a capacidade máxima de adsorção de Cu(II) e Pb(II) sobre PAMQS e de suas variantes (PAMSQ1), (PAMSQ2), (PAMSQ3) (LU et al., 2011).

Tabela 1- Propriedades das partículas dos polisilsesquioxanos.

Amostra	APTES (mol%)	* Amino contidos em	Area superficial (BET) (m ² /g)	** capacidade de adsorção	** capacidade de adsorção
		PAMSQ (mol%)		Cu(II) (mmol/g)	Pb(II) (mmol/g)
PMSQ	0	0	4,3	0,1	0,2
PAMSQ1	20	15	4,8	0,8	0,6
PAMSQ2	30	22	6,7	1,6	0,9
PAMSQ3	40	27	5,0	2,3	1,1

Fonte: Adaptado (LU et al., 2011).

Várias são as equações utilizadas para descrever o capacidade do adsorvente frente ao processo de adsorção em batelada, tais como, isotermas de Langmuir, Freundlich, Temkin. (MUNIR, et al., 2010). No entanto, a adsorção em batelada pode ser utilizada para tratar volumes pequenos de águas residuárias. Assim, não pode ser praticada em aplicações com grandes volumes (AUTA, 2013).

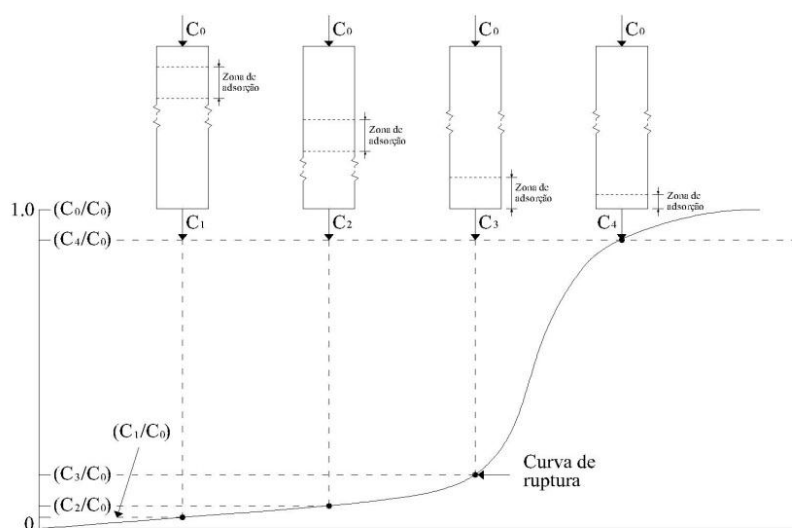
2.4.2 Adsorção em Coluna de Leito Fixo

A adsorção em leito fixo é realizada empregando-se colunas empacotadas com um determinado adsorvente. A solução de alimentação contendo, inicialmente, um soluto passa pela coluna com leito de adsorvente. Monitora-se a concentração desta solução na saída do leito em função do tempo e obtêm-se a curva chamada *curva de ruptura (breakthrough curve)* (DABROWSKI, 2001; OLIVEIRA, 2014), ilustrada na Figura 1.

A Figura 1 ilustra o processo de adsorção de metal (soluto) em leito fixo a partir do escoamento de uma solução de alimentação (água + sal de metal) através de uma coluna empacotada com o POSS-ATT. A distribuição de metal nas camadas do POSS-ATT ao longo da coluna está indicada entre as linhas tracejadas. O metal é adsorvido mais rapidamente e eficazmente pelas primeiras camadas do POSS-ATT durante os estágios iniciais de operação, mostrados nas situações C₁ e C₂. Estas primeiras camadas estão em contato com a solução ao seu nível de concentração mais elevada. À medida que a solução de alimentação continua escoando para dentro da coluna as primeiras camadas do POSS-ATT tornam-se praticamente saturadas com o soluto e menos eficazes para posterior adsorção. Assim, a zona de adsorção desloca-se a

uma taxa ordinariamente muito mais lenta que a velocidade linear do fluido através do leito e quando a zona de adsorção (Z_{ad}) alcançar a parte inferior do leito, a concentração de cobre no efluente aumentará sensivelmente, atingindo a chamada *ruptura* (*breakthrough*), a partir da qual o processo de adsorção, diminui substancialmente, conforme mostrado na situação C_3 da Figura 1. Então, a concentração do soluto no efluente aumenta rapidamente quando a zona de adsorção (Z_{ad}) passa através do fundo do leito e a concentração do soluto iguala-se ao valor da concentração na solução de alimentação (C_0), conforme ilustrado na situação C_4 .

Figura 1- Curva de ruptura para leito fixo.



Fonte: adaptado (DABROWSKI, 2001).

O ponto de ruptura do processo de adsorção em coluna de leito fixo é definido arbitrariamente. Normalmente, considera-se como sendo o valor de cinco por cento da concentração inicial da solução de alimentação percolada através do leito fixo. A curva obtida a partir da concentração da solução aquosa de metais na saída do leito em relação ao tempo ilustra o comportamento do adsorvente, ou seja, em qual concentração da solução aquosa de metais o adsorvente atinge o ponto de ruptura e o ponto de esgotamento da coluna de leito fixo, e, conseqüentemente o tempo útil de operação da coluna de leito fixo (DABROWSKI, 2000; SIMÕES; BARROS; ARROYO, 2000).

O mecanismo do processo de adsorção em leito fixo é controlado por alguns fatores como a natureza do adsorbato, o tamanho da partícula do adsorvente, a

velocidade do fluido através do leito, o pH da solução, a concentração de soluto na solução de alimentação, a altura do leito e o diâmetro interno da coluna (AL-DEGS et al., 2008).

Normalmente, o tempo de ocorrência da ruptura diminui com o aumento da velocidade do fluido através do leito, com o aumento do tamanho da partícula do adsorvente, com o aumento da concentração inicial do soluto na solução de alimentação e com o decréscimo da altura do leito (AL-DEGS et al., 2008; DABROWSKI, 2000).

O processo de adsorção em leito fixo caracteriza-se pela ausência de equilíbrio ou estado estacionário (AL-DEGS et al., 2008).

O processo de adsorção em coluna de leito fixo apresenta inúmeras vantagens como, a sua facilidade de operação, a sua construção, ao aumento de escala e a possibilidade de automação. A facilidade de operação e a eficiência da adsorção em leito fixo têm impulsionado o desenvolvimento e o aperfeiçoamento dos mais variados adsorventes, e, conseqüentemente, aplicados na adsorção de poluentes orgânicos e inorgânicos, para purificação de águas residuárias, conforme exemplificados a seguir.

A raiz de aguapé foi aplicada como adsorvente dos íons de Pb(II) em solução aquosa. A sua respectiva caracterização através de espectroscopia na região do infravermelho evidenciou os seguintes grupos funcionais OH, CH, C=O, C-NO₂, S=O. Os experimentos de adsorção em coluna de leito fixo dos íons de Pb(II) em solução aquosa foram realizados utilizando-se de colunas empacotadas com a raiz de aguapé, com tamanho de partícula na faixa de 250-350 µm e ponto de carga zero no valor de 6,59, variando-se os seguintes parâmetros: O fluxo de alimentação, a concentração de soluto na solução de alimentação e a altura do leito fixo. Os resultados mostraram que a eficiência da adsorção aumentou com o aumento da altura do leito e diminuiu com o aumento da concentração dos íons de Pb(II) na solução de alimentação e da vazão da solução de alimentação através da coluna. Aumentando o fluxo da solução de alimentação a saturação do leito fixo dá-se em um tempo menor. Os resultados mostraram que com o aumento do leito aumentou-se, também, a quantidade partículas do biossorvente disponíveis para adsorção dos íons de Pb(II), e, conseqüentemente, o aumento do volume de transferência de solução de alimentação através da coluna (MITRA et al., 2014).

A fibra de juta (*Hibiscus cannabinus*) é constituída por lignina, celulose e hemicelulose (JANOBI et al., 2009). Estas moléculas constituintes da fibra de juta são formadas por ligações químicas entre átomos de carbono e oxigênio. A fibra de juta foi

aplicada na remoção de Cu(II) em solução aquosa através de coluna de leito fixo. A concentração inicial da solução de Cu(II) utilizada nos estudos de adsorção em leito fixo foi de 100mg/L e com o pH igual a 5. Os parâmetros estudados na adsorção em leito fixo foram as variações no fluxo de 4mL/min, 5mL/min e 6mL/min da solução de alimentação percolada através da coluna; e as variações na altura do leito fixo em 15cm, 20cm, 25cm e 30cm. As capacidades máximas de adsorção de Cu(II) por grama de adsorvente foram 43,733mg para o leito fixo de 15cm; 45,123mg para o leito fixo de 20cm; 46,992mg para o leito fixo de 25cm e de 47,272 para o leito fixo de 30cm. Os tempos de exaustão das colunas foram de 24, 28, 33 e 37 minutos para os leitos de 15cm, 20cm, 25cm e 30cm, respectivamente. O fluxo de 6 mL/min foi dentre os fluxos testados foi o que proporcionou uma curva de ruptura mais nítida. Os resultados mostraram que a fibra de juta é um adsorvente eficaz para a remoção de Cu (II) (HASFALINA et al., 2012).

Um adsorvente preparado a partir de zeólita e de quitosana, denominado de (CZ) foi usado para remover o Cu (II) a partir de soluções aquosas. A quitosana apresenta em sua matriz polimérica alta porcentagem de grupos amino enquanto que a zeólita é constituída por tetraedros de SiO₄ e AlO₄ ligados entre si pelos átomos de oxigênio. Foram realizados estudos de cinética de adsorção, adsorção em batelada, em coluna de leito fixo e dessorção para investigar o comportamento do CZ na remoção de Cu (II). A remoção de Cu (II) usando CZ foi melhor descrita pela modelo de cinética pseudo-segunda ordem. Os dados experimentais de adsorção em batelada foram melhor ajustados pelos modelos de Redlich-Peterson e de Langmuir. Nos experimentos de adsorção do (CZ) realizados em leito fixo, com altura de 3,44cm, o melhor ajuste deu-se com o modelo de Clark. O percentual de dessorção do Cu (II) no CZ foi de 47,97%, indicando que os átomos de Cu(II) encontram-se fortemente ligados à superfície do (CZ) (NGAH et al., 2012).

O SiATT, adsorvente sintetizado a partir da reação entre a sílica gel e o 5-amino-1,3,4-thiadiazol-2-thiol foi utilizado na pré-concentração e recuperação dos metais Cd(II), Co(II), Cu(II), Fe(III), Ni(II), Pb(II) e Zn(II), em solução aquosa. O experimento foi realizado em coluna de vidro empacotado usando dois gramas de SiATT, sendo as soluções aquosas dos metais, descritos anteriormente, percoladas com o fluxo de 2mL/min. Os resultados de recuperação foi de 94% para os metais Zn(II), Cu(II), de 96% para o Pb(II) e o Ni(II), e de 97% para o Fe(III) (PADILHA et al., 1999).

Investigou-se a eficiência de resíduos de chá na remoção de níquel contido em solução aquosa. O adsorvente, resíduo de chá, foi caracterizado por espectroscopia de infravermelho indicando-se a presença de grupos CN, CO e SO₃. Os experimentos foram realizados em coluna de leito fixo estudando a alteração quantitativa dos parâmetros seguintes: a vazão da solução de alimentação utilizada variou-se de 5 a 20 mL, o pH da solução de alimentação foi ajustado de 2 a 5, a concentração inicial de Ni(II) na solução de alimentação variou-se de 50-200 mg / L, a altura do leito foi fixada de 1 a 3 mm e os tamanhos das partículas utilizadas para construção do leito fixo foi na faixa de 0,15-0,25mm e 1,0-3,0mm. A quantidade adsorvida, o percentual de remoção do Ni(II) pelo chá, em função do volume de efluentes foram determinados através da avaliação das curvas de ruptura obtidas a partir dos parâmetros descritos anteriormente. O tempo de ruptura mais longo e a máxima adsorção de Ni (II) é obtida a pH 4.0. A diminuição do tamanho de partícula de 1,0-3,0 e 0.15-0.25mm propiciou aumento significativo na capacidade de adsorção do leito fixo e no tempo de operação do sistema. Os resultados mostram que a coluna apresenta bom desempenho quando operada em fluxo mais baixo. Além disso, a capacidade do leito e tempo de exaustão aumentou com o aumento da altura do leito. Quando a concentração inicial de Ni (II) na solução de alimentação foi aumentada de 50 a 200 mg / L, a capacidade de adsorção de leito correspondente aumenta de 7,31 a 11,17 mg / g. Os dados experimentais obtidos foram ajustados aos modelos de Bohart-Admas (BDST) e o de Thomas para comparação entre os dados experimentais e teóricos. Observou-se uma boa concordância das curvas de ruptura experimentais com as previsões do modelo (MALKOC; NUHOGLU 2005).

Investigou-se a performance dos caroços de azeitona na remoção de ferro em solução aquosa pelo processo de adsorção em coluna de leito fixo. A composição química dos caroços de azeitonas foi determinada através de análise elementar e constatou-se a presença de carbono, oxigênio, hidrogênio, nitrogênio e enxofre. A capacidade dos caroços de azeitona na adsorção de Fe(III) foram estudadas variando-se a concentração da solução aquosa de Fe(III) na entrada do leito fixo de adsorção de 5mg/L para 20mg/L. Os parâmetros da coluna foram avaliados usando o conceito de zona de transferência de massa. Os dados experimentais ajustaram-se ao Modelo de Thomas. Em seguida, realizou-se estudos de regeneração dos caroços de azeitona após adsorção de Fe(III) por três ciclos de adsorção-dessorção (HODAIFA et al., 2014).

O carbonato de cálcio precipitado foi utilizado como adsorvente dos seguintes íons de metais em solução aquosa: Zn^{2+} , Cr^{3+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} e Fe^{3+} . As soluções aquosas contendo os referidos metais foram percoladas através de coluna de leito fixo preenchidas com carbonato de cálcio. A concentração de cada metal foi determinada por espectrofotometria de absorção atômica antes e após o processo de adsorção. A concentração inicial de metais, tais como Zn^{2+} , Cr^{3+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} e Fe^{3+} foram 195, 156, 621, 342, 190 e 168 mg/L, que foi reduzido até ao nível de 0,0089, 0,1390, 0,3510, 0,0390, 0,0242 e 0,3397 mg/L, respectivamente, nas amostras tratadas. Esta remoção significativa dos íons de metais classifica o carbonato de cálcio como adsorvente eficaz, podendo ser aplicado na remoção de metais em efluentes industriais (AHMAD et al., 2012).

2.5 MODELOS TEÓRICOS PARA ADSORÇÃO

As isotermas de adsorção são específicas sendo interpretadas de modo a avaliar a eficiência do POSS-ATT na remoção de metais presentes em águas residuais. Os dados experimentais de adsorção do sistema POSS-ATT /metais podem ser interpretados em termos de equações matemáticas aplicadas à adsorção. Tais equações permitem a formulação de hipóteses a respeito do caráter da adsorção. Dessa forma, os dados experimentais ajustados e comparados aos modelos teóricos promovem uma interação contínua entre teoria e experimentos laboratoriais (DABROWSKI, 2011).

2.5.1 Modelos Matemáticos Aplicados para Adsorção em Batelada

2.5.1.1 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 forças de interação entre as moléculas adsorvidas são desprezíveis e que cada sítio pode ser ocupado por apenas uma entidade adsorvida. Todas as moléculas são adsorvidas sobre um número fixo e definido de sítios (CIOLA, 1981). Para altas

concentrações de soluto, pode-se prever uma capacidade de adsorção em monocamada (ZHENGA et al., 2008).

Pode-se deduzir a equação de Langmuir também considerando que a adsorção seja equivalente a uma reação química de caráter superficial. 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 (CIOLA, 1981). 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:

$$b = \frac{X_{AS}}{X_S P} \quad (6)$$

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 fração da superfície que está coberta. Assim, $(1 - \theta)$ representa a fração da superfície que não está coberta. Pode-se então escrever:

$$b = \frac{\theta}{(1-\theta)P} \quad (7)$$

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:

$$b = \frac{\theta}{(1-\theta)C_e} \quad (8)$$

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 (8), obtém-se a equação de Langmuir:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{q_m b} \quad (9)$$

Considerando-se que:

C_e ($\frac{\text{mmol}}{\text{L}}$) a concentração do soluto na solução quando se estabelece o equilíbrio da adsorção; q_e ($\frac{\text{mmol}}{\text{g}}$) 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 (CIOLA, 1981; ZHENGGA et al., 2008).

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.

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \quad (10)$$

na qual b é a constante de Langmuir, C_0 ($\frac{\text{mmol}}{\text{L}}$) 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 (ZHENGGA et al., 2008;).

2.5.1.2 Modelo de Freundlich

Outro exemplo de modelo empregado é o de Freundlich, equação 11. 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

$$\ln q_e = \ln k_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (11)$$

Na qual q_e ($\frac{\text{mmol}}{\text{g}}$) é o número de mols do soluto adsorvido por unidade de massa do adsorvente; C_e ($\frac{\text{mmol}}{\text{L}}$) é a concentração do soluto na solução quando se estabelece o equilíbrio da adsorção; k_f ($\frac{\text{mmol}}{\text{g}}$) 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 (CIOLA, 1981; CRINE et al., 2007; MENDOZO, 1986).

O parâmetro n é adimensional e quando está na faixa $1 < n < 10$ define-se que o processo de adsorção é favorável (CIOLA, 1981; RUTHVEN, 1984; ZUZUKI, 1990).

2.5.1.3 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 (BASTOS, 2012; CRINE et al., 2011; ZHENG, 2008).

$$q_e = B \ln A + B \ln C_e \quad (12)$$

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

2.5.2 Modelos Matemáticos Aplicados em Adsorção de Leito Fixo

Em geral, os modelos matemáticos apropriados para descrever o comportamento de adsorção em leito fixo são classificados em modelo de parâmetros distribuídos e, modelos de parâmetros concentrados.

Os modelos de parâmetros distribuídos são aqueles em que descrevem as variações comportamentais de ponto a ponto dentro de um sistema considerando, o perfil de concentração do soluto dentro do adsorvente. Enquanto, na representação de modelos de parâmetros concentrados as variações espaciais são ignoradas e as várias propriedades e o estado do sistema (variáveis dependentes) podem ser considerados homogêneos dentro do sistema. Assim, o perfil de concentração de soluto dentro do adsorvente não é levado em consideração (BORBA, 2006).

Os modelos matemáticos são indispensáveis na elaboração de projeto de colunas de leito fixo. A utilização de modelos matemáticos visa diminuir os custos de um determinado projeto, pois os mesmos podem ser validados a partir da obtenção de dados experimentais em escala laboratorial, e, apresentam tanto solução numérica como solução analítica (DABROWSKI, 2011).

Os modelos com solução analítica são utilizados para determinar apenas o comportamento de ruptura de uma coluna de adsorção, sendo úteis apenas para sistemas monocomponentes (BORBA, 2006).

Alguns modelos empíricos com solução analítica propostos na literatura são os de Bohart e Adams (MITRA, et al., 2014), de Thomas (SALMAN; NJOKUA; HAMEEDA, 2011), de Yoon e Nelson (SALMAN; NJOKUA ; HAMEEDA, 2011), e de Clark (NGAH, et al., 2012) os quais descrevem de maneira simples o processo de adsorção em leito fixo.

2.5.2.1 Modelo de Thomas

Segundo Cantelli (2013), esse modelo assume as seguintes condições: A temperatura e pressão constantes durante todo o processo; o adsorvente e o adsorvato não sofrem alterações em suas propriedades físicas; a difusão intrapartícula e a resistência externa a transferência de massa são desprezíveis; as dispersões axial e radial são desprezíveis na coluna.

O modelo de Thomas permite determinar a capacidade máxima de adsorção do leito fixo, bem como a taxa em que ocorre a adsorção. A solução analítica do modelo de Thomas (SALMAN; NJOKUA; HAMEEDA, 2011) é apresentada na equação linearizada a seguir:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_x} - 1\right) = \frac{k_{TH}q_e}{Q} - k_{TH}C_0t_{tot} \quad (13)$$

Em que C_0 (mg/L) é a concentração do adsorvato na solução de alimentação de entrada; C_x (mg /L) é a concentração do adsorvato na saída do leito; K_{TH} (L/(min.mg)) é a constante cinética de Thomas; q_e é a capacidade máxima de adsorção do adsorvente; Q (mL/min) é a vazão volumétrica de alimentação do leito; w (g) é a massa de adsorvente e t (min) é o tempo de operação do sistema.

2.5.2.2 Modelo BDST (Bohart-Admas)

O modelo BDST (*bed deph service time*) baseia-se na equação de Bohart-Admas (1920) correlacionando, a profundidade da coluna em função do tempo. Este modelo é bastante utilizado e considera que o equilíbrio na coluna não é instantâneo, sendo que a

velocidade de adsorção é dependente da fração de sítios de adsorção disponíveis na superfície do adsorvente.

O modelo BDST pode ser representado pela equação abaixo (MITRA et al., 2014):

$$\ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right) = k_{AB}C_0t - k_{AB}N_0 \times \frac{Z}{v} \quad (14)$$

Em que C_0 (mg/L) é a concentração do adsorvato na solução de alimentação de entrada; C_x (mg /L) é a concentração do adsorvato na curva de ruptura; t é o tempo de operação (min); K_{AB} (L/(min.mg)) é a constante cinética ; N_0 é a capacidade máxima de adsorção do adsorvente; Z é o comprimento do leito (cm) e v (mL/min) é a velocidade linear do fluxo.

2.5.2.3 Modelo Yoon-Nelson

Yoon e Nelson desenvolveram um modelo que se aplicam a sistemas monocomponentes e apresenta a vantagem de não necessitar de informações sobre as características do adsorvente e do adsorvato, bem como das propriedades físicas do leito de adsorção. O modelo de Yoon-Nelson assume que a probabilidade de adsorção de uma molécula de adsorbato é inversamente proporcional à cobertura da superfície e à probabilidade de *breakthrough* do leito (SALMAN; NJOKUA; HAMEEDA, 2011).

A equação que descreve este sistema é expressa por:

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + t_{0,5}k_{YN} - k_{YN}t} \quad (15)$$

$t_{0,5}$ e k_{YN} representam respectivamente o tempo para o qual $C/C_0=0,5$ e a constante cinética de adsorção do modelo de Yoon-Nelson.

2.5.2.4 Modelo Clark

O modelo de Clark foi desenvolvido baseado no conceito de transferência de massa associado a isoterma de Freundlich (NGAH, et al., 2013), apresentada através da equação não linearizada.

$$\frac{C_x}{C_0} = \left(\frac{1}{1+Ae^{-rt}}\right)^{\frac{1}{n-1}} \quad (16)$$

O modelo de Clark apresenta-se adequado em leitões fixos com menor altura. O aumento no leito fixo faz a taxa de transferência de massa diminuir. Isto é devido ao aumento do número de sítios disponíveis para interações e, portanto, reduz a taxa de transferência de massa (NGAH et al., 2012).

2.6 MÉTODO DOS MÍNIMOS QUADRADOS

2.6.1 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 (CHENEY, 2000).

Uma das técnicas mais utilizadas para a realização da regressão de dados é a dos mínimos quadrados (PRESS, 2007).

2.6.1.1 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, para o caso não utilizá-las a Equação 17 pode ser modificada

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

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 (CHENEY, 2000).

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 (CHENEY, 2000; LEVENBERG, 1944; MARQUARDT, 1963; PRESS, 2007).

2.6.1.2 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

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

ou

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

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 dos 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

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

ou

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

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 (CHENEY, 2000).

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

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

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

2.6.1.3 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 $-1 \leq \rho \leq +1$ (DENNIS ; SCHNABEL, 1983). 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.

2.6.1.4 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

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

O coeficiente de determinação também é adimensional e varia no intervalo $0 \leq \rho^2 \leq 1$ (SPIEGEL; SCHILLER; SRINIVASAN, 2000). 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.

2.7 SILSESQUIOXANO

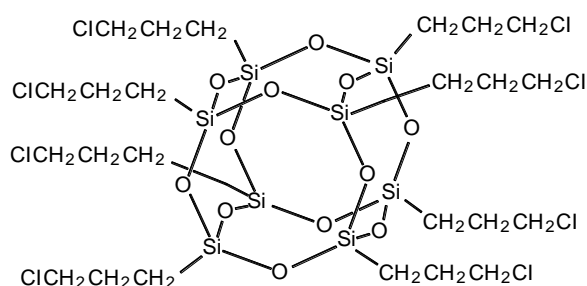
Os silsesquioxanos são nanoestruturas compostas por átomos de silício-oxigênio dispostos em forma de gaiola, e, são conhecidos por oligosilsesquioxanos poliédricos (POSS), conforme mostra a Figura 2 (LICKISS; RATABOUL, 2008). O POSS é idealizado empiricamente pela fórmula molecular $(\text{RSiO}_{1,5})_n$, sendo n um número par, o radical representado por R pode ser substituído por átomos hidrogênio ou por grupos orgânicos como alquila, metila, arila, vinila, fenila, arileno ou qualquer derivado organofuncional, tornando, dessa forma, a nanoestrutura de silsesquioxano de grande interesse teórico e prático (BANEY et al., 1995; CARMO; DIAS FILHO; STRADIOTTO, 2004; KUO; CHANG, 2011; XU; LOO; WANG, 2011).

Quando um dos grupos funcionais, citados acima, está ligado aos átomos de silício que compõem a estrutura do POSS, estes, promovem uma gama de estruturas denominadas de nanoplataformas. Estas nanoplataformas podem ser utilizadas para ancoramento de compostos orgânicos e/ou inorgânicos, através de reações químicas de funcionalização tornando, assim, possível a formação de variados materiais híbrido-orgânico-inorgânicos (LICKISS; RATABOUL, 2008).

A utilização do POSS funcionalizados com compostos orgânicos e/ou inorgânicos pode ser uma alternativa para melhorar propriedades específicas como estabilidade térmica e termomecânica, resistência mecânica, transparência óptica, solubilidade e aumento de área superficial. Atualmente, têm se destacado em diversas

frentes de pesquisas como no desenvolvimento de dispositivos eletrônicos (BANEY et al., 1995), de catalisadores (GNANASEKARAN; MADHAVAN; REDDY, 2009; LI et al., 2001; LAINE; ROLL, 2011), de polímeros KUO; CHANG, (2011) e de adsorventes (DIAS FILHO, et al., 2007; LI et al., 2001; SOARES, 2013; VIEIRA, 2012).

Figura 2 - Estrutura proposta do oligosilsesquioxanos poliédricos em forma de gaiola aberta.



Fonte: Adaptado (LICKISS; RATABOUL, 2008).

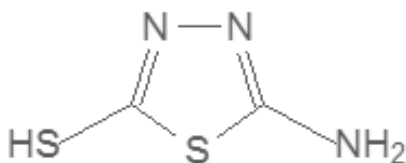
2.8 MOLÉCULA 5-AMINO-1,3,4-TIADIAZOL-2TIOL

O 5-amino-1,3,4-tiadiazol-2-tiol (ATT), ilustrado na Figura 3 é um composto orgânico de fórmula molecular $C_2H_3N_3S_2$. Sua estrutura é composta por cinco membros heterocíclicos constituídos por dois átomos de nitrogênio e carbono e um átomo de enxofre, bem como dois grupos denominados por amina e tiol, ligados nas posições 5 e 2, respectivamente do composto heterocíclico.

O ATT têm sido testados como inibidores de corrosão de metal e diversas ligas metálicas, para remoção de metais em álcool combustível (GOMES et al., 1998), estudo sobre o comportamento de complexação formados do ATT complexação Fe (II), Co (II), Ru (III), Ru (II), Rh (II), Pd (IV), Ir (III) e de Pt (IV) (GAJENDRAGAD; AGARWALA, 1974).

O ATT apresenta potencial para reagir com uma grande variedade de íons metálicos, devido a presença de átomos de azoto e enxofre, isto é, resultando em uma fina camada de metal formando, assim, complexo metálicos (PADILHA et al., 1999). Dessa forma, a presença de nitrogênio e enxofre são potencialmente adsorventes de metais.

Figura 3- Estrutura química da molécula de 5-amino-1,3,4-tiadiazol-2tiol



Fonte: Adaptado (PADILHA et al., 1999).

2.9 METAIS PESADOS

Metal é uma substância cristalina, boa condutora de calor e de eletricidade, brilhante, com propriedades mecânicas de dureza, ductibilidade, maleabilidade, entre outras (MACEDO, 1976).

Em termos de tratamento ambiental, as principais categorias de metais que podem causar poluição ambiental são os metais pesados tóxicos, metais rádio-nucleares e metais preciosos (BORBA, 2006). O enfoque deste estudo trata-se apenas de remoção de metais pesados tais como cobre, ferro, zinco, chumbo e níquel.

Os metais pesados são do grupo de elementos situados entre o cobre e o chumbo na Tabela Periódica, tendo massas atômicas entre 63,546g/mol e 200,590g/mol, e densidade superior a 4,0g/cm³ (RUBEM, 1970).

Os metais cobalto, cobre, manganês, molibdênio, vanádio, estrôncio, zinco e ferro são necessários aos organismos vivos em teores reduzidos e são essenciais no metabolismo devido às suas propriedades químicas (SILVA, 2013). Mas, níveis excessivos desses elementos nos organismos vivos podem ser extremamente tóxicos. Outros metais pesados como o mercúrio, chumbo e cádmio não possuem nenhuma função dentro dos organismos e a sua acumulação é nociva, sobretudo nos mamíferos, podendo causar doenças graves. Os metais pesados são quimicamente muito reativos e bioacumuláveis, ou seja, os organismos vivos não são capazes de eliminá-los (BORBA, 2000; RUBEM, 1970; TOLEDO, 2007).

As indústrias, incluindo mineração, galvanização e manufatura de dispositivos elétricos são as principais fontes de descarte de metais tóxicos no meio ambiente (AHMAD et al., 2012; GUINESI; ESTEVES; CAVALHEIRO, 2007).

2.9.1 Metais em Solução Aquosa

O estudo dos metais em solução aquosa é de grande importância para o tratamento de águas e efluentes domésticos e industriais. O metal em solução pode apresentar-se como um íon livre, como um precipitado, ou ligado a um ligante num complexo, adsorvido em uma superfície sólida. Dependendo de como o metal se apresenta em solução o processo de adsorção ocorre em intensidades diferentes. Por exemplo, quando os metais presentes em solução estão como íons livres são mais facilmente adsorvidos dos efluentes do que sob a forma de complexos. Isto ocorre porque os complexos precipitam com maior facilidade, e, conseqüentemente dificultam a adsorção. Assim, o entendimento das interações entre o metal e o ligante apresenta relevância para o processo de adsorção (BORBA, 2006).

As reações de hidrólise e hidratação são aspectos que devem ser considerados no processo de adsorção. Quando houver apenas uma reação entre um cátion e moléculas de água, a relação carga/raio do cátion é fator determinante nesta reação, e, quanto maior for esta relação maior será a energia de hidratação deste cátion (BORBA, 2006; MACEDO, 1976).

As soluções aquosas de metais preparadas a partir de sais de metais normalmente apresentam caráter ácido, isto ocorre devido às reações de hidrólise, ou seja, da liberação de íons hidrônio (OH^-) da molécula de água (H_2O) que formam a solução (MACEDO, 1976).

2.10 LIMITE DE CONCENTRAÇÃO DE METAIS PESADOS LANÇADOS EM EFLUENTES

A Resolução do CONAMA nº 430/2011, Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes. Segundo a referida Resolução, em seu Artigo 16, a concentração máxima permitida para lançamento de metais pesados no corpo receptor é de 1 mg/L para o cobre; 15 mg/L para o ferro; 0,5 mg/L para o chumbo; 5 mg/L de zinco; 2 mg/L de níquel.

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 SOLVENTES E REAGENTES

Na síntese do material organofuncionalizado; nos experimentos de adsorção em batelada; nos de adsorção em coluna de leito fixo dos íons metálicos de Cu(II), Fe(III), Zn(II), Pb(II) e Ni(III) em solução aquosa, foram utilizados vários solventes e reagentes.

3.1.1 Solventes e Reagentes Empregados

- a) Metanol anidro (Aldrich) com 99,8% de pureza;
- b) Ácido clorídrico (Merck) com 37% de pureza;
- c) 3-Cloropropiltriétoxissilano (Aldrich) com 95% de pureza;
- d) N,N - Dimetilformamida (Vetec) com 99% de pureza;
- e) 5-amino-1,3,4-tiadiazol-2 tiol, produto P.A. (Aldrich);
- f) Tolueno (Merck) com 99,9% de pureza;
- g) Etanol (Merck) com 96% de pureza;
- h) Água destilada e deionizada;
- i) Hidróxido de sódio (Merck) com 95% de pureza;
- j) Ácido nítrico (Merck), 69%, com 96,5% de pureza;
- k) Specsol solução padrão multielementar 100 mg/L padrão AAS/ICP
- l) Specsol solução padrão multielementar 1000 mg/L padrão AAS/ICP
- m) Os seguintes sais metálicos P.A. foram usados:

CuCl₂.2H₂O (Merck)

FeCl₃ (Aldrich)

NiCl₂.2H₂O (Merck)

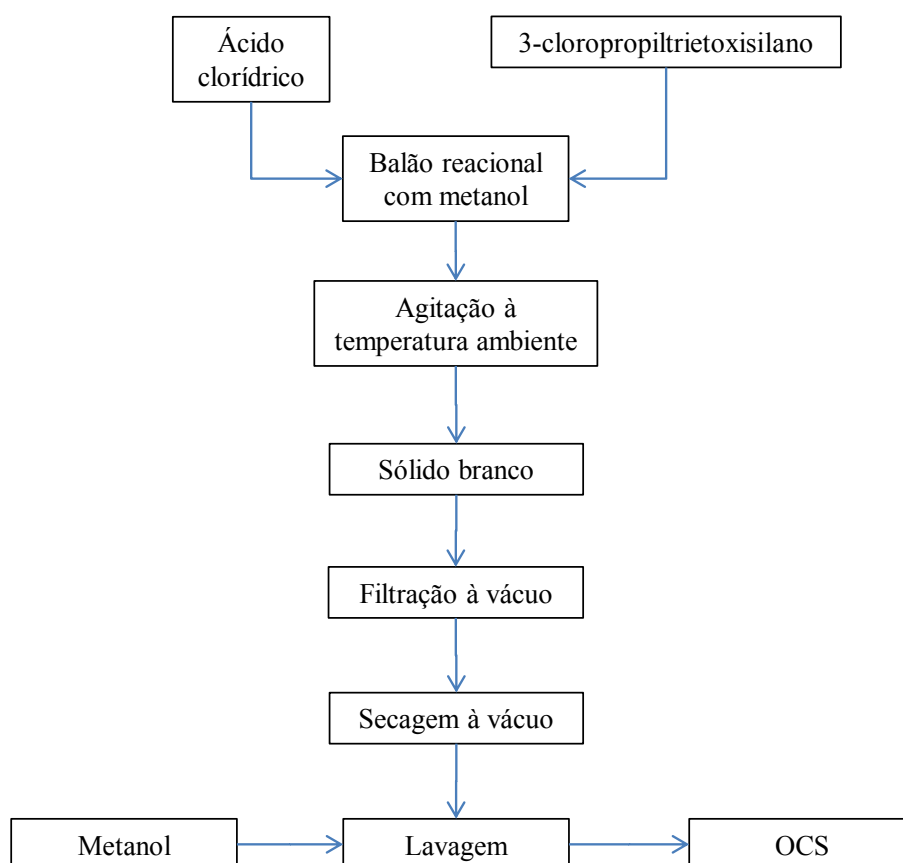
Pb(NO₃)₂ (Merck)

ZnCl₂ (Merck)

3.2 SÍNTESE DA NANOPLATAFORMA OCTA (3-CLOROPROPIL) SILSESQUIOXANO (OCS)

Para a síntese da nanoestrutura de octa (3-cloropropil) silsesquioxano (OCS) foram colocados em um balão reacional de 4L com metanol, 135 ml de ácido clorídrico e 226,5 ml (215 g, 95%) de 3-cloropropiltriétoxissilano. Esta solução foi mantida sob agitação mecânica à temperatura ambiente e após um período reacional compreendido em 8 semanas houve o aparecimento da substância com o aspecto sólido e branco. Esta solução foi filtrada à vácuo para a retirada do sólido branco. Em seguida, o sólido branco foi submetido a um processo de secagem a vácuo por um período de 4h a uma temperatura 120 °C (393 K) e, posteriormente, lavado a quente com metanol usando soxhlet. O produto final foi mantido em dessecador para futura utilização. Na Figura 4 está apresentado o fluxograma do procedimento da síntese.

Figura 4- Fluxograma da síntese da nanoestrutura de OCS.



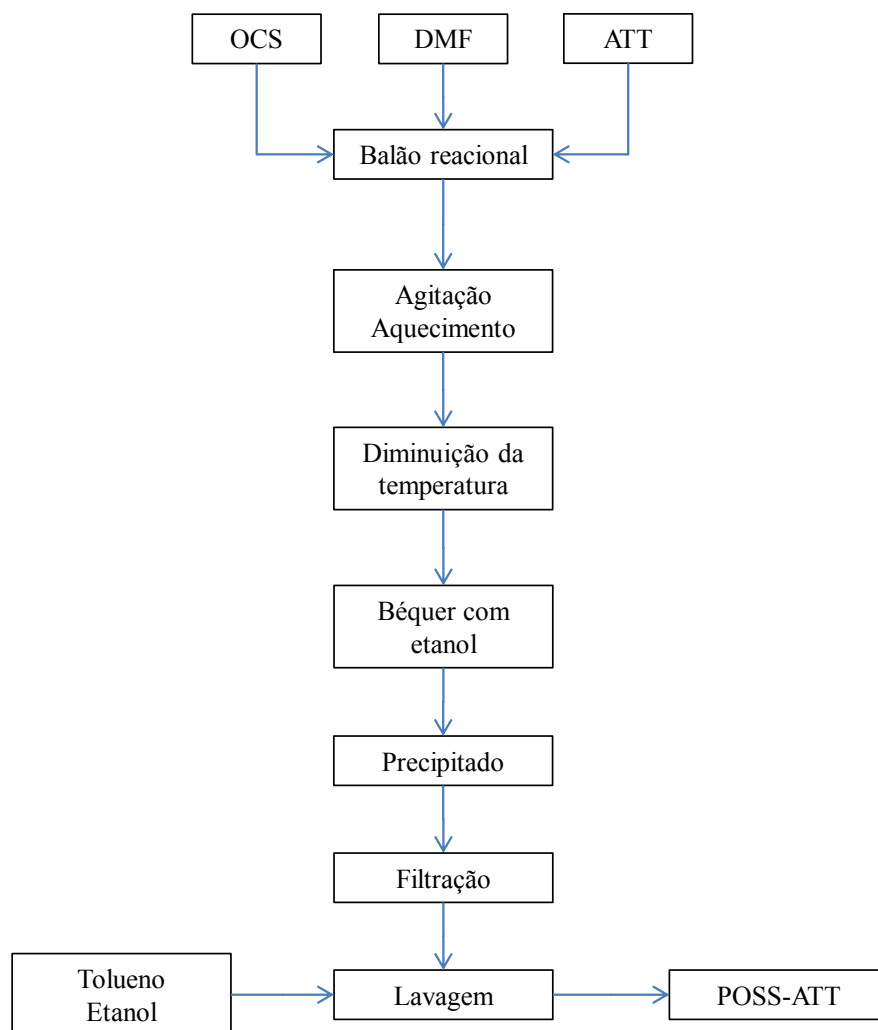
Fonte: Elaborado pelo próprio autor

3.3 FUNCIONALIZAÇÃO DO OCTA (3-CLOROPROPIL) SILSESQUIOXANO (OCS) COM A MOLÉCULA ORGÂNICA 5-AMINO-1,3,4-TIADIAZOL-2 TIOL (ATT).

Nesta funcionalização a proporção dos reagentes utilizados foi de um mol de OCS para oito mols de ATT.

Em um frasco reacional foram colocados 102,77g de 5-amino-1,3,4-tiadiazol-2-tiol, 100g de Octa(3-cloropropil) silsesquioxano (OCS) e 1000ml de dimetilformamida (DMF). Os reagentes foram mantidos por agitação mecânica e aquecimento por um período de quatro dias. A temperatura deste sistema ao longo do tempo ocorreu da seguinte forma: 120°C (393K) no primeiro dia, 150°C (423K) no segundo dia, e 160°C (433K) no terceiro e quarto dia.

No quinto dia a temperatura do sistema foi diminuída até a temperatura ambiente e o conteúdo do balão reacional foi adicionado a um béquer contendo 4L de etanol a fim de promover uma reação de precipitação entre os reagentes. Após alguns minutos observou-se a formação de um precipitado de cor amarela. O qual foi filtrado e lavado com tolueno e etanol, sucessivamente, sob refluxo, por 24 horas usando um extrator Soxhlet. Finalmente, o material funcionalizado, 5-amino-1,3,4-tiadiazol-2-tiol-Silsesquioxano, (POSS-ATT) foi seco em estufa a 60°C, e o produto final foi mantido em dessecador para posterior utilização. Na Figura 5 está apresentado o fluxograma do procedimento de síntese.

Figura 5- Fluxograma da síntese do POSS-ATT.

Nota: Ensaio realizado no Laboratório da Nanocompósitos.
Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

3.4 METODOLOGIA PARA A REALIZAÇÃO DOS TESTES DE ADSORÇÃO DOS ÍONS METÁLICOS PELO PROCESSO DE BATELADA E COLUNA DE LEITO FIXO UTILIZANDO O POSS-ATT

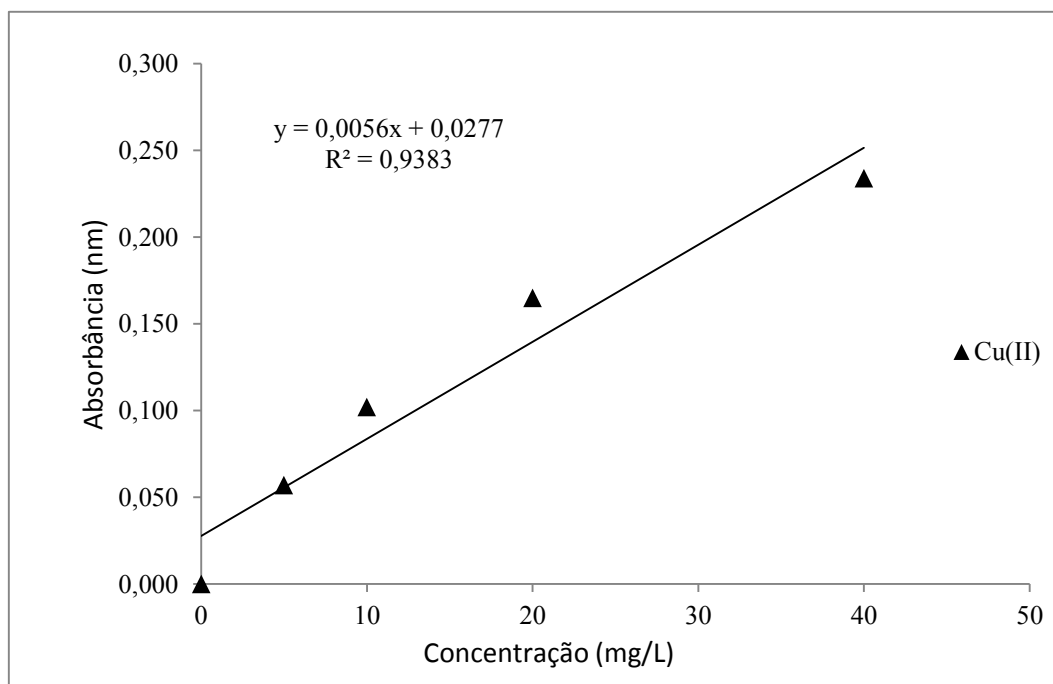
3.4.1 Adsorção dos íons metálicos pelo processo de batelada

Foram preparadas soluções estoque dos $CuCl_2$, $FeCl_3$, $NiCl_2$, $ZnCl_2$ e $Pb(NO_3)_2$ em meio aquoso, com concentração aproximada de $5 \times 10^{-3} \frac{mol}{L}$, quantificados por espectrofotometria de absorção atômica, AAS, e posteriormente utilizados no processo de adsorção (DIAS FILHO, 2007).

Para a construção das isotermas de adsorção foi realizado o seguinte procedimento: utilizou-se oito balões volumétricos com capacidade de 50mL, cada, para preparar as soluções de íons metálicos; essas soluções foram transferidas, respectivamente, para oito erlenmeyers com capacidade de 250mL, cada, e, então, adicionou-se 50mg do material organofuncionalizado em cada um dos erlenmeyers; na sequência os erlenmeyers foram, mecanicamente, agitados por 40min; o material resultante foi filtrado com papel filtro de $8\mu m$ e acondicionado em tubos de ensaio e armazenados em geladeira para posterior utilização. Na sequência o material passou por análise quantitativa por espectrofotometria de absorção atômica. 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.

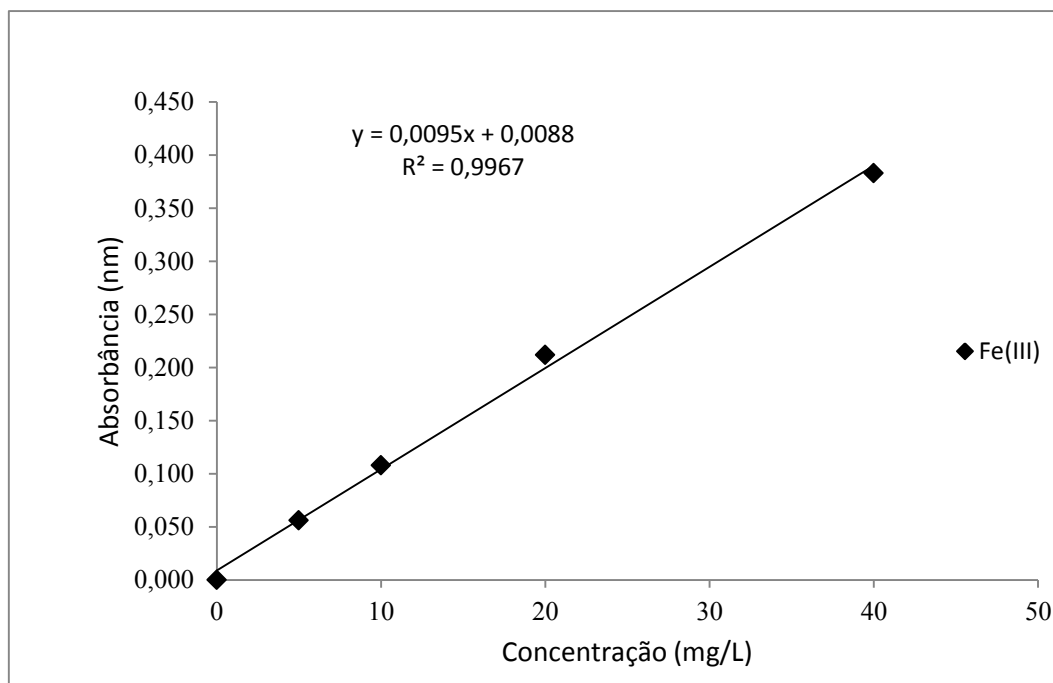
3.4.1.1 Curva de calibração analítica utilizada na adsorção em batelada

A construção das curvas de calibrações analíticas foram realizadas utilizando o padrão multi-elementar do metal. A solução da mistura do padrão analítico do metal foi utilizada em cinco concentrações, obtidas a partir da diluição da solução padrão (AUTA, 2013). Numericamente, as curvas foram obtidas utilizando o método dos mínimos quadrados linear e estão expressas nas Figuras 6 a 10.

Figura 6- Curva de calibração analítica para o Cu(II), ($\lambda = 218,2\text{nm}$).

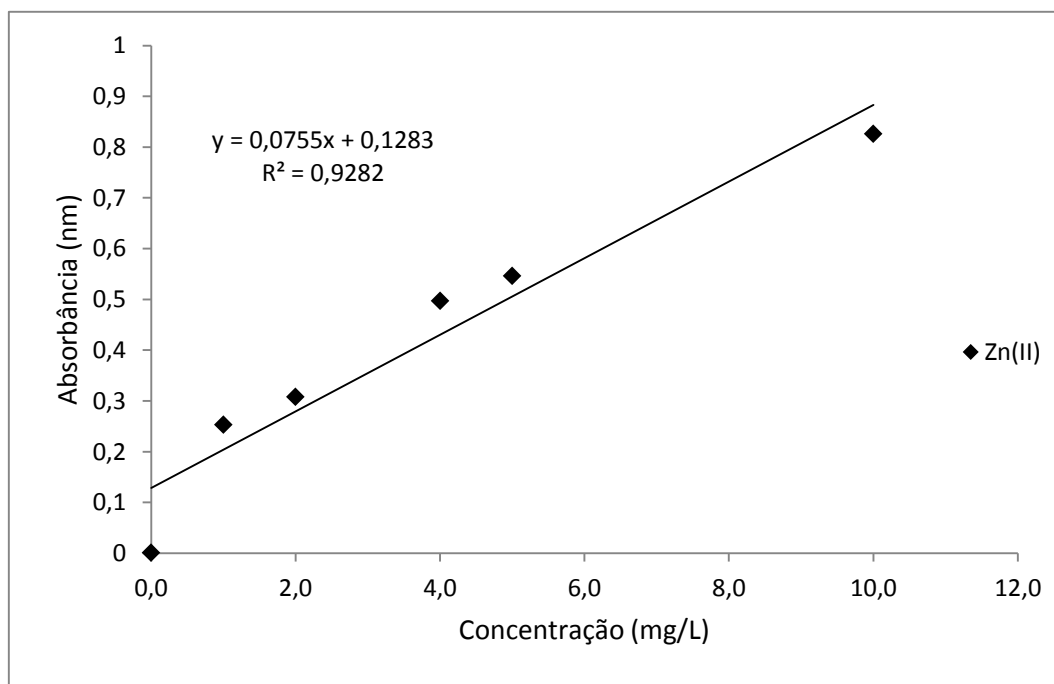
Nota: Ensaio realizado no Laboratório de Absorção Atômica na UNESP de Ilha Solteira.

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

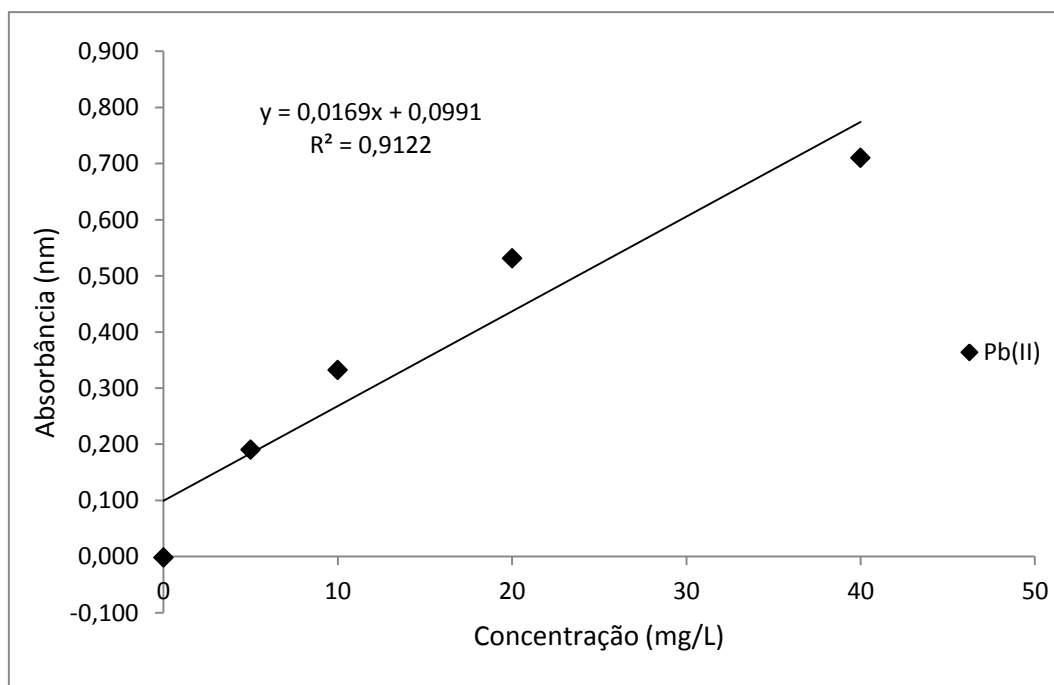
Figura 7- Curva de calibração analítica para o Fe(III), ($\lambda = 372\text{nm}$).

Nota: Ensaio realizado no Laboratório de Absorção Atômica na UNESP de Ilha Solteira.

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

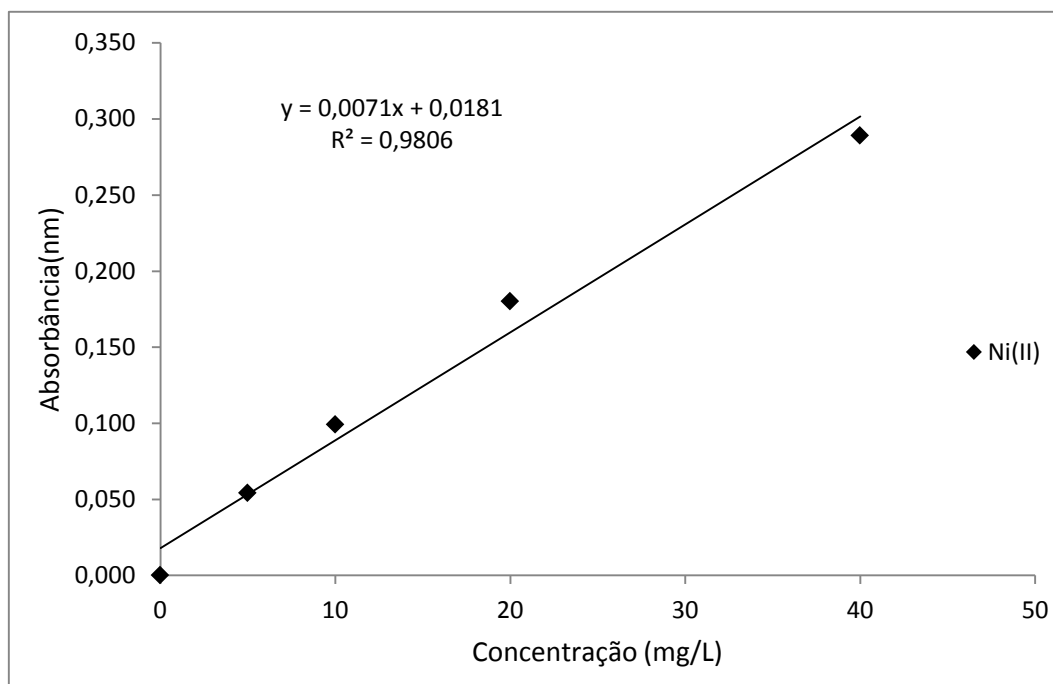
Figura 8- Curva de calibração analítica para o Zn(II), ($\lambda = 213,9\text{nm}$).

Nota: Ensaio realizado no Laboratório de Absorção Atômica na UNESP de Ilha Solteira.
Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Figura 9- Curva de calibração analítica para o Pb(II), ($\lambda = 217\text{nm}$).

Nota: Ensaio realizado no Laboratório de Absorção Atômica na UNESP de Ilha Solteira.
Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Figura 10- Curva de calibração analítica para o Ni(II), ($\lambda = 352,4\text{nm}$).



Nota: Ensaio realizado no Laboratório de Absorção Atômica na UNESP de Ilha Solteira.
Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

3.4.2 Adsorção dos íons metálicos pelo processo de coluna em leito fixo

Os procedimentos adotados na realização da adsorção de metais em solução aquosa no processo de coluna de leito fixo foram baseados em AL-DEGS, et al., 2008; MITRA et al., 2014.

3.4.2.1 Montagem experimental das colunas

A coluna de leito fixo foi preparada em tubo com 30 cm de altura, diâmetro interno de 5mm e diâmetro externo de 9mm. No preenchimento da coluna foram utilizados lã de vidro, adsorvente e pérola de vidro. Primeiro, colocou-se na coluna uma fina camada de lã de vidro, para evitar a passagem do adsorvente. A seguir, foi colocado, cuidadosamente, o adsorvente (POSS-ATT). Por fim, colocou-se, novamente, uma fina camada de lã de vidro e pérolas de vidro para evitar a flutuação de partículas do adsorvente do leito, permitindo, desta forma, uma distribuição uniforme do leito.

Após a montagem da coluna esta foi ativada com água bidestilada através do uso de bomba peristáltica, em fluxo descendente, com vazão de 1mL/min, a fim de que as partículas do adsorvente se acomodassem e para a retirada de ar. Após a estabilização do sistema, as colunas foram percoladas com a solução de alimentação.

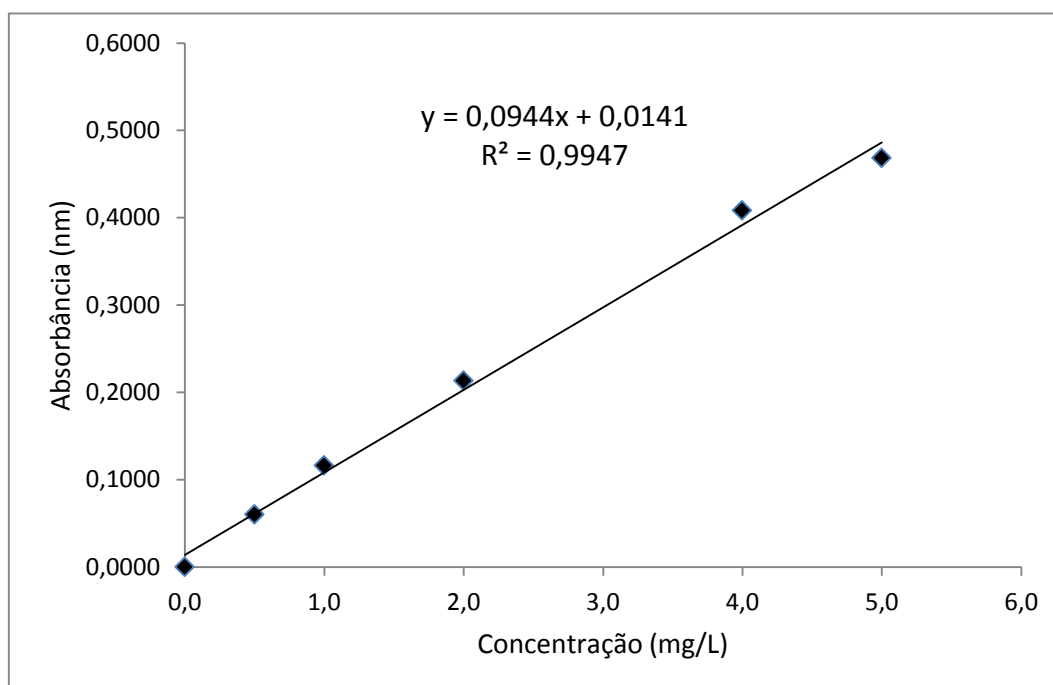
3.4.2.2 Preparo da solução de alimentação

As soluções de alimentação utilizadas nos ensaios de adsorção foram preparadas com concentrações de 10mg/L para as soluções aquosas de cobre, chumbo, níquel e zinco, e, com concentração de 10 mg/L, 15 mg/L, 30 mg/L e 50mg/L para as soluções aquosas de ferro. O pH destas soluções foram ajustados para 6. Estes ajustes foram realizados com soluções de NaOH(0,1 mol/L) e HNO₃(0,1 mol/L). As concentrações das soluções de alimentação (C₀) foram determinadas por AAS.

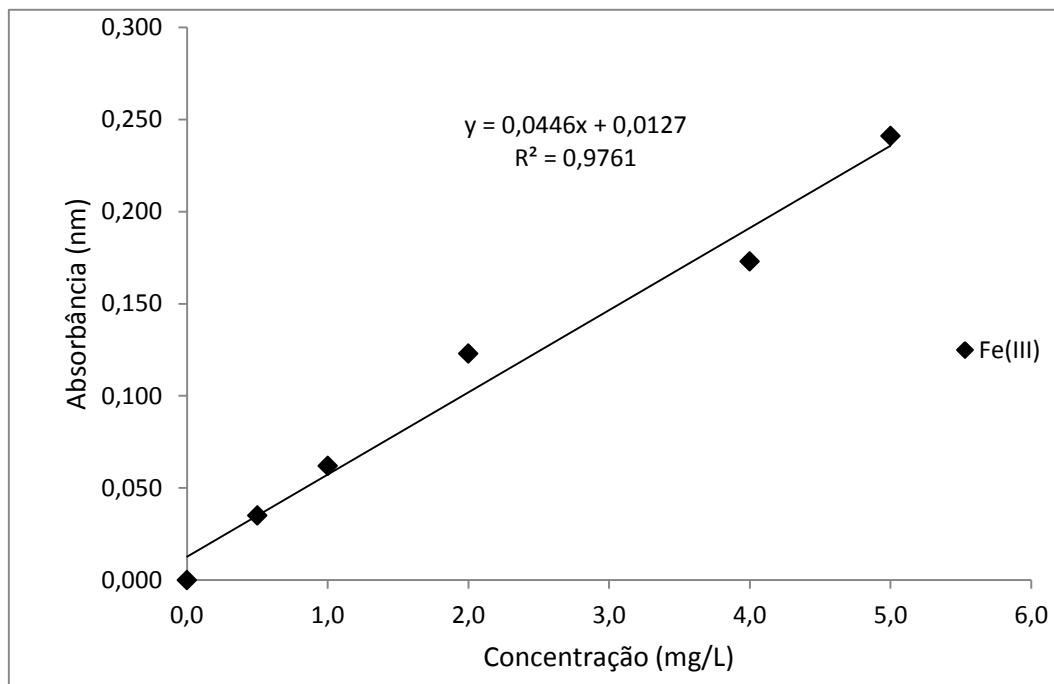
3.4.2.3 Curva de calibração analítica utilizada na adsorção em leito fixo

A construção das curvas de calibração analítica foram realizadas utilizando o padrão multi-elementar do metal. A solução do padrão multi-elementar analítico do metal foi utilizada para produzir cinco concentrações distintas, obtidas a partir de sua diluição. Numericamente, as curvas foram obtidas utilizando o método dos mínimos quadrados linear e estão expressas nas Figuras 11 a 16.

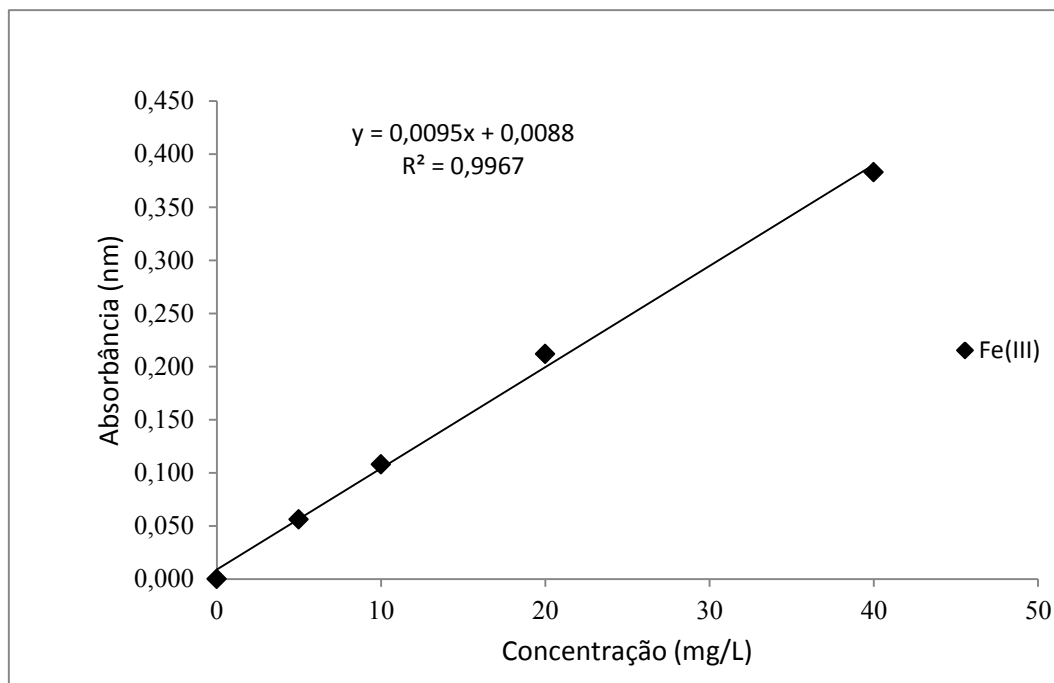
Figura 11- Curva de calibração analítica para o Cu(II), ($\lambda = 218,2\text{nm}$).



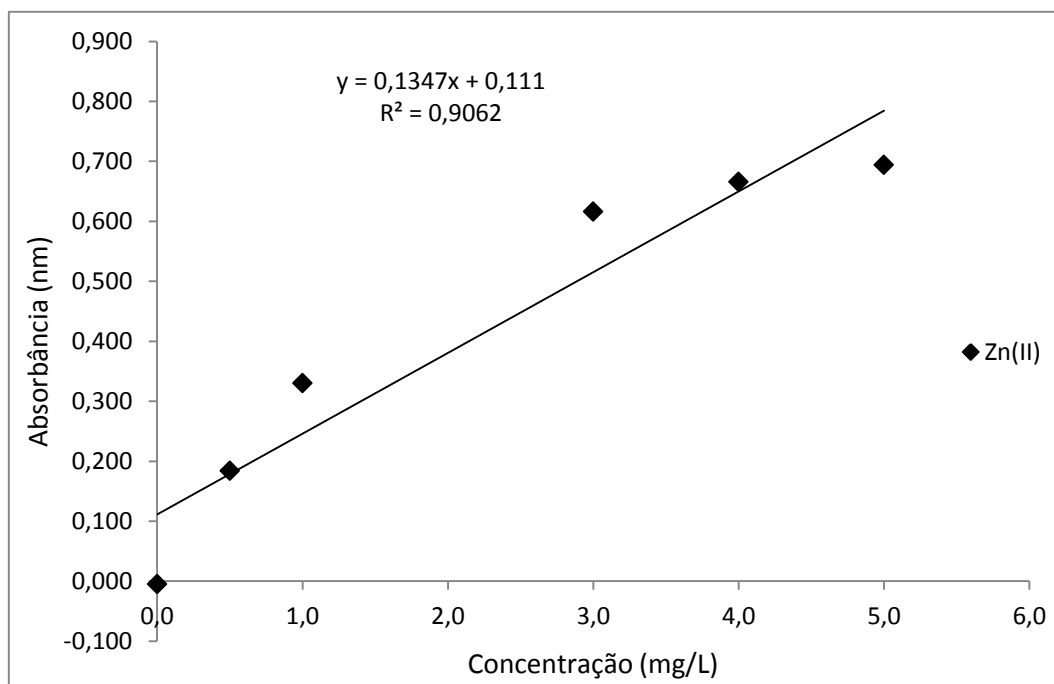
Nota: Ensaio realizado no Laboratório de Absorção Atômica na UNESP de Ilha Solteira.
Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Figura 12- Curva de calibração analítica para o Fe(III), ($\lambda = 372\text{nm}$).

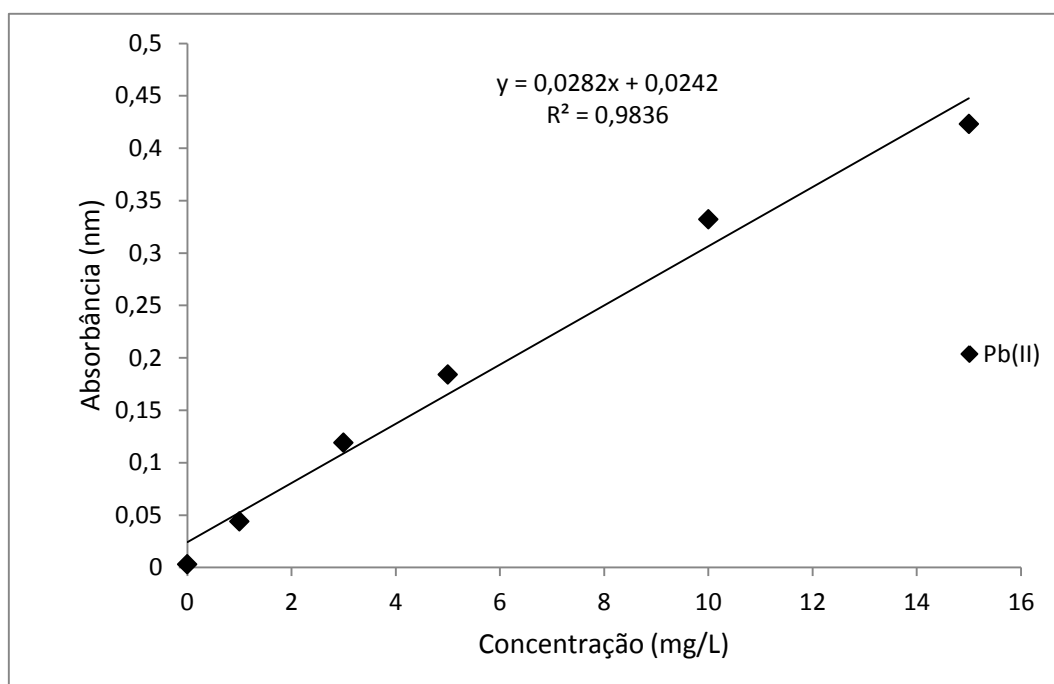
Nota: Ensaio realizado no Laboratório de Absorção Atômica na UNESP de Ilha Solteira.
Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Figura 13- Curva de calibração analítica para o Fe(III), ($\lambda = 372\text{nm}$).

Nota: Ensaio realizado no Laboratório de Absorção Atômica na UNESP de Ilha Solteira.
Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

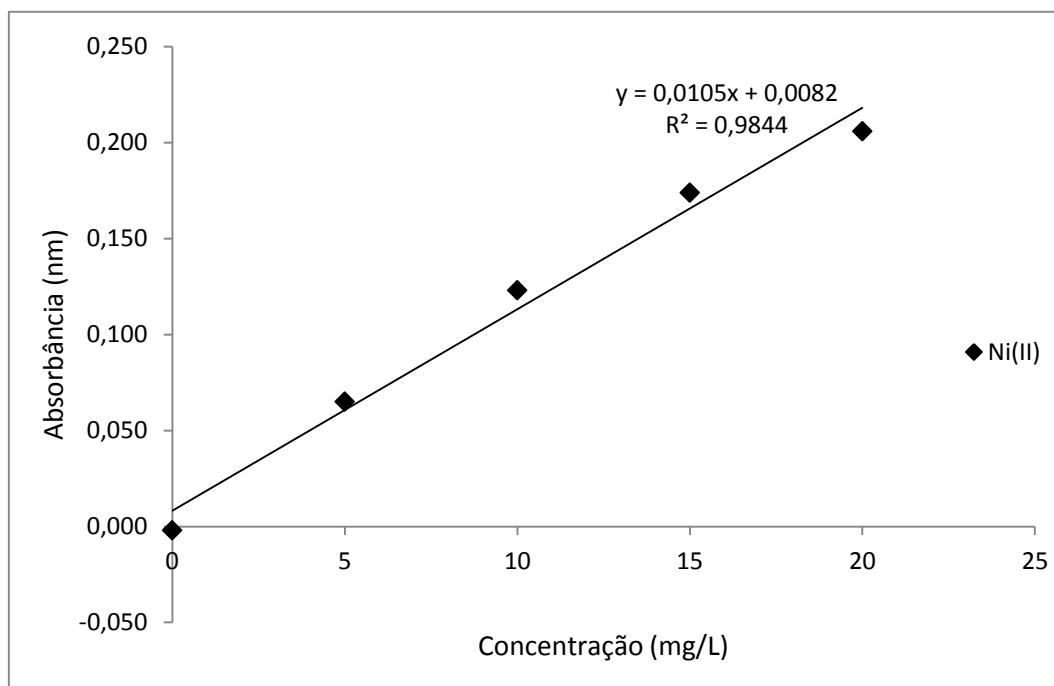
Figura 14- Curva de calibração analítica para o Zn(II), ($\lambda = 213,9\text{nm}$).

Nota: Ensaio realizado no Laboratório de Absorção Atômica na UNESP de Ilha Solteira.
Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Figura 15- Curva de calibração analítica para o Pb(II), ($\lambda = 217\text{nm}$).

Nota: Ensaio realizado no Laboratório de Absorção Atômica na UNESP de Ilha Solteira.
Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Figura 16- Curva de calibração analítica para o Ni(II), ($\lambda = 352,4\text{nm}$).



Nota: Ensaio realizado no Laboratório de Absorção Atômica na UNESP de Ilha Solteira.
Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

3.4.2.4 Coleta das amostras nos ensaios de adsorção em leito fixo

3.4.2.4.1 Ensaio de adsorção variando o ciclo do POSS-ATT

Utilizando uma coluna empacotada com o POSS-ATT foi percolado 190mL da solução de alimentação a qual era movida por uma bomba peristáltica com fluxo descendente de 1 mL/min. Amostras desta solução foram coletadas na saída do leito por um período de aproximadamente três horas em intervalos compreendidos entre 1 e 60 minutos para determinar, por espectrofotometria de absorção atômica, a concentração deste soluto na saída do leito (C_x).

3.4.2.4.2 Ensaio de adsorção variando a concentração de metal da solução de alimentação e o tamanho das partículas do POSS-ATT

Utilizando uma coluna empacotada com o POSS-ATT foi percolado 405mL da solução de alimentação a qual era movida por uma bomba peristáltica com fluxo descendente de 2 mL/min. Amostras desta solução foram coletadas na saída do leito por um período de aproximadamente três horas e trinta minutos em intervalos

compreendidos entre 1 e 60 minutos para determinar, por espectrofotometria de absorção atômica, a concentração deste soluto na saída do leito (C_x).

3.4.2.4.3 Ensaio de adsorção variando o fluxo da solução de alimentação

Utilizando uma coluna empacotada com o POSS-ATT foi percolado 405mL da solução de alimentação a qual era movida por uma bomba peristáltica com fluxo descendente de 2 mL/min, 3 mL/min e 4 mL/min. Amostras desta solução foram coletadas na saída do leito por um período de aproximadamente três horas e trinta minutos em intervalos compreendidos entre 1 e 60 minutos para determinar, por espectrofotometria de absorção atômica, a concentração deste soluto na saída do leito (C_x).

3.4.3 Determinação da capacidade da coluna empacotada com POSS-ATT

A partir dos valores da concentração de metal na solução de alimentação (C_o), da concentração deste metal na saída do leito (C_x) foi confeccionado gráfico relacionando (C_x/C_o) em função do tempo com a finalidade de determinar o ponto de ruptura, a capacidade máxima de adsorção e o ponto de exaustão. O POSS-ATT foi testado em ciclos compreendendo adsorção-dessorção-adsorção.

3.4.4 Determinação da capacidade de dessorção do POSS-ATT

Após a realização do processo descrito no item 3.4.2.3, a coluna preenchida com o POSS-ATT foi percolada com 100 mL de solução de HNO_3 com um fluxo descendente de 2mL/min. Amostras desta solução foram coletadas na saída do leito por um período de aproximadamente cinquenta minutos em intervalos compreendidos entre 5 e 10 minutos para determinar, por espectrofotometria de absorção atômica, a concentração de metal na saída do leito (C_x). Em seguida, esta coluna foi lavada com 100 mL de água bidestilada para posterior utilização no segundo ciclo de adsorção.

3.5 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Para confirmação da reação química entre os átomos que compõem a plataforma de OCS e a molécula orgânica 5-amino-1,3,4-tiadiazol-2-tiol, ou seja, a organomodificação do OCS, este material foi submetido a caracterizações para determinação de suas características físico-químicas (MIMURA, et al., 2010; LICKISS; RATABOUL, 2008; SILVERSTEIN; BASSLER; MORRILL, 1979).

3.5.1 Medidas do Potencial Zeta - pH_{PCZ}

O procedimento para a análise do pH_{PCZ} do nanoadsorvente consistiu em adicionar 50mg do adsorvente em 10mL de solução aquosa de NaCl com concentração 0,1 mol/L a balões de 50mL, completados com solução aquosa sob 11 diferentes condições de pH inicial (1 a 11). Os pHs foram ajustados com soluções de HCl e NaOH em concentração de 0,1 mol/L. As soluções foram mantidas sob agitação, em mesa agitadora com rotação de 100rpm, por período de 24h à temperatura ambiente. Seguidas de filtração e medição dos seus respectivos pHs finais. Os valores iniciais e finais destes pHs foram utilizados para confeccionar gráfico sendo que o valor do PCZ foi aquele correspondente à intersecção da curva.

3.5.2 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier acoplada à técnica de Refletância Total Atenuada - FTIR-ATR

As análises foram realizadas em um espectrofotômetro de marca e modelo PerkinElmer UATR Two, na região de 4000 a 500 cm^{-1} , com vinte varreduras e torque de 79N, com braço articulado e cristal de seleneto de zinco. Utilizou-se 50mg das amostras de OCS, ATT e do POSS-ATT a fim de elucidar a presença de grupos funcionais ou de átomos que compõem o OCS, ATT e o POSS-ATT, confirmando ou não a organofuncionalização.

3.5.3 Microscopia Eletrônica de Varredura- Energia Dispersiva de Raios-X

As micrografias dos materiais sintetizados neste trabalho foram obtidas por um microscópio eletrônico EVO LS15 da marca Carl Zeiss do Departamento de Física e Química da UNESP – Ilha Solteira/SP.

3.5.4 Determinação do grau de funcionalização

A quantidade do complexante 5-amino-1,3,4-tiadiazol-2-tiol (ATT) quimicamente ligado a superfície OCS foi determinada através de análise de nitrogênio usando método de Kjeldahl (VOGEL, 1978), no Laboratório de Determinação Analítica do Instituto de Química da Unicamp, Campinas.

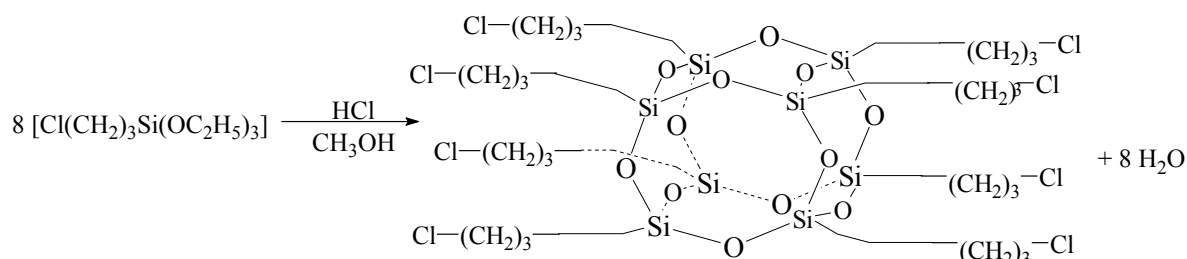
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 SÍNTESE DA NANOPLATAFORMA OCTA (3-CLOROPROPIL) SILSESQUIOXANO (OCS)

A síntese da nanoplataforma (OCS) foi efetuada através de condensação hidrolítica do 3-cloropropiltriétoxissilano em água e metanol, sob condições ácidas. Inicialmente, a nanoplataforma é hipotética visto que as caracterizações ainda não foram realizadas. Somente após as caracterizações é que se pode afirmar que o processo de síntese foi bem sucedido.

Considerando a relação (massa total dos reagentes)/(massa do material resultante) o rendimento desta síntese foi de 35%. A representação esquemática desta reação é apresentada na Figura 17.

Figura 17– Estrutura química proposta para a nanoplataforma (OCS).



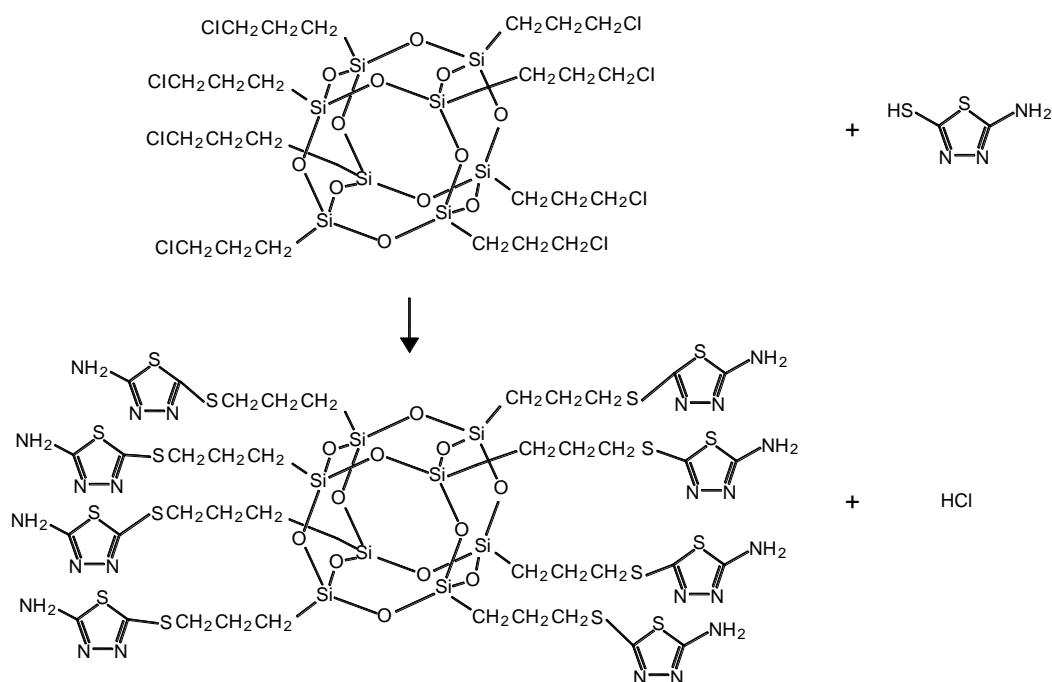
Nota: Ensaio realizado no Laboratório de Nanocompósito da UNESP de Ilha Solteira.
Fonte: DIAS FILHO, 2007.

4.2 SÍNTESE DO OCTA (5-AMINO-1,3,4-TIADIAZOL-2 TIOL) SILSESQUIOXANO

A reação química entre o OCS e o ATT deu-se na razão molar de 1:8, por meio de substituição nucleofílica possível devido a desprotonação de carbonos halogenados da estrutura química do OCS.

Desta reação química formou-se um sólido de cor amarela denominado neste estudo de POSS-ATT. Considerando a relação (massa total dos reagentes)/(massa do material resultante) o rendimento desta síntese foi de 49%. A representação esquemática desta reação está ilustrada abaixo.

Figura 18- Reação química proposta para a formação do POSS-ATT.



Nota: Ensaio realizado no Laboratório de Nanocompósito da UNESP de Ilha Solteira.
Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Os átomos de nitrogênio e enxofre que, hipoteticamente, estariam ancorados na nanoplataforma funcionam como sequestrantes de metais promovendo a formação de complexos com os íons metálicos. Desta forma estes átomos presentes no POSS-ATT são os sítios ou centros ativos de adsorção (ARAKAKI e AIROLDI, 1998; AIROLDI, 2007). Os tamanhos das partículas do POSS-ATT foram selecionados através de peneiramento na faixa de 1-0,85mm, 0,65-0,45mm e de 0,063-0,053mm. A motivação para a seleção dos tamanhos de particulados nas três faixas mencionadas deveu-se ao uso que se faria delas: em batelada; e em fluxo contínuo em coluna de leito fixo.

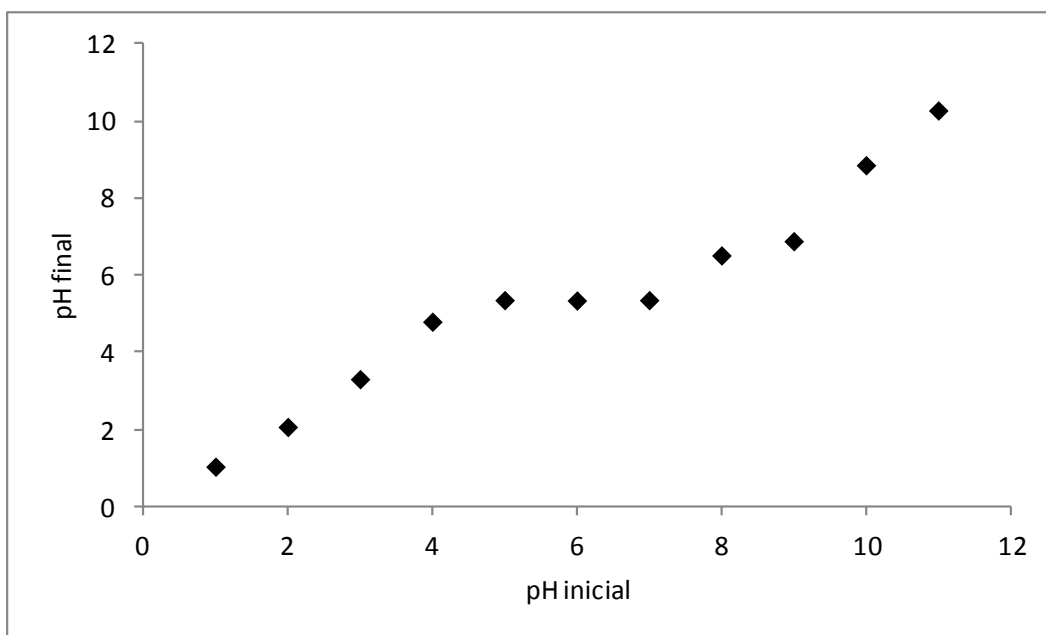
4.3 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO POSS-ATT

A confirmação do ancoramento da molécula orgânica(ATT) sobre o POSS foram determinadas e obtidas utilizando-se dos “experimentos dos 11 pontos” (MIMURA et al., 2010) e de técnicas de análises que utilizam-se das radiações eletromagnéticas (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2006) para estudo do efeito causado no material a partir da interação entre a radiação e o POSS-ATT.

4.3.1 Potencial Zeta - pH_{PCZ}

A Figura 19 ilustra os resultados obtidos a partir da relação entre o pH inicial e o final da solução. O pH_{PCZ} foi calculado a partir da média aritmética dos pontos que se apresentaram constantes para o pH final. O valor de pH_{PCZ} para o POSS-ATT foi 5,32.

Figura 19- Efeito da variação do pH sobre o POSS-ATT.



Nota: Ensaio realizado no Laboratório de Nanocompósitos na UNESP de Ilha Solteira.
Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

O patamar da região de pH igual a 5,32 caracteriza o efeito tampão da superfície do POSS-ATT porque a concentração total de sítios superficiais aniônicos é igual ao total da concentração de sítios superficiais catiônicos (MCCAFFERTY, 2009; MIMURA et al., 2010). Em soluções com pH abaixo do pH_{PCZ} o POSS-ATT apresentará predominância de carga superficial positiva e um grande número de ânions serão adsorvidos para balancear as cargas positivas. Por outro lado, em soluções aquosas com um pH acima do pH_{PCZ} , o POSS-ATT apresentará predominância de carga superficial negativa e grande número de cátions serão preferencialmente, adsorvidos (HAO et al., 2004; MIMURA et al., 2010). Este processo explica-se pela atração eletrostática entre a carga gerada na superfície do POSS-ATT pelo grupo aniônico ou catiônico da solução. Assim, POSS-ATT é indicado para a remoção de cátions. A faixa de pH entre 5 e 6 é o adequado para realização dos experimentos de adsorção. Para

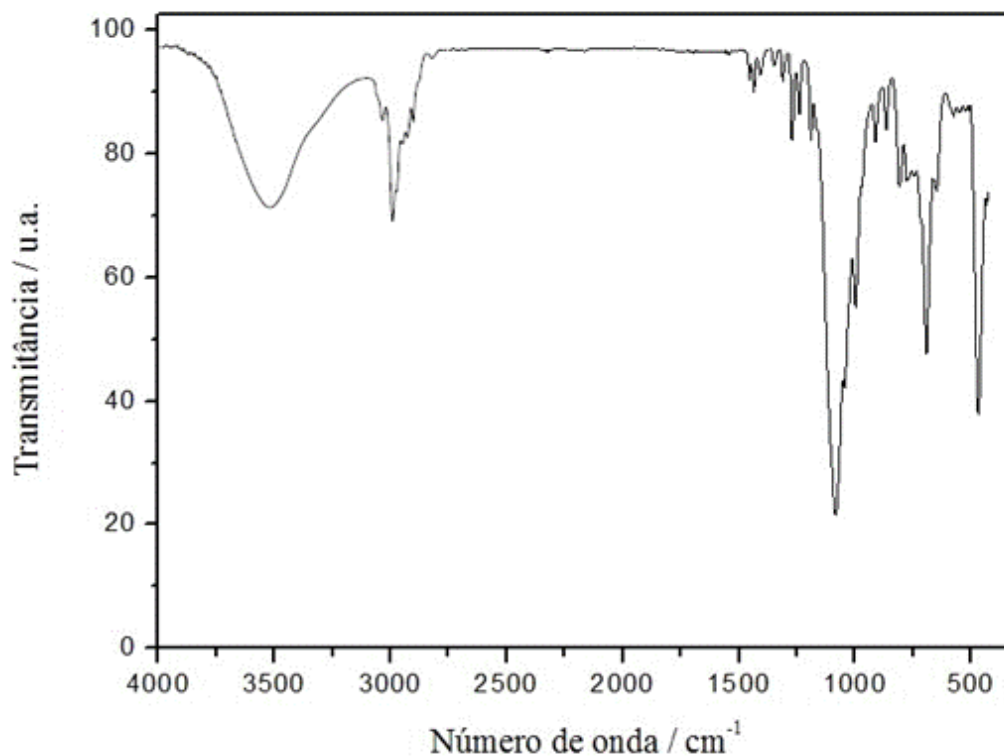
valores superiores poderá ocorrer a formação de hidróxidos, principalmente para o Fe(III).

4.3.2 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier acoplada à técnica de Refletância Total Atenuada - FTIR-ATR

4.3.2.1 Espectros no infravermelho do OCS

O espectro na região do infravermelho do oligosilsesquioxano encontra-se ilustrado na Figura 20 e suas principais bandas estão identificadas na Tabela 2. A banda de absorção na vizinhança de 1100 cm^{-1} corresponde às vibrações de deformação axial da ligação do Si-O-Si [$\nu(\text{Si-O})$] (LICKISS; RATABOUL, 2008), comum em oligosilsesquioxano que se apresenta em forma de gaiola (BANEY et al., 1995). A banda observada na região de 500 cm^{-1} foi atribuída às deformações de esqueleto dos silsesquioxanos (LICKISS; RATABOUL, 2008). Na região localizada em aproximadamente 700 cm^{-1} aparece a banda correspondente às vibrações de deformação axial da ligação C-Cl [$\nu(\text{C-Cl})$] (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2006). A banda na região próxima a 1270 cm^{-1} é atribuída à deformação axial Si-CH₂ [$\nu(\text{Si-CH}_2)$] (LICKISS; RATABOUL, 2008). A banda em aproximadamente 2955 cm^{-1} pode ser atribuída à deformação axial do C-H [$\nu(\text{C-H})$] (HESSE; MEIER; ZEEH, 2007). A banda em aproximadamente 3600 cm^{-1} foi atribuída à deformação axial do O-H [$\nu(\text{O-H})$] devido a H₂O livre (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2006).

Figura 20- Espectro no infravermelho do oligosilsesquioxano (OCS).



Nota: Ensaio realizado no laboratório de infravermelho na UNESP de São José do Rio Preto.
Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Tabela 2- Atribuições para as bandas do espectro no infravermelho do OCS.

Atribuição	Número de onda (cm ⁻¹)
(C-Cl)	700
(Si-O-Si)	1100
(Si-CH ₂)	1270
(C-H)	2955
(O-H)	3600

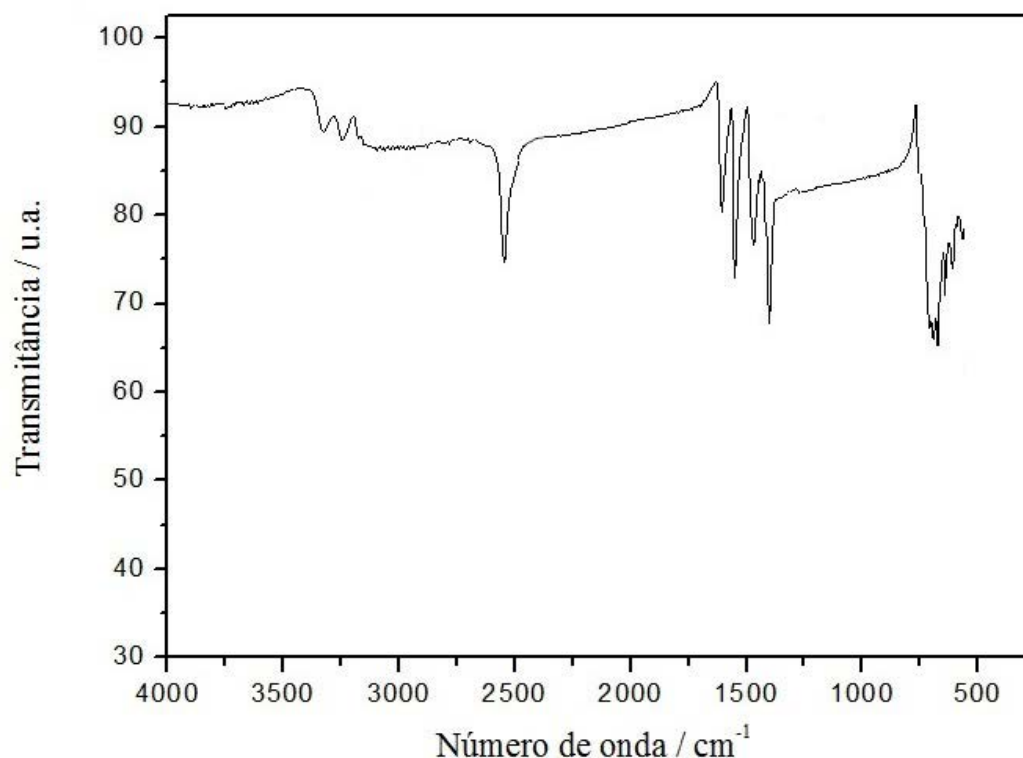
Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

4.3.2.2 Espectros no infravermelho do 5-amino-1,3,4-tiadiazol-2-tiol (ATT)

O espectro de infravermelho obtido para o 5-amino-1,3,4-tiadiazol-2-tiol está ilustrado na Figura 21 e a atribuição das respectivas bandas na Tabela 3. A banda situada na região de 2580cm⁻¹ foi atribuída à deformação axial da ligação S-H do grupo tiol ligado ao anel (HESSE, MEIER e ZEEH, 2007). As bandas localizadas na região de

1580 cm^{-1} foram atribuídas a deformação angular do N-H [$\delta(\text{N-H})$]; e em aproximadamente 1445 cm^{-1} e 1600 cm^{-1} referem-se as vibrações de deformação axial do anel do composto denominado por tiadiazol (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2006). A banda situada na região de 1355 cm^{-1} foi atribuída a deformação axial das ligações de C-N no anel do composto do tiadiazol [$\nu(\text{C-N})$] (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2006). E, na região entre 700 cm^{-1} e 600 cm^{-1} tem-se a vibração axial do C-S [$\nu(\text{C-S})$] (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2006).

Figura 21- Espectro no infravermelho do 5-amino-1,3,4-tiadiazol-2-tiol.



Nota: Ensaio realizado no laboratório de infravermelho na UNESP de São José do Rio Preto.

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Tabela 3- Atribuições para as bandas do espectro de infravermelho do 5-amino-1,3,4-tiadiazol-2-tiol.

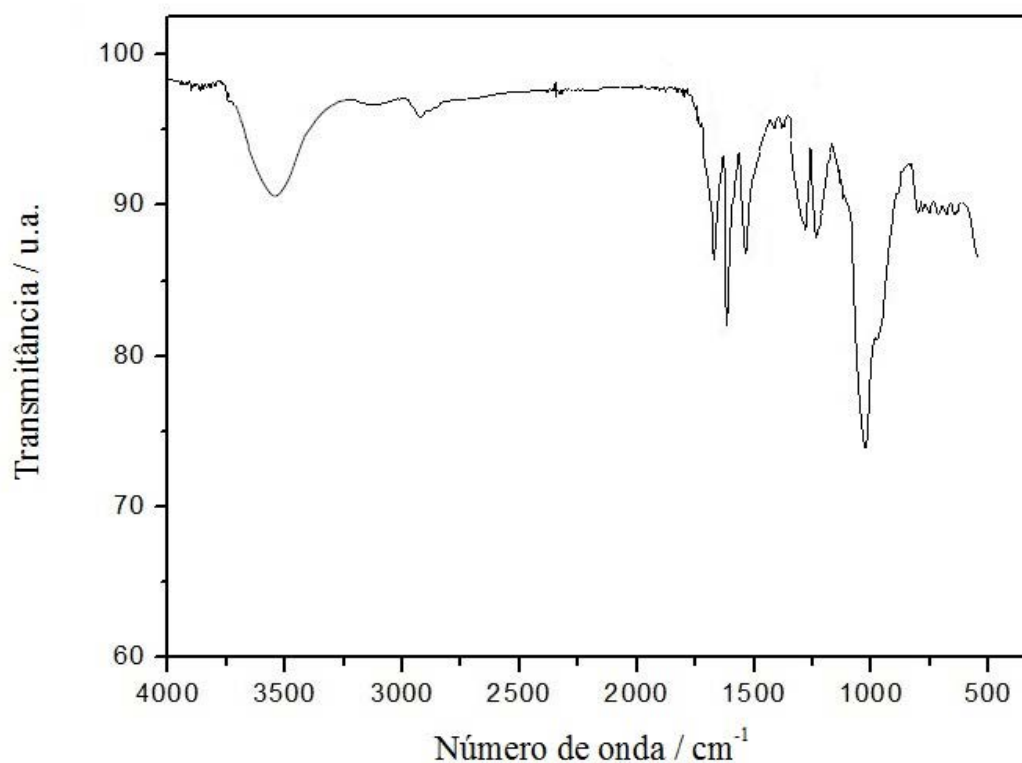
Atribuição	Número de onda (cm^{-1})
(C-S)]	600
(C-S)	700
(C-N)	1355
δ (N-H)	1580
(S-H)	2580

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

4.3.2.3 Espectros no infravermelho do POSS-ATT

Na Figura 22 encontra-se ilustrado o espectro do POSS-ATT e na Tabela 4 as atribuições das referidas bandas. A banda de absorção em 1000 cm^{-1} corresponde às vibrações de deformação axial simétrica da ligação do Si-O-Si [$\nu(\text{Si-O})$] (LICKISS; RATABOUL, 2008). A banda na região próxima a 1290 cm^{-1} é atribuída à deformação axial Si-CH₂ [$\nu(\text{Si-CH}_2)$] (LICKISS; RATABOUL, 2008). A banda situada na região de 1358 cm^{-1} foi atribuída a deformação axial simétrica das ligações de C-N no anel do composto do tiadiazol [$\nu(\text{C-N})$] (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2006). As bandas localizadas na região de 1630 cm^{-1} foram atribuídas a deformação angular do N-H [$\delta(\text{N-H})$] e em 3650 cm^{-1} foi atribuída à deformação axial simétrica do O-H [$\nu(\text{O-H})$] (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2006).

Analisando o espectro do POSS-ATT, e comparando-o ao espectro do 5-amino-1,3,4-tiadiazol-2-tiol, Figura 21, nota-se, a presença dos mesmos grupos funcionais em ambos os espectros. Porém, estes grupos funcionais apresentam-se deslocados em relação as suas respectivas regiões de absorção do ligante, ATT. No espectro do POSS-ATT as bandas que identificaram as vibrações de deformação axial do anel do composto tiadiazol ocorreram nas regiões de 1580 cm^{-1} e 1680 cm^{-1} , enquanto para o ATT deu-se nas regiões de 1445 cm^{-1} e 1600 cm^{-1} . A deformação angular do N-H [$\delta(\text{N-H})$] foi identificada na região de 1630 cm^{-1} para o POSS-ATT e para o ATT na região de 1580 cm^{-1} . As bandas nas regiões de 1358 cm^{-1} e 1335 cm^{-1} foram atribuídas a deformação axial das ligações de C-N no anel aromático do tiadiazol [$\nu(\text{C-N})$], respectivamente para o POSS-ATT e para o ATT (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2006). Adicionalmente, no espectro obtido para o POSS-ATT a banda característica Si-O-Si foi deslocada de 1100 cm^{-1} para 1000 cm^{-1} mostrando que a organomodificação se efetivou.

Figura 22- Espectro no infravermelho do POSS-ATT.

Nota: Ensaio realizado no laboratório de infravermelho na UNESP de São José do Rio Preto.

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Tabela 4- Atribuições para as bandas do espectro de infravermelho do POSS-ATT.

Atribuição	Número de onda (cm ⁻¹)
(Si-O-Si)	1000
(Si-CH ₂)	1290
(C-N)	1358
δ (N-H)	1630
(O-H)	3650

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

4.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura - Energia dispersiva de Raios-X

As Tabelas 5 e 6 mostram os resultados obtidos através de MEV/EDX, para a nanoplateforma de OCS e para o POSS-ATT.

Tabela 5- Percentuais em massa e atômico da nanoplataforma OCS.

Elemento	% Massa	% Atômico
C	34,46	50,63
O	22,85	25,20
Si	22,36	14,05
Cl	20,33	10,12
Total	100,00	100,00

Nota: Ensaio realizado no Laboratório de microscopia eletrônica de varredura da UNESP de Ilha Solteira.
Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Tabela 6- Percentuais em massa e atômico do POSS-ATT.

Elemento	% Massa	% Atômico
C	33,98	45,53
N	18,55	21,32
O	16,97	17,07
Si	11,66	6,68
S	17,69	8,88
Cl	1,15	0,52
Total	100,00	100,00

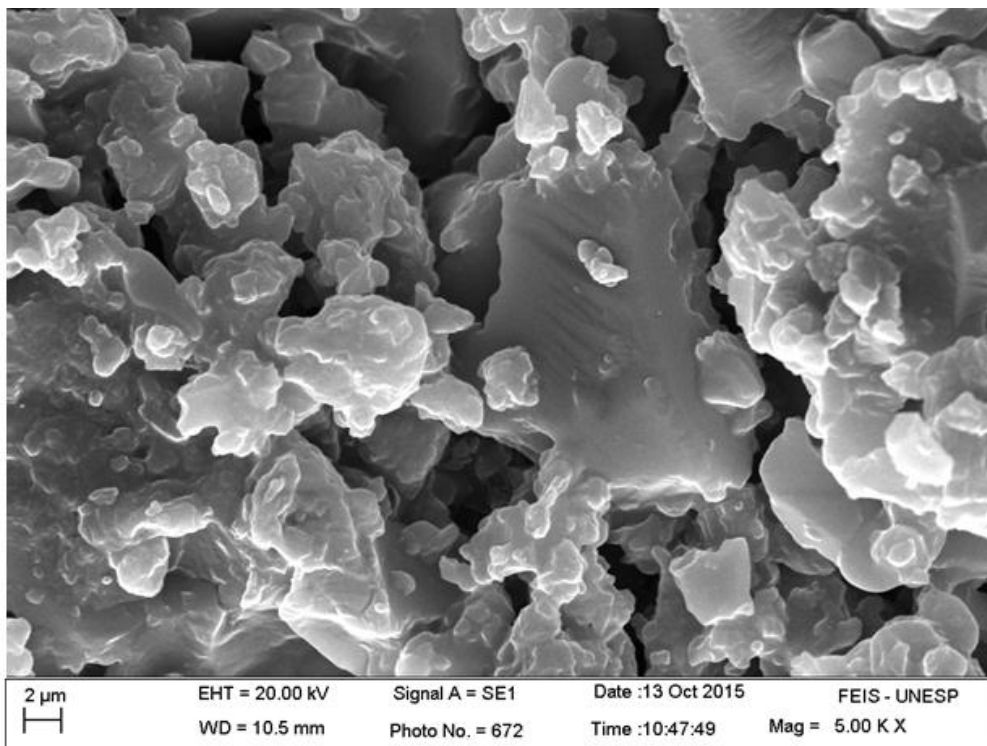
Nota: Ensaio realizado no laboratório de microscopia eletrônica de varredura na UNESP de Ilha Solteira.
Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Comparando-se os resultados constantes nas Tabelas 5 e 6 nota-se o aparecimento de átomos de nitrogênio e enxofre evidenciando a organofuncionalização da nanoplataforma OCS e, portanto, confirmando a formação do composto POSS-ATT. Confirma também que o processo de síntese foi bem sucedido, neste caso.

4.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

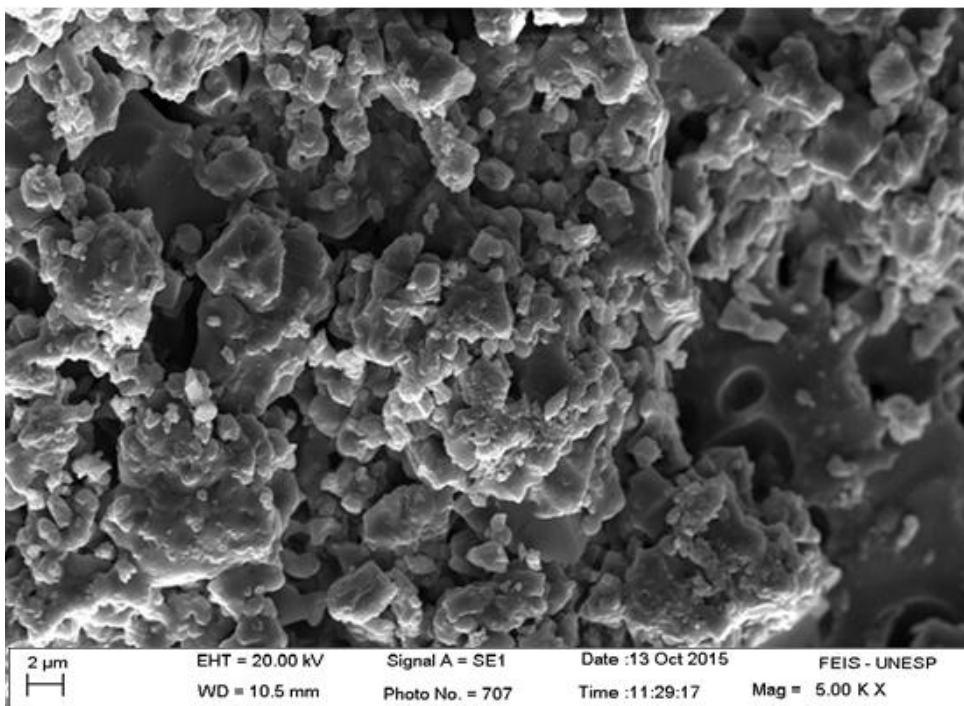
As Figuras 23 e 24 ilustram a geometria do OCS e do OCS-organofuncionalizado. Tais imagens foram obtidas através microscopia eletrônica de varredura – MEV.

Figura 23- Imagem da superfície do OCS obtida via MEV.



Fonte: Ensaio realizado no laboratório de microscopia eletrônica de varredura na UNESP de Ilha Solteira.

Figura 24- Imagem da superfície do POSS-ATT, obtida via MEV.



Fonte: Ensaio realizado no laboratório de microscopia eletrônica de varredura na UNESP de Ilha Solteira.

Comparando-se os resultados constantes das Figuras 23 e 24 percebe-se a redução no tamanho dos grãos que compõem a superfície do POSS-ATT em relação ao tamanho dos grãos que compõem a superfície da nanoplateforma OCS. Este aumento de área na superfície do POSS-ATT ocorreu devido a organofuncionalização da nanoplateforma OCS, e, portanto, confirmando a formação do composto POSS-ATT.

4.3.5 Grau de funcionalização

A Tabela 7 mostra os resultados obtidos para o percentual de nitrogênio existente no POSS-ATT através de análises elementar teórica e experimental. A análise elementar do percentual teórico dos átomos de nitrogênio foi calculada a partir dos átomos constituintes do POSS-ATT e para o percentual experimental utilizou-se o método de Kjeldahl (VOGEL, 1978). O grau de funcionalização indica a quantidade de átomos de Nitrogênio ancorados sobre a nanoplateforma do OCS. A molécula do ATT, Figura 3, é formada por três átomos de nitrogênio, dois átomos de carbono, dois átomos de hidrogênio e um átomo de enxofre, com massa molecular de 133g/mol. O POSS-ATT, Figura 18, com a seguinte fórmula molecular $\text{Si}_8\text{O}_{12}\text{C}_{40}\text{H}_{64}\text{S}_8\text{N}_{24}$.

Comparando-se os resultados para o grau de funcionalização do átomo de nitrogênio, constantes na Tabela 7, nota-se que o percentual de nitrogênio existente na amostra está bem próximo do limite máximo teórico. Quanto ao grau de funcionalização o valor obtido experimentalmente está próximo do grau de funcionalização máximo teórico. Assim, sugere-se que a funcionalização do POSS-ATT foi bem sucedida.

Tabela 7- Grau de funcionalização do átomo de nitrogênio no POSS-ATT.

Análise Elementar	Nitrogênio (%)	Grau de Funcionalização (mmol/g)
Teórica	19,238	6,4126
Experimental	17,215	5,7383

Nota: Ensaio realizado no Laboratório de Determinação Analítica do Instituto de Química da Unicamp, Campinas.

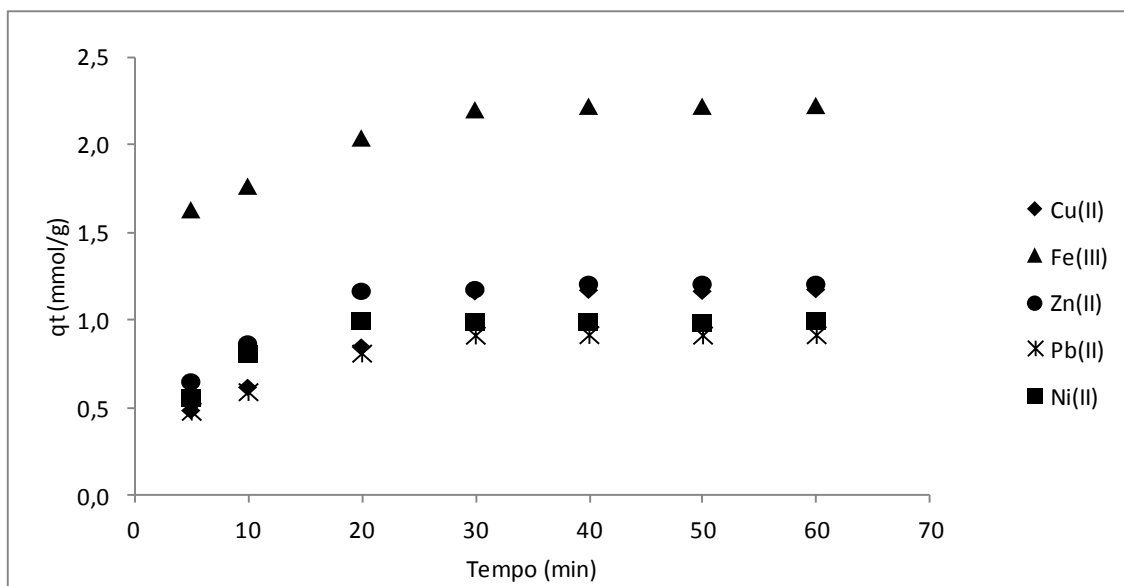
Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

4.4 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

Através dos experimentos cinéticos (RUTHVEN, 1984; SUZUKI, 1990), determinaram-se os tempos de reação necessários para os sistemas de

Cu(II)/POSS-ATT, Fe(III)/POSS-ATT, Zn(II)/POSS-ATT, Pb(II)/POSS-ATT e Ni(II)/POSS-ATT em meio aquoso, atingirem o equilíbrio. Em cada um dos experimentos utilizou-se alíquotas de 20mL completadas com o solvente água até 50 mL. Manteve-se a temperatura constante, o pH igual a 6 e variaram-se os tempos de contato do material POSS-ATT com as soluções aquosas contendo íons de Cu(II), Fe(III), Zn(II), Pb(II) e Ni(II). As curvas de adsorção em função do tempo são ilustradas na Figura 25. A capacidade de adsorção em um dado instante da reação química foram quantificados por espectrofotometria de absorção atômica.

Figura 25 - Efeito do tempo de reação na adsorção do Cu(II), Fe(III), Zn(II), Pb(II) e Ni(II) sobre o POSS-ATT.



Nota: Ensaio realizado no Laboratório de Nanocompósitos da UNESP de Ilha Solteira.
Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Inicialmente, as curvas ilustram uma pequena quantidade de material adsorvido que aumenta progressivamente com o passar do tempo até tornar-se constante e em consequência a quantidade de material adsorvido tende a uma assíntota.

4.5 TRATAMENTO DOS DADOS EXPERIMENTAIS OBTIDOS DA CINÉTICA DE ADSORÇÃO

Os resultados obtidos com os experimentos cinéticos de adsorção, ilustrados na Figura 25, foram empregados nos modelos cinéticos e de difusão-advecção com a

finalidade de analisar quantitativamente a adsorção de Cu(II), Fe(III), Zn(II), Pb(II) e Ni(II) sobre o POSS-ATT em função do tempo.

Os modelos cinéticos (IGWE; ABIA, 2007) utilizados foram os de pseudo-primeira ordem, de pseudo-segunda ordem, e os modelos de difusão-advecção pelicular e intrapartícula.

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, a saber, 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 (t).

Utilizando os dados experimentais e o método mínimos quadrados (CHENEY, 2000; OLIVEIRA ; FARIA, 2010; PRESS, et al., 2007) foram obtidos os coeficientes da regressão linear dos respectivos modelos (GUPTA; BHATTACHARYYA, 2011). Os cálculos da regressão linear foram efetuados utilizando o aplicativo Excel 2007.

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

4.5.1 Modelo de pseudo-primeira ordem e modelo de pseudo-segunda ordem

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.

Avaliando-se os valores dos coeficientes de determinação, R^2 , apresentados na Tabela 8 tem-se que o modelo de melhor ajuste aos dados experimentais é o modelo de pseudo-segundo ordem. Este modelo sugere a partilha ou troca de elétrons entre metal e adsorvente. Logo, o compartilhamento de elétrons entre os metais de Cu(II), Fe(III), Zn(II), Pb(II) e Ni(II) com os sítios de adsorção do POSS-ATT que compreendem os átomos de nitrogênio e enxofre, caracterizam-se em um processo de adsorção denominado por quimissorção (MIMURA, et al., 2010; IGWE; ABIA, 2007).

Tabela 8- Parâmetros cinéticos para adsorção dos íons metálicos sobre o POSS-ATT em meio aquoso.

Metal	Modelo pseudo-primeira ordem			Modelo pseudo-segunda ordem		
	q _e	K ₁	R ²	q _e	K ₂	R ²
Cu(II)	0,68mmol/g	0,12/min	0,8366	1,42mmol/g	0,12/min	0,9845
Fe(III)	2,62mmol/g	0,20/min	0,8582	0,92mmol/g	2,32/min	0,9993
Zn(II)	0,12mmol/g	0,97/min	0,9100	0,31mmol/g	1,30/min	0,9973
Pb(II)	0,14mmol/g	0,87/min	0,8499	0,19mmol/g	1,80/min	0,8686
Ni(II)	0,09mmol/g	0,18/min	0,5047	0,36mmol/g	1,04/min	0,9970

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

4.5.2 Modelo de Difusão-Advecção

Para os modelos de difusão intrapartícula e pelicular foram utilizados os mesmos dados e efetuados procedimentos similares aqueles descritos para os modelos pseudo-cinética de primeira e de segunda ordem (IGWE; ABIA, 2007).

A Tabela 09 mostra os valores de R^2 e os demais parâmetros obtidos através da regressão linear dos modelos de difusão-advecção.

Tabela 9 - Parâmetros de difusão-advecção para adsorção dos íons metálicos sobre o POSS-ATT em meio aquoso.

Metal	Modelo de difusão intrapartícula		Modelo de difusão pelicular	
	K _d	R ²	K _f	R ²
Cu(II)	0,1377(mol.g.min ^{1/2})	0,8903	0,0186/min	0,6022
Fe(III)	0,1142(mol.g.min ^{1/2})	0,8772	0,0143/min	0,6161
Zn(II)	0,0959(mol.g.min ^{1/2})	0,7733	0,0119/min	0,5915
Pb(II)	0,0823(mol.g.min ^{1/2})	0,8435	0,0091/min	0,5965
Ni(II)	0,0676(mol.g.min ^{1/2})	0,6662	0,0076/min	0,5033

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Considerando-se os valores dos coeficientes de determinação, R^2 , apresentados na Tabela 9, 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 intrapartícula para todos os casos analisados. O modelo intrapartícula descreve que taxa de adsorção é controlada pelos poros que cobrem a superfície do POSS-ATT.

4.6 ADSORÇÃO DE ÍONS METÁLICOS

O POSS-ATT foi utilizado na remoção de metais em solução aquosa empregando-se o processo de adsorção em batelada e em fluxo contínuo de leito fixo.

4.6.1 Adsorção de íons metálicos pelo processo de batelada

Os experimentos de adsorção com as espécies metálicas Cu(II), Fe(III), Zn(II), Pb(II) e Ni(II) em meio aquoso, foram realizados à temperatura ambiente, e pH igual a 6, usando o POSS-ATT. O número de mols de íons metálicos, (q_e), adsorvidos na solução foi calculado utilizando a seguinte equação (AIROLDI, 2007; RUTHVEN, 1984; ZHENG, et al., 2008):

$$q_e = \frac{N_a - N_s}{w} \quad (29)$$

Sendo (N_a) o número inicial de mols de íon metálico na solução; (N_s) é o número de mols de íons metálicos retirados da solução inicial após o processo de mistura por meio de agitação magnética, e w é a massa utilizada do adsorvente.

A isoterma de adsorção envolve as seguintes variáveis:

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

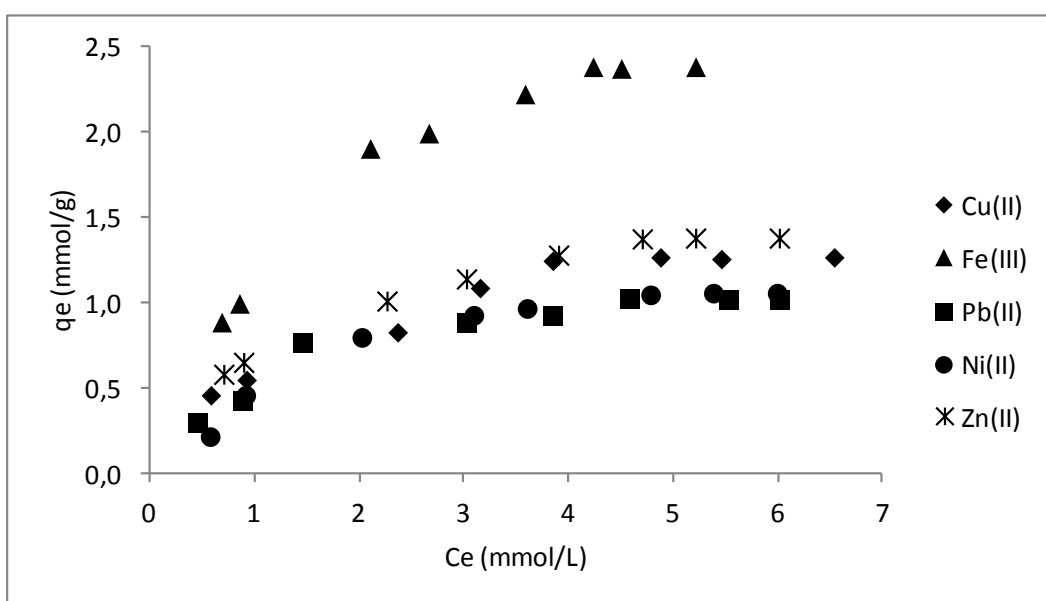
C_e - concentração de soluto na solução, no estado de equilíbrio de adsorção.

Os resultados obtidos através dos experimentos de adsorção com POSS-ATT são apresentados sob a forma de isoterma de adsorção na Figura 26 e na Tabela 10.

A capacidade de adsorção do POSS-ATT para os metais testados seguiu a seguinte sequência: Fe > Cu > Ni > Zn > Pb. A maior adsorção deu-se para o Fe(III) em relação ao Cu(II), Ni(II), Zn(II) e Pb(II) e essa sequência pode ser explicada através do princípio de Pearson que nos permite prever qualitativamente a estabilidade de complexos formados entre ácido-base: ácidos duros tem afinidade química de se ligar a bases duras; ácidos moles tem afinidade química de se ligar a bases moles; os ácidos e bases intermediários tem afinidade química para se ligar com bases e ácidos duros, intermediários ou moles, conforme os materiais que se utiliza em cada par adsorvente-adsorvato (MIMURA et al., 2010; PERUJO, 2013). O íon Fe^{3+} é classificado como ácido duro e os íons Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} e Ni^{2+} são classificados como ácidos

intermediários. Os centros ativos de adsorção do POSS-ATT são os átomos de nitrogênio e enxofre. O nitrogênio é classificado como ácido duro enquanto o enxofre é considerado uma base mole. Dessa forma, norteando-se através do princípio de Pearson o complexo formado pelo [Fe/POSS-ATT] apresenta maior estabilidade quando comparado aos complexos formados por [Cu/POSS-ATT], [Zn/POSS-ATT], [Pb/POSS-ATT] e [Ni/POSS-ATT], justificando a melhor adsorção do Fe^{3+} em relação aos demais íons divalentes sobre o POSS-ATT.

Figura 26-Isotermas de adsorção sobre o POSS-ATT, em meio aquoso, à temperatura ambiente.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Tabela 10- Capacidade máxima de adsorção das espécies metálicas sobre o POSS-ATT.

Cu(II) mmol/g	Fe(III) mmol/g	Pb(II) mmol/g	Ni(II) mmol/g	Zn(II) mmol/g
1,26	2,38	1,01	1,05	1,380

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Na Tabela 11 estão listados alguns adsorventes obtidos a partir da funcionalização de silicatos com moléculas orgânicas e aplicados na remoção de metais em solução aquosa, conforme reportados na literatura. Adicionalmente, estão descritos suas capacidades para adsorver as espécies metálicas Cu(II), Fe(III), Zn(II), Pb(II) e Ni(II).

Tabela 11- Comparação da capacidade máxima de adsorção do POSS-ATT para o Cu(II), Fe(III), Zn(II), Pb(II) e Ni(II) entre outros adsorventes reportados na literatura.

Adsorvente	Espécie metálica	qe (mmol/g)	Referência
ATZ-SSQ	Cu(II)	0,23	(Dias Filho et al., 2007)
	Fe(III)	0,02	
	Zn(II)	0,07	
	Ni(II)	0,03	
SiATT	Cu(II)	0,18	(Padilha et al., 1999)
	Fe(III)	0,23	
	Zn(II)	0,15	
	Ni(II)	0,20	
	Pb(II)	0,13	
PMQS	Cu(II)	0,13	(Lu et al., 2011)
	Pb(II)	0,17	
PAMSQ1	Cu(II)	0,80	
	Pb(II)	0,58	
PAMSQ2	Cu(II)	1,62	
	Pb(II)	0,90	
PAMSQ3	Cu(II)	2,25	
	Pb(II)	1,14	
POSS-ATT	Cu(II)	1,26	presente estudo
	Fe(III)	2,38	
	Zn(II)	1,38	
	Ni(II)	1,05	
	Pb(II)	1,01	

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Comparando-se a capacidade do POSS-ATT e do ATZ-SSQ (DIAS FILHO, et al., 2007) na adsorção dos íons de Cu(II), Fe(III), Zn(II) e Ni(II) em solução aquosa nota-se que para uma mesma massa de adsorvente aplicada nos experimentos de adsorção realizados sob as mesmas condições experimentais o POSS-ATT apresenta-se mais eficiente na adsorção dos referidos íons metálicos. Isto é devido aos sítios de adsorção presentes nos adsorventes em análise. O POSS-ATT apresenta três átomos de nitrogênio e dois átomos de enxofre enquanto que o ATZ-SSQ apresenta quatro átomos de nitrogênio. Adsorventes contendo nitrogênio e enxofre são caracterizados pela alta seletividade para capturar metais pesados (TZVETKOVA; VASSILEVA; NICKOLOV, 2009), justificando, dessa forma, a melhor eficiência do POSS-ATT em relação ao ATZ-SSQ.

O POSS-ATT e o SiATT (PADILHA et al., 1999) são dois adsorventes que foram funcionalizados com a mesma molécula orgânica, o 5-amino-1,3,4-tiadiazol-2-tiol, mas o POSS-ATT foi funcionalizado sobre uma nanoplataforma de silsesquioxano enquanto que o SiATT sobre uma plataforma mesoporosa. Ambos os adsorventes foram aplicados na remoção das espécies metálicas de Cu(II), Fe(III), Zn(II), Pb(II) e Ni(II) em solução aquosa sob as mesmas condições experimentais. O POSS-ATT apresenta alta capacidade na remoção de Cu(II), Fe(III), Zn(II), Pb(II) e Ni(II) quando comparado ao SiATT. A alta capacidade de remoção do POSS-ATT em relação ao SiATT explica-se pela tipo plataforma utilizada na funcionalização.

O POSS-ATT foi funcionalizado sobre uma nanonoplateforma que apresenta maior grau de funcionalização e elevada estabilidade térmica quando comparada a plataforma de sílica gel compostas por partículas que apresentam mesoporos. Logo, o adsorvente POSS-ATT apresenta área superficial maior que o SiATT permitindo, dessa forma, maior número de moléculas do 5-amino-1,3,4-tiadiazol-2-tiol sobre sua plataforma.

E, conseqüentemente o POSS-ATT apresenta em sua superfície mais sítios disponíveis para a adsorção de metais do que o SiATT. Evidenciado através do percentual de átomos de nitrogênios ancorados na superfície do POSS-ATT de 17,2%, vide seção 4.3.5, e para o SiATT de 5,4% (TZVETKOVA; VASSILEVA; NICKOLOV, 2010).

O POSS-ATT e o PMSQ e suas variantes o PAMSQ1, PAMSQ2 e PAMSQ3 foram sintetizados a partir de moléculas que contém em sua estrutura átomos de nitrogênio. As variantes do PMQS foram sintetizadas aumentando-se a quantidade de APTES com o objetivo de aumentar a quantidade de átomos de nitrogênio na estrutura do adsorvente. Conseqüentemente, aumentando a quantidade de sítios disponíveis para a adsorção de Cu(II) e Pb(II) em solução aquosa. Comparando-se a capacidade de adsorção do POSS-ATT com o PMSQ e suas variantes conclui-se que ambos possuem boa capacidade de adsorção, sendo que as variantes PAMSQ2 e PAMSQ3 do PMSQ apresentaram melhor capacidade de adsorção devido a possuírem mais sítios nitrogenados (LU et al., 2011).

4.7 APLICAÇÃO DOS DADOS EXPERIMENTAIS NO MODELO DE LANGMUIR E SEUS DERIVADOS.

Os dados experimentais obtidos usando o conceito de isotermas de adsorção para os sistemas Cu(II)/POSS-ATT, Fe(III)/POSS-ATT, Zn(II)/POSS-ATT, Pb(II)/POSS-ATT e Ni(II)/POSS-ATT e, em meio aquoso, são relacionados aos parâmetros obtidos para o modelo de Langmuir e de alguns modelos dele derivados, com a finalidade de evidenciar a viabilidade do processo de adsorção (AIROLDI, 1999; CIOLA, 1986) de cada sistema íon-adsorvente formando complexos metálicos Cu(II), Fe(III), Zn(II), Pb(II) e Ni(II) com os átomos que constituem os sítios de adsorção do POSS-ATT.

Os dados experimentais, obtidos sob a condição de adsorção isotérmica, apresentados na Figura 26, foram ajustados aos modelos de Langmuir, Freundlich e Temkin. Para estes ajustes utilizou-se os mesmos procedimentos descritos na seção 4.3.

São apresentados, na Tabela 12 os resultados computados numericamente para os parâmetros existentes nos modelos Langmuir, Freundlich e Temkin, via o método dos mínimos quadrados aplicado aos dados experimentais.

Tabela 12- Parâmetros obtidos usando os modelos de Langmuir, Freundlich e Temkin na adsorção do Cu(II), Fe(III), Zn(II), Pb(II) e Ni(II) sobre o POSS-ATT.

Modelos	Parâmetros	Cu(II)	Fe(III)	Pb(II)	Ni(II)	Zn(II)
Langmuir	qm (mmol/g)	1,6562	3,3212	1,2837	1,6082	1,7587
	b (L/mol)	0,5640	0,5496	0,6918	0,3689	0,6644
	R ²	0,9739	0,9909	0,9909	0,9254	0,9956
	R _L	0,0845	0,2589	0,1939	0,3115	0,2005
Freundlich	Kf (mmol/g)	0,5818	1,1251	0,4802	0,3983	0,6941
	n (mol/L)	2,1308	1,9335	2,0855	1,5708	2,3535
	R ²	0,9668	0,9652	0,9207	0,8995	0,9883
Temkim	B	0,3795	0,7927	0,2924	0,3617	0,3986
	K _T L/mmol	5,0399	4,4910	6,2511	3,6641	5,9790
	R ²	0,9519	0,9860	0,9558	0,9772	0,9916

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Nota-se na Tabela 12 que todos os valores de R_L e n estão nas faixas 0,0845 a 0,2005 e 2,1308 a 2,3535, respectivamente, implicando em processo favorável de

adsorção para todos os íons testados sobre o POSS-ATT (CIOLA, 1981). Os coeficientes de determinação indicaram valores superiores a 0,89 para todos os complexos suportados no POSS-ATT. Nota-se também que o coeficiente de correlação apresentou, de modo geral, os melhores valores associados ao modelo de Langmuir.

4.8 ADSORÇÃO DE ÍONS METÁLICOS PELO PROCESSO DE COLUNA DE LEITO FIXO

Os experimentos de adsorção em coluna de leito fixo dos íons de Cu(II), Fe(III), Zn(II), Pb(II) e Ni(II) em meio aquoso, foram realizados à temperatura ambiente, com o pH igual a 6, usando o POSS-ATT.

Observando-se o movimento progressivo das zonas de adsorção $Z_{(ad)}$ nos sistemas Cu(II)/POSS-ATT, Fe(III)/POSS-ATT, Zn(II)/POSS-ATT, Pb(II)/POSS-ATT e Ni(II)/POSS-ATT e monitorando-se a concentração de soluto na saída do leito em função do tempo (t) determinaram-se as curvas de rupturas, bem como a capacidade de adsorção do POSS-ATT.

A capacidade de máxima de adsorção dos íons de Cu(II), Fe(III), Zn(II), Pb(II) e Ni(II) em coluna de leito fixo, preenchidos com POSS-ATT, foi calculado (MALKOC ; NUHOGLU, 2006) utilizando o conjunto de equações apresentadas a seguir:

O volume do efluente foi calculado a partir da equação:

$$V_{eff} = Qt_{total} \quad (30)$$

Sendo Q o fluxo volumétrico (mL/min); t_{total} é o tempo total no qual o fenômeno é observado (min).

A quantidade de metal adsorvida foi calculada utilizando a seguinte fórmula:

$$q_{total} = \frac{QA}{1000} = \frac{Q}{1000} \int_{t=0}^{t=t_{total}} (C_0 - C_x) dt \quad (31)$$

Na qual:

C_0 é a concentração inicial de metal na fase aquosa (mg/L);

C_x é a concentração de metal na saída do leito fixo (mg/L).

A quantidade de metal percolada através da coluna, m_{total} , foi calculada usando:

$$m_{total} = \frac{C_0 Qt_{total}}{1000} \quad (32)$$

O percentual de remoção de metal da coluna foi obtido por:

$$\%Total\ remoção = \frac{q_{total}}{m_{total}} \times 100 \quad (33)$$

A capacidade máxima de adsorção da coluna por grama de adsorvente (X), q_{eq} é obtida aplicando a seguinte fórmula:

$$q_{eq} = \frac{q_t}{X} \quad (34)$$

4.8.1 Adsorção dos íons Cu(II), Fe(III), Zn(II), Pb(II) e Ni(II) em solução aquosa sobre o POSS-ATT

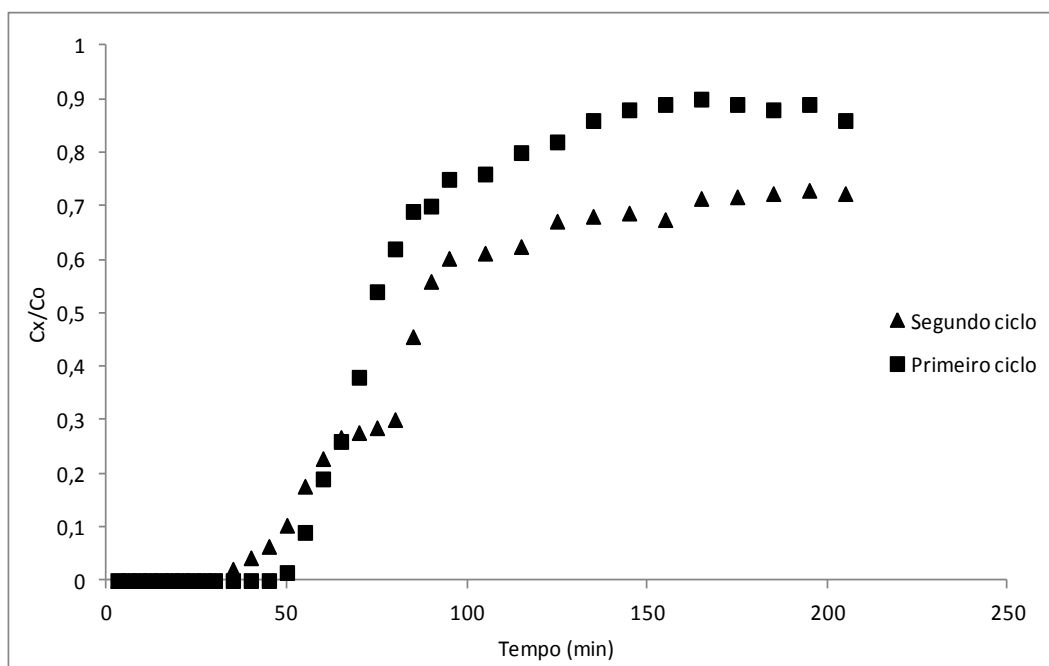
Nesta seção apresenta-se os resultados experimentais para os processos de adsorção-dessorção dos íons Cu(II), Fe(III), Zn(II), Pb(II) e Ni(II) sobre o POSS-ATT, após dois ciclos.

Os experimentos foram conduzidos utilizando-se cinco colunas, cada uma preenchida com 0,5g de POSS-ATT, ocupando um leito de 3cm e percoladas com a solução aquosa de alimentação contendo Cu(II), Fe(III), Zn(II), Pb(II) e Ni(II) na concentração de 10mL/L. O referido fluxo foi de 1mL/min.

As Figuras 27 a 31 ilustram as curvas de ruptura.

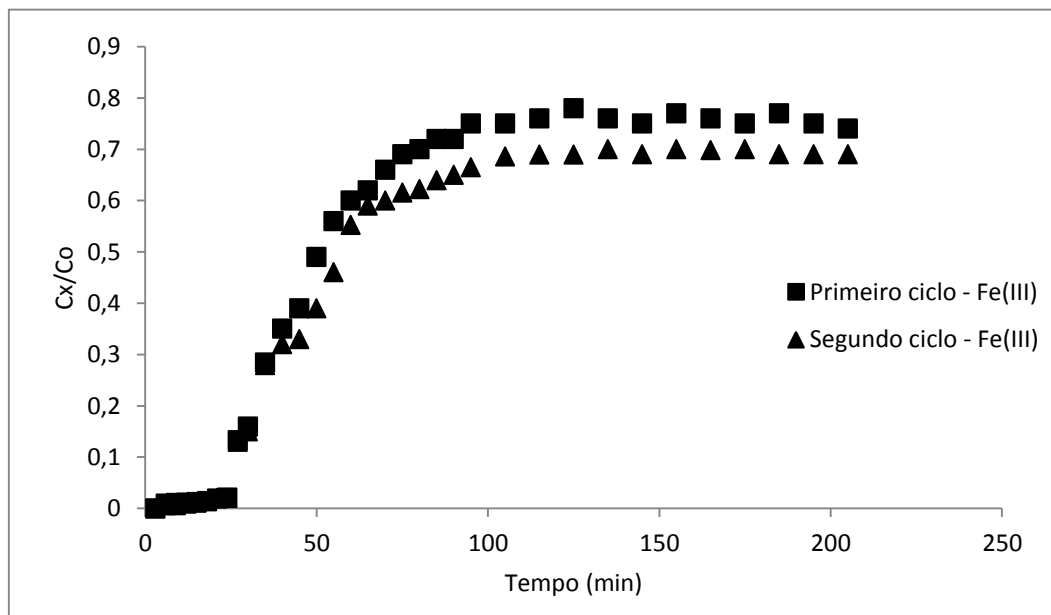
Analisando os dados constantes nas Figuras 27 a 31 nota-se que as curvas de ruptura para o primeiro e o segundo ciclo estão localizadas em intervalos de tempos variados para os referidos metais testados. A curva de ruptura para o primeiro ciclo apresenta maior área quando comparada à área da curva de ruptura do segundo ciclo implicando que o segundo ciclo tem menor capacidade de remoção dos metais em estudo; as áreas das curvas de ruptura do segundo ciclo são menores que as do primeiro ciclo indicando que a eficiência de adsorção no segundo ciclo é menor do que no primeiro ciclo.

Neste estudo, o ponto de ruptura é considerado como o tempo equivalente à remoção de cinco por cento da concentração da solução de alimentação. Quando o valor da concentração da solução na saída do leito (C_x) aproximar-se do valor da concentração da solução de alimentação (C_o) o POSS-ATT estará em exaustão.

Figura 27- Curvas de ruptura para o Cu(II) no POSS-ATT.

Nota: Ensaio realizado no Laboratório de Saneamento Básico da UNESP de Ilha Solteira.

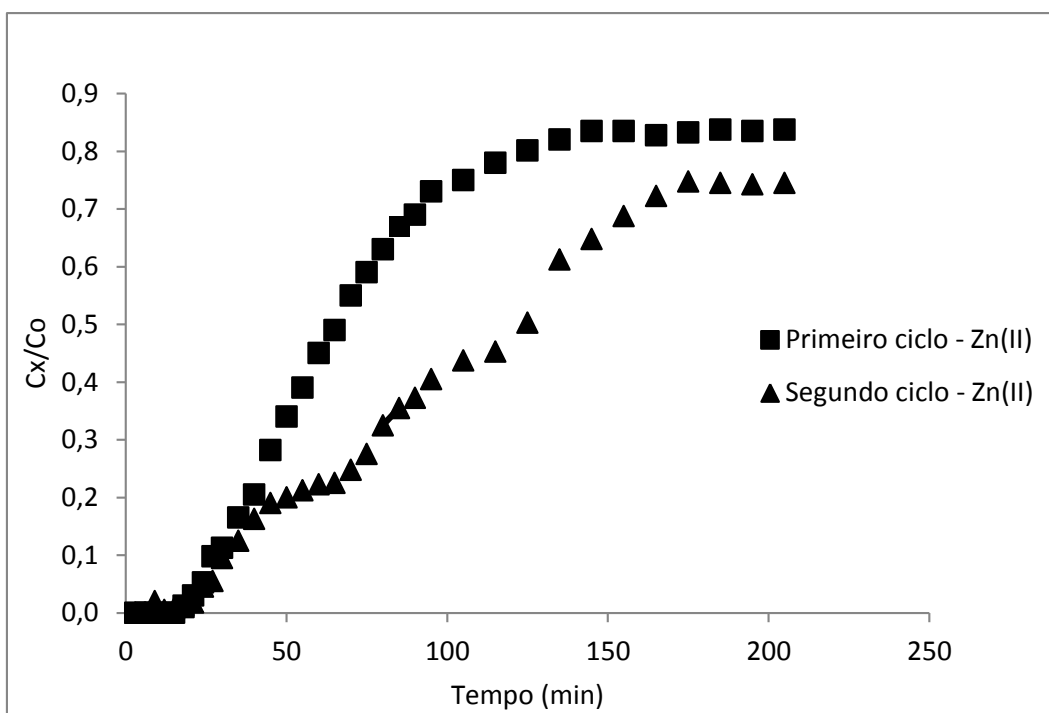
Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Figura 28- Curvas de ruptura para o Fe(III) no POSS-ATT.

Nota: Ensaio realizado no Laboratório de Saneamento Básico da UNESP de Ilha Solteira.

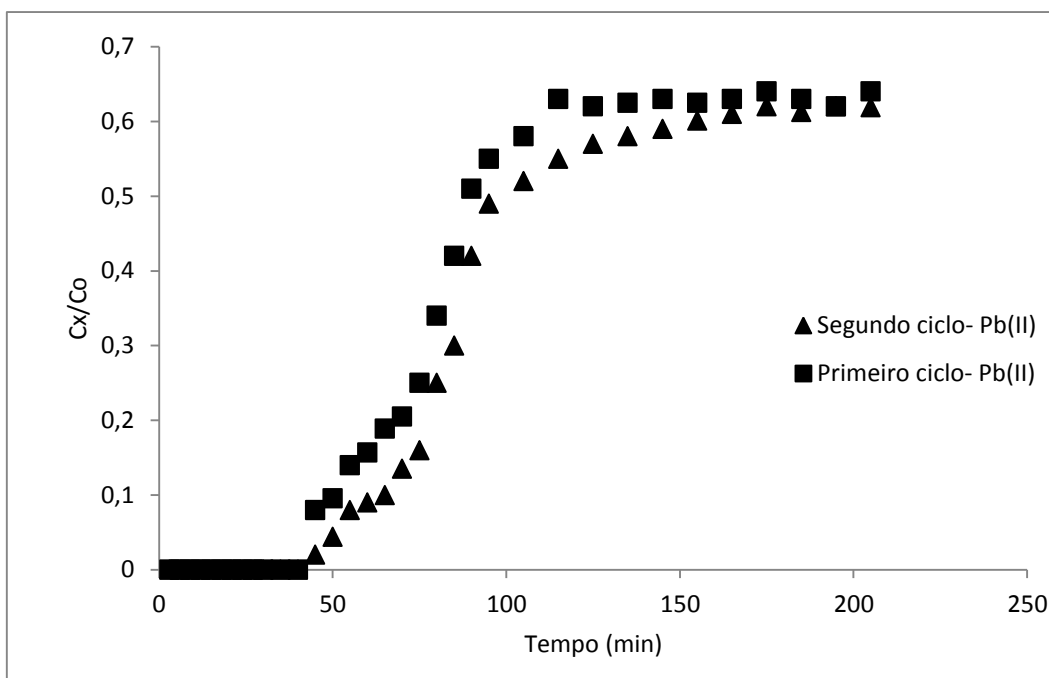
Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Figura 29- Curvas de ruptura para o Zn(II) no POSS-ATT.

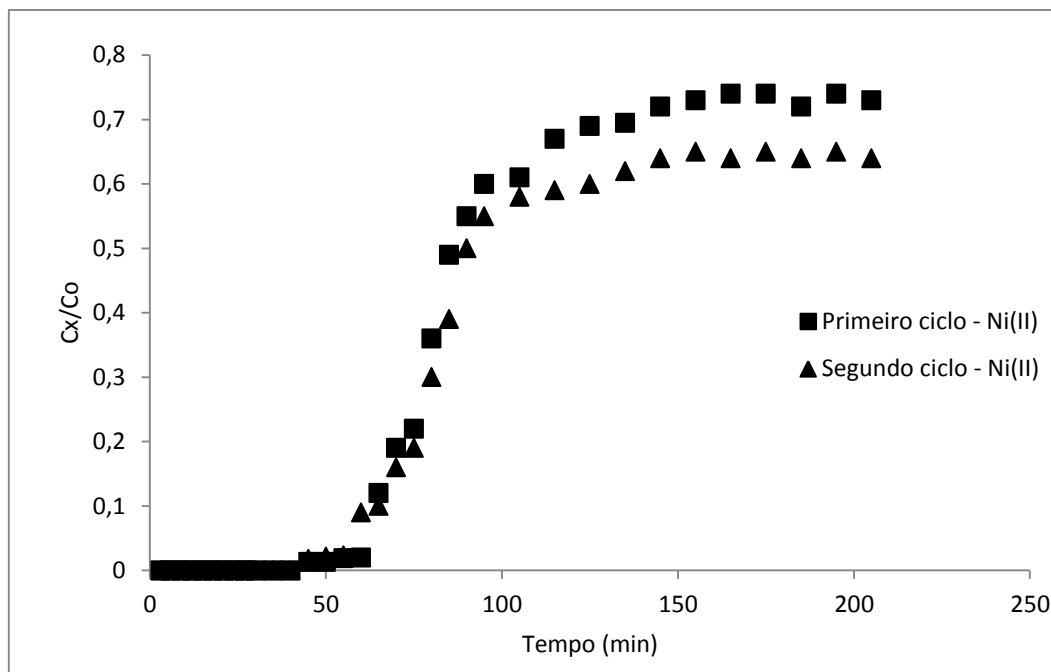


Nota: Ensaio realizado no Laboratório de Saneamento Básico da UNESP de Ilha Solteira.
Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Figura 30- Curvas de ruptura para o Pb(II) no POSS-ATT.



Nota: Ensaio realizado no Laboratório de Saneamento Básico da UNESP de Ilha Solteira.
Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Figura 31- Curvas de ruptura para o Ni(II) no POSS-ATT.

Nota: Ensaio realizado no Laboratório de Saneamento Básico da UNESP de Ilha Solteira.
 Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Aplicando-se a formulação apresentada anteriormente aos dados experimentais obtêm-se os seguintes parâmetros: capacidade total do metal adsorvido, q_{total} ; capacidade máxima de adsorção por unidade de massa, q_{eq} ; e total de remoção do metal na coluna. Os resultados obtidos para os parâmetros elencados estão apresentados na Tabela 13.

Tabela 13 – Parâmetros referentes à capacidade de adsorção da coluna de leito fixo empacotado com POSS-ATT.

Metal	Co (mg/L)	Ciclo	q total (mg)	qeq (mg/g)	Total remoção (%)
Cu(II)	3,29	primeiro	0,1358	0,2717	21,8056
		segundo	0,0996	0,1992	15,9367
Ni(II)	3,4	primeiro	0,1086	0,2172	16,8079
		segundo	0,0965	0,1931	14,9422
Zn(II)	4,0	primeiro	0,1214	0,2428	15,9716
		segundo	0,0825	0,1650	11,3810
Pb(II)	7,4	primeiro	0,0992	0,1984	7,0547
		segundo	0,0898	0,1797	6,3897
Fe(III)	2,56	primeiro	0,14748	0,2950	25,9649
		segundo	0,12956	0,2591	24,4929

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

A coluna apresenta maior capacidade de adsorção para os metais testados no primeiro ciclo do que no segundo, isto ocorre devido aos sítios de adsorção que compõem o POSS-ATT, no primeiro ciclo, estarem totalmente disponíveis, enquanto que no segundo ciclo parte dos sítios de adsorção não estão mais disponíveis porque estão ocupados com os metais remanescentes do primeiro ciclo ou foram destruídos pelo processo de tratamento e lavagem que ocorre entre o primeiro e o segundo ciclo (LI et al., 2011; HODAIFA, et al., 2014).

A capacidade de adsorção do POSS-ATT para os metais testados seguiu a seguinte sequência: Fe > Cu > Ni > Zn > Pb. A maior adsorção deu-se para o Fe(III) em relação aos Cu(II), Ni(II), Zn(II) e Pb(II). A explicação para tal sequência encontra-se na seção 4.6.1.

Observando os dados na Tabela 14 verifica-se que o melhor desempenho de operação da coluna de leito fixo preenchida com POSS-ATT na adsorção dos metais testados deu-se para Fe (III) em relação aos Zn(II), Cu(II), Ni(II) e Pb devido ao menor tempo de ruptura e ao maior percentual de remoção nos dois ciclos testados.

Tabela 14- Eficiência da coluna de leito fixo preenchida com POSS-ATT.

Metal	Ciclo	Tempo de ruptura (min)	Tempo útil de operação da coluna (min)	Total de remoção %
Cu(II)	primeiro	55	155	21,8056
	segundo	45	135	15,9367
Ni(II)	primeiro	65	145	16,8079
	segundo	60	125	14,9422
Zn(II)	primeiro	40	145	15,9716
	segundo	50	165	11,381
Pb(II)	primeiro	75	125	7,0547
	segundo	80	155	6,3897
Fe(III)	primeiro	27	95	25,9649
	segundo	35	105	24,4929

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Quanto ao processo de tratamento de dessorção, apresenta-se na Tabela 15 os dados experimentais das quantidades de metais removidas do POSS-ATT nos primeiros e nos segundos ciclos de dessorção. Nota-se que a quantidade de metal remanescente no adsorvente decai de 96,66% para o tempo de 5 minutos até 3,04% para o tempo de cinquenta minutos no primeiro ciclo. Enquanto que no segundo ciclo de dessorção a quantidade de Cu(II) remanescente no adsorvente decai de 97,57 para o tempo de 5

minutos até 25,90% para o tempo de cinquenta minutos. Então, constata-se que o POSS-ATT apresenta boa capacidade de regeneração, embora, conforme mencionado anteriormente, haverá algum cobre remanescente.

Tabela 15- Parâmetros referentes à capacidade de dessorção de Cu(II) no POSS-ATT.

Primeiro ciclo do POSS-ATT			Segundo ciclo do POSS-ATT		
t(min)	C (mg/L)	% cobre remanescente	t(min)	C (mg/L)	% cobre remanescente
5	3,18	96,66	5	3,21	97,57
10	3,1	94,22	10	3,20	97,26
15	1,7	51,67	15	2,50	75,99
20	1,2	36,47	20	1,80	54,71
25	0,7	21,28	25	1,50	45,59
30	0,4	10,22	30	0,90	27,36
40	0,4	1,22	40	0,88	26,60
50	0,1	3,04	50	0,85	25,90

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

À semelhança dos experimentos que se fez para o Cu(II), fez-se também os experimentos para os seguintes metais: Fe(III), Zn(II), Pb(II) e Ni(II). Todos resultados obtidos estão disponíveis no Apêndice A. Qualitativamente, para todos os metais os resultados são semelhantes aos do Cu(II), ou seja, no primeiro ciclo de adsorção remove-se, percentualmente, mais metal do que no segundo ciclo.

4.9 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA – ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS - X

As Tabelas 16 a 20 ilustram os resultados obtidos através da microscopia eletrônica de varredura – energia dispersiva de raios X - MEV-EDX, para cobre, ferro, zinco, chumbo e níquel adsorvidos sobre a superfície do POSS-ATT.

Analisando-se os resultados constantes nas Tabelas 16 a 20 nota-se que o POSS-ATT apresenta em sua composição os mesmos elementos que existiam antes da adsorção, porém acrescido do metal que foi adsorvido. Assim, nota-se a presença dos átomos de cobre, ferro, zinco, chumbo e níquel nas análises de MEV-EDX do POSS-ATT após haver adsorvido os respectivos metais dos fluxos que foram aplicados em cada caso.

Tabela 16- Percentuais em massa e atômico do Cu(II) adsorvido na superfície do POSS-ATT.

Elemento	% Massa	%Atômico
C	37,85	49,53
N	17,95	20,14
O	16,13	15,84
Si	10,97	6,14
S	16,99	8,33
Cu	0,10	0,03
Total	100,00	100,00

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Tabela 17- Percentuais em massa e atômico do Fe(III) adsorvido na superfície do POSS-ATT.

Elemento	% Massa	%Atômico
C	34,15	45,84
N	18,20	20,95
O	16,79	16,92
Si	11,84	6,79
S	18,20	9,15
Cl	0,64	0,29
Fe	0,19	0,05
Total	100,00	100,00

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Tabela 18- Percentuais em massa e atômico do Zn(II) adsorvido na superfície do POSS-ATT.

Elemento	% Massa	%Atômico
C	39,75	54,68
N	11,54	13,61
O	13,59	14,04
Si	11,20	6,59
S	17,90	9,22
Cl	1,54	0,72
Zn	4,48	1,13
Total	100,00	100,00

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Tabela 19- Percentuais em massa e atômico do Pb(II) adsorvido na superfície do POSS-ATT.

Elemento	% Massa	%Atômico
C	40,98	53,01
N	16,82	18,66
O	14,71	14,29
Si	10,82	5,99
S	16,59	8,04
Cl	0,02	0,01
Pb	0,06	0,00
Total	100,00	100,00

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Tabela 20- Percentuais em massa e atômico do Ni(II) adsorvido na superfície do POSS-ATT.

Elemento	% Massa	%Atômico
C	36,52	48,91
N	17,65	20,26
O	13,94	14,02
Si	12,21	6,99
S	19,25	9,66
Cl	0,24	0,11
Ni	0,19	0,05
Total	100,00	100,00

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

4.10 CARACTERÍSTICAS DO POSS-ATT E OUTROS ADSORVENTES DESCRITOS NA LITERATURA

Comparando-se a capacidade de recuperação do POSS-ATT com a do SiATT (PADILHA et al.,1999) após as suas, respectivas, aplicações na adsorção de Cu(II), Fe(III), Zn(II), Pb(II) e Ni(II) em solução aquosa nota-se que a percentagem de recuperação do POSS-ATT foi superior à percentagem de recuperação do SiATT para o primeiro ciclo, para todos metais considerados, exceto para o caso do Chumbo para o qual as porcentagens de recuperação foram, praticamente, iguais para o POSS-ATT e para o SiATT. Os dados experimentais relacionados a essa comparação estão na Tabela 21. Vale salientar que os experimentos de adsorção foram realizados com a coluna preenchida com meio grama de POSS-ATT e com dois gramas de SiATT. Em relação à

quantidade de adsorvente utilizada no preenchimento da coluna nota-se que o POSS-ATT apresenta melhor capacidade de regeneração, mesmo utilizando-se 25% da quantidade de adsorvente utilizada nos experimentos com o SiATT.

Tabela 21- Comparação da capacidade de recuperação do POSS-ATT com o SiATT.

Adsorvente	Cu(II)	Fe(II)	Zn(II)	Pb(II)	Ni(II)
POSS-ATT	96,96	98,53	95,5	95,95	97,06
SiATT	94	97	94	96	96

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Para que um material poroso tenha alto teor de adsorção, faz-se necessário que contenham sítios básicos em sua estrutura ou nas moléculas orgânicas ancoradas às plataformas inorgânicas, no qual o incremento de pares de elétrons desemparelhados nas diversas estruturas e moléculas orgânicas propicia aumento considerável na retenção de cátions dispersos em um meio heterogêneo. Dessa forma, são utilizados vários tipos de ligantes ou de estruturas contendo sítios básicos como os átomos de nitrogênio, enxofre, oxigênio e fósforo, (COSTA, 2009; PERUJO, 2013). Em contrapartida, considerável número de materiais porosos contendo nitrogênio e/ou oxigênio e menor contribuição do enxofre ou combinação dos átomos de nitrogênio, enxofre, oxigênio e fósforo, resultando em grupos complexos, cujos sítios podem coordenar cátions através de forma monodentada ou polidentada, (ARAKAKI; AIROLDI 1998). A aplicação de adsorventes contendo esses átomos ou grupos deles torna-os mais efetivos na retenção de metais em soluções várias, desde água potável em baixas concentrações, (SOARES et al., 2013); até traços de metais na água do mar, de rios e de lagos, (VIEIRA et al., 2013).

Investigando-se as características físico-químicas de diferentes tipos de adsorventes utilizados na remoção de metais pesados através de coluna de leito fixo percebe-se a não similaridade qualitativa dos sítios de adsorção que compõem tais adsorventes e o POSS-ATT, visto que no POSS-ATT os sítios de adsorção são constituídos por átomos de nitrogênio e enxofre; no caso do adsorvente CZ (NGAH et al., 2012) o átomo que constitui os sítios de adsorção é o nitrogênio; no caso do resíduo de chá (MALKOC; NUHOGLU, 2005) os átomos que constituem os sítios de adsorção são nitrogênio, oxigênio e enxofre; para o caso do adsorvente raiz de aguapé (MITRA et al., 2014) os átomos que constituem os sítios de adsorção são

oxigênio, enxofre e nitrogênio; para o caroço de azeitonas (HODAIFA, et al., 2014) os átomos constituintes dos sítios de adsorção são oxigênio, nitrogênio e enxofre; e para o adsorvente carbonato de cálcio precipitado (AHMAD, et al., 2012) os sítios de adsorção são formados pelo átomo de oxigênio. Além dos átomos dos sítios de adsorção serem diferentes, também quando aparece um mesmo átomo em diferentes adsorventes a estrutura de ligação em geral é diferente.

4.11 ADSORÇÃO DOS IONS Fe(III) EM SOLUÇÃO AQUOSA SOBRE O POSS-ATT

Nesta seção apresenta-se os resultados experimentais para a adsorção dos íons Fe(III) sobre o POSS-ATT variando-se os parâmetros: concentração da solução de alimentação, fluxo da solução de alimentação e tamanho médio das partículas.

4.11.1 Influência da concentração inicial da solução de alimentação do Fe(III) na adsorção em coluna de leito fixo.

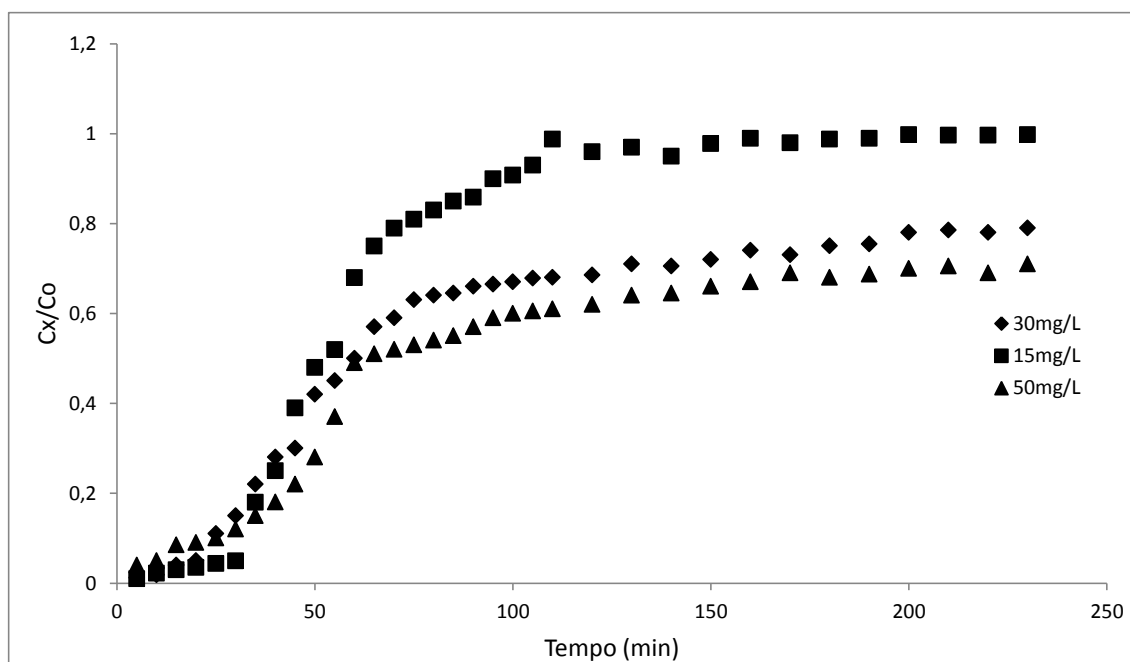
Os experimentos foram conduzidos utilizando-se três colunas, cada uma preenchida com 1,3g de POSS-ATT, ocupando um leito de 8cm e percoladas com a solução aquosa de alimentação contendo Fe(III) nas concentrações de 15mL/L, 30mL/L e 50 mL/L. O referido fluxo foi de 2mL/min.

Analisando os dados da Figura 32 e da Tabela 22 observa-se que o aumento da concentração na solução de alimentação contendo Fe(III), mantendo-se o leito fixo com a mesma massa, o tempo de ruptura e o total de remoção percentual sofrem alterações significativas. Diversamente, quando analisamos a quantidade total de metal removido (q total) e a capacidade máxima de adsorção (q_{eq}) permanecem constantes. Isto ocorre devido à coluna estar preenchida, em todos os casos, com a mesma quantidade de adsorvente, ou seja, contêm a mesma quantidade de sítios disponíveis no POSS-ATT. Conseqüentemente, os valores dos parâmetros referentes à quantidade total de metal (q total) e a capacidade máxima de adsorção (q_{eq}) não apresentam alterações com a variação na concentração da solução de alimentação percolada através da coluna de leito fixo.

Quando a concentração da solução de alimentação aumenta de 15mg/L para 50 mL/L a capacidade do POSS-ATT na adsorção do Fe(III) decresce de 48% para

16,36%. Esse aumento da concentração na solução de alimentação promove alterações químicas no POSS-ATT. O pH_{PCZ} para o POSS-ATT é de 5,32, vide seção 4.3.1. O aumento na concentração da solução aquosa contendo cloreto de ferro propicia a formação de íons H^+ que competirá com os íons Fe^{3+} na ocupação dos sítios de adsorção do POSS-ATT. Quanto ao tempo de ruptura esse sofre uma diminuição quando se aumenta a concentração da solução de alimentação de Fe^{3+} , devido ao fato de que com maior concentração no fluxo de alimentação haverá por unidade de tempos mais íons para serem adsorvidos. Com maior adsorção dos íons por unidade de tempo, então o tempo de ruptura e o tempo útil de operação da coluna, ambos, diminuirão. Estes resultados estão em concordância com os encontrados por Malkoc; Nuhoglu (2006) e Mitra et al, (2014).

Figura 32- Curvas de rupturas para o Fe(III) no POSS-ATT.



Nota: Ensaio realizado no Laboratório de Saneamento Básico da UNESP de Ilha Solteira.
Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Tabela 22- Parâmetros referentes à capacidade de adsorção do Fe(III) sobre o POSS-ATT com o leito fixo de 8cm, variando-se a concentração da solução de alimentação contendo Fe(III).

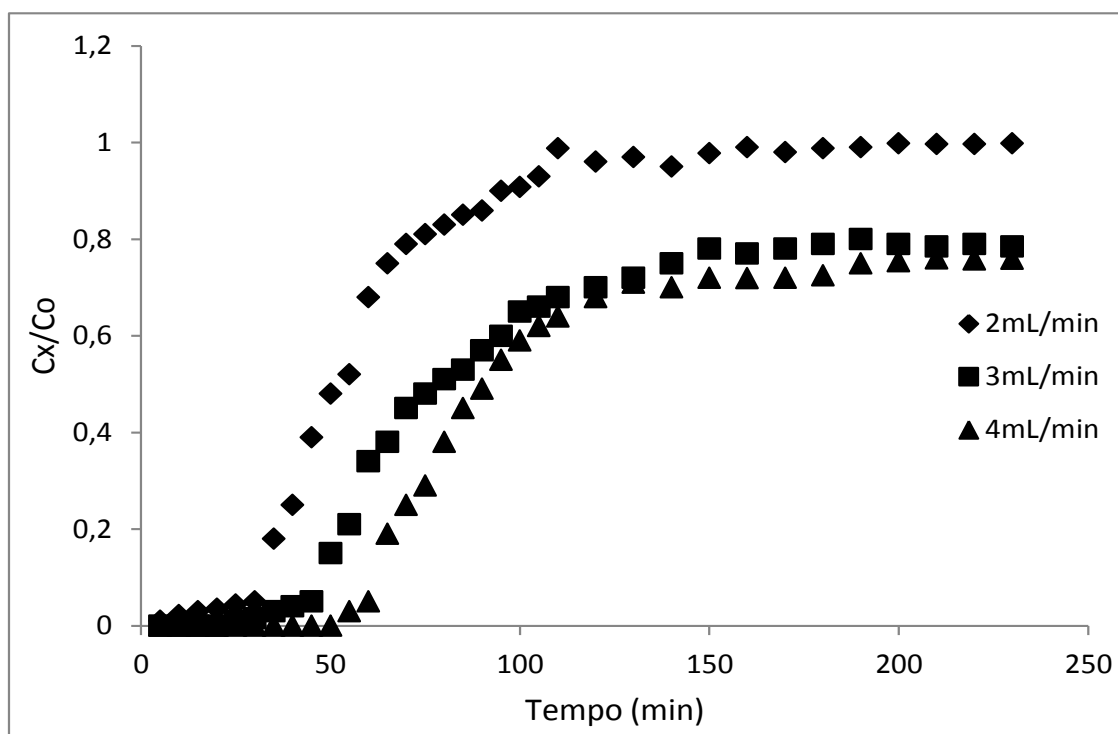
C	Co (mg/L)	q total (mg/L)	qeq (mg/g)	Total remoção %	Tempo de ruptura (min)	Tempo útil de operação da coluna (min)
15 mg/L	3,75	0,7290	0,560	48,00	30	100
30mg/L	7,68	0,7290	0,560	23,43	20	85
50mg/L	11,3	0,7200	0,560	16,36	10	70

Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

4.11.2 Influência do fluxo da solução de alimentação do Fe(III) na adsorção em coluna de leito fixo.

Quanto à influência do fluxo da solução de alimentação no processo de adsorção em coluna de leito fixo, apresenta-se na Figura 33 e na Tabela 23 os dados experimentais da capacidade total de Fe(III) adsorvida, q total; da capacidade máxima, por unidade de massa, qeq; e do total de remoção de Fe(III) na coluna. Os experimentos foram conduzidos utilizando-se três colunas, cada uma das colunas preenchidas com 1,3g de POSS-ATT. Essa quantidade de adsorvente ocupou uma altura de oito centímetros na coluna, a solução aquosa de alimentação contendo o Fe(III) foi percolada através das colunas de leito fixo com os seguintes fluxos: 2mL/min, para a primeira coluna; 3mL/min, para a segunda coluna; e 4mL/min para a terceira coluna.

Analisando os resultados constantes na Figura 32 e na Tabela 23 percebe-se que o aumento no valor do fluxo da solução de alimentação percolada através da coluna de leito fixo afeta consideravelmente os parâmetros: q total, qeq, total de remoção e tempo de ruptura. Com o aumento do valor do fluxo houve diminuição da capacidade total do metal adsorvido; da capacidade máxima de adsorção por unidade de massa; e do total, percentual, de remoção do metal na coluna. Isto se deve ao fato de que no processo de adsorção estão envolvidos mecanismos de difusão e de advecção (fluxo) de átomos/moléculas. Quando se aumenta o valor do fluxo o processo de advecção torna-se mais preponderante (BIRD, E.B.; STEWART, W.E.; LIGHTFOOT E. N., 1960), impossibilitando, proporcionalmente, que maior fração dos átomos/moléculas sejam adsorvidos (MITRA et al., 2014). De outra forma: a advecção transporta os átomos/moléculas para longe dos sítios de adsorção. Importante lembrar que o processo de difusão envolvido é bastante lento

Figura 33- Curvas de rupturas para o Fe(III) no POSS-ATT.

Nota: Ensaio realizado no Laboratório de Saneamento Básico da UNESP de Ilha Solteira.
 Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Tabela 23- Parâmetros referentes à capacidade de adsorção do Fe (III) sobre o POSS-ATT com o leito fixo de 8cm, variando-se o fluxo da solução de alimentação contendo Fe(III) percolada através do leito fixo.

C	Fluxo (mL/min)	q total (mg/L)	qeq (mg/g)	Total remoção %	Tempo de ruptura (min)	Tempo útil de operação da coluna (min)
15 mg/L	2	0,720	0,560	48,00	30	110
15 mg/L	3	0,290	0,223	28,00	45	150
15 mg/L	4	0,268	0,206	25,89	60	190

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

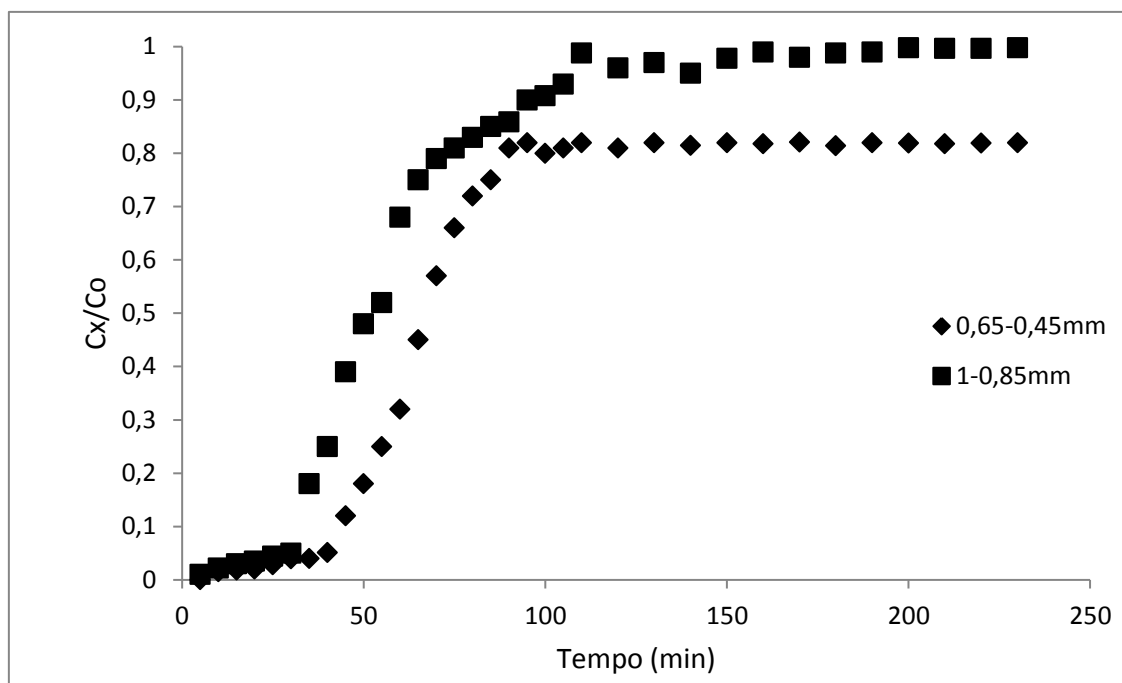
4.11.3 Influência tamanho da partícula do POSS-ATT na adsorção do Fe(III) em coluna de leito fixo.

Para analisar a influência do tamanho das partículas do POSS-ATT em adsorção os experimentos foram realizados com três diferentes tamanhos de partículas: 1-0,85mm; 0,65-0,45mm; e 0,063-0,053mm. A quantidade de POSS-ATT utilizada para preencher um leito de 8cm na coluna com partículas de 1-0,85mm foi de 1,3g; com partículas de 0,65-0,45mm foi de 2,5g; e com partículas de 0,063-0,053mm foi de 10g.

Analisando os dados da Tabela 24 e da Figura 34 observa-se que a capacidade de adsorção do Fe(III) sobre o POSS-ATT foi satisfatória com o leito fixo preenchido utilizando-se as partículas medindo de 1-0,85mm e 0,65-0,45mm. Quando se utilizou partículas de 0,063-0,053mm não foi possível obter fluxo macroscopicamente observável, ou seja, não houve fluxo. Isto se deve ao fato do leito constituído de partículas muito pequenas possuir porosidade extremamente baixa e, portanto, enorme resistência ao escoamento (MENCIAÓ et al., 2014). Nesse caso, então não foi possível obter e apresentar os resultados experimentais.

Nas condições laboratoriais dos experimentos realizados e para as faixas de tamanhos de partículas apresentados na Figura 34 e na Tabela 24 constatou-se que os leitos de POSS-ATT constituídos por partículas maiores tiveram maior capacidade de adsorção do que aqueles constituídos por partículas menores. Isto se deve ao fato de que os leitos constituídos por partículas maiores são mais porosos e, portanto, permitem a passagem de fluxos maiores (MENCIAÓ et al., 2014) com a conseqüente maior adsorção; no caso dos leitos constituídos por partículas menores a porosidade será menor e então a respectiva adsorção será menor.

Figura 34- Curvas de rupturas para o Fe(III) no POSS-ATT.



Nota: Ensaio realizado no Laboratório de Saneamento Básico da UNESP de Ilha Solteira.
Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Tabela 24- Parâmetros referentes à capacidade de adsorção do Fe(III) sobre o POSS-ATT com o leito fixo de 8cm, variando-se o tamanho da partícula.

C	Tamanho da partícula	q total (mg/L)	qeq (mg/g)	Total remoção %	Tempo de ruptura (min)	Tempo útil de operação da coluna (min)
3,75	1 - 0,85	0,720	0,560	48,00	30	110
3,75	0,65 - 0,45	0,348	0,139	33,19	40	100

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

4.12 MODELAMENTO DOS DADOS EXPERIMENTAIS OBTIDOS POR ADSORÇÃO EM LEITO FIXO UTILIZANDO OS MODELOS DE YOON-NELSON, BOHART-ADAMS E CLARK.

O desempenho de um processo adsorção realizado em leito fixo é obtido através da curva de ruptura. O lapso de tempo e a forma da curva de ruptura são características importantes para determinação da operação e da resposta dinâmica de uma coluna de adsorção. Assim, o perfil de concentração em função do tempo, ou seja a curva de ruptura determina a capacidade dinâmica do processo de adsorção em leito fixo (SALMAN; NJOKUA ; HAMEEDA, 2011).

Neste estudo os dados experimentais obtidos a partir das curvas de ruptura do processo de adsorção em coluna de leito fixo para o sistema POSS-ATT/Cu(II), em meio aquoso, foram ajustados aos parâmetros do modelo de Bohart-Adams, Yoon-Nelson e Clark, com a finalidade de evidenciar a viabilidade do processo de adsorção de cada sistema íon-adsorvente formando complexos metálicos Cu(II) com os átomos que constituem os sítios de adsorção do POSS-ATT.

Os resultados calculados para os parâmetros existentes nos modelos Yoon-Nelson, Bohart-Adams e Clark, foram obtidos utilizando o método dos mínimos quadrados aplicado aos dados experimentais. Adicionalmente, calculou-se o erro absoluto associado aos dados experimentais. Os parâmetros calculados para os modelos e o erro absoluto são apresentados, na Tabela 25.

Na Tabela 25 apresentam-se os valores obtidos para os parâmetros dos modelos; os coeficientes de determinação do ajuste de cada modelo usando o método dos mínimos quadrados; e o erro absoluto associado a cada modelo. Por inspeção nota-se que todos os modelos apresentam coeficiente de determinação superior a 80%, e o modelo Yoon-Nelson apresenta coeficiente de determinação superior a 90%. Também o modelo Yoon-Nelson apresenta o menor erro absoluto.

Tabela 25- Parâmetros referentes ao ajuste das curvas de ruptura aos modelos para adsorção de Cu(II) no POSS-ATT.

Modelo	Parâmetros	Valores primeiro ciclo	Valores segundo ciclo
Yoon-Nelson	k_{yn} (1/min)	0,1293	0,0848
	t (min)	75,25	76,85
	R^2	0,9169	0,9524
	Erro absoluto	0,0464	0,0221
Bohart-Adams	K_{AB} (L/mg)	0,0289	0,0165
	N_o (g/L)	88,98	129,82
	R^2	0,8234	0,8804
	Erro absoluto	0,1246	0,0356
Clark	A	30104	4111,9
	r (L/min)	0,108	0,085
	R^2	0,8234	0,9389
	Erro absoluto	0,2298	0,1008

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Além dos modelamentos realizados para o cobre, também realizou-se modelamentos para os seguintes metais: Fe(III), Zn(II), Pb(II) e Ni(II). Os resultados obtidos estão tabulados no Apêndice B. Qualitativamente, para todos os metais os resultados são semelhantes aos do Cu(II), ou seja, todos os conjuntos de resultados experimentais de todos os metais são melhor representados, segundo o método dos mínimos quadrados, pelo modelo Yoon-Nelson.

5 CONCLUSÃO

A reação de organofuncionalização do Octa(3-cloropropil)silsesquioxano (OCS) com a molécula orgânica 3-amino-1,3,4-tiadiazol-2 tiol (ATT) foi obtida com sucesso.

A organofuncionalização confirmou-se através das técnicas de análise: FTIR, grau de funcionalização, MEV e MEV-EDX.

O pH adequado para realização dos experimentos de adsorção do Cu(II), Fe(III), Zn(II), Pb(II) e Ni(II) sobre o POSS-ATT situa-se entre 5 e 6.

O POSS-ATT atingiu o equilíbrio de adsorção em 20 minutos para as soluções aquosas contendo Ni(II) e Zn(II), e em 30 minutos para a solução aquosa de Cu(II), Fe(III) e Pb(II).

Os dados experimentais obtidos na cinética química são descritos pelos modelos de cinética pseudo-segunda ordem e de difusão intrapartícula.

O POSS-ATT adsorveu no processo em batelada as espécies metálicas Cu(II), Ni(II), Zn(II), Pb(II) e Fe(III) nas seguintes quantidades 1,26mmol/g; 1,05mmol/g; 1,380mmol/g; 1,01mmol/g e 2,38mmol/g, respectivamente.

O POSS-ATT apresenta capacidade de adsorção melhor do que as dos adsorventes ATZ-SSQ; SiATT; PMSQ e PAMSQ1 e menor capacidade de adsorção do que as dos adsorventes PAMSQ2 e PAMSQ3.

Os dados experimentais de adsorção em batelada foram melhor ajustados ao modelo de Langmuir. Logo, processo de adsorção ocorreu em monocamada e a reação entre o POSS-ATT e as espécies metálicas é de quimissorção.

A capacidade de adsorção pelo processo de coluna de leito fixo do POSS-ATT deu-se na seguinte sequência $Fe > Cu > Ni > Zn > Pb$.

O POSS-ATT apresentou maior capacidade de adsorção dos referidos metais no primeiro ciclo do que no segundo ciclo.

Considerando-se o tempo de ruptura, o tempo útil de operação da coluna e a capacidade de regeneração nos dois ciclos testados o POSS-ATT apresentou-se maior eficiência na adsorção de Fe(III) e menor eficiência na adsorção do Pb(II).

Comparando os resultados deste trabalho com outros descritos na literatura conclui-se a capacidade de recuperação do POSS-ATT com a do SiATT após as suas, respectivas, aplicações na adsorção de Cu(II), Fe(III), Zn(II), Pb(II) e Ni(II) em solução aquosa nota-se que a percentagem de recuperação do POSS-ATT foi superior à percentagem de recuperação do SiATT para o primeiro ciclo, para todos metais

considerados, exceto para o caso do Pb(II) para o qual as porcentagens de recuperação foram, praticamente, iguais para o POSS-ATT e para o SiATT.

O POSS-ATT foi testado num segundo ciclo apresentando ainda um percentual de regeneração considerável.

A capacidade de adsorção do Fe(III) sobre POSS-ATT variando-se a concentração na solução de alimentação, mantendo-se o leito fixo com a mesma massa, conclui-se que o tempo de ruptura e o percentual de remoção decrescem com o aumento da concentração da solução de alimentação, mas em contrapartida à quantidade total de metal (q total) e a capacidade máxima de adsorção (q_{eq}) permanecem constantes.

A capacidade de adsorção do Fe(III) sobre POSS-ATT variando-se o fluxo da solução de alimentação, conclui-se que com o aumento do valor do fluxo houve diminuição da capacidade total do metal adsorvido; da capacidade máxima de adsorção por unidade de massa; e do total, percentual, de remoção do metal na coluna.

Analisando os dados sobre o tamanho das partículas no preenchimento do leito observa-se que a capacidade de adsorção do Fe(III) sobre o POSS-ATT foi satisfatória com o leito fixo preenchido utilizando-se as partículas medindo de 1 a 0,45mm.

Quando se utilizou partículas de 0,063-0,053mm não foi possível obter fluxo macroscopicamente observável.

Os dados experimentais obtidos pelo processo de adsorção em leito fixo se ajustaram melhor ao modelo de Yoon-Nelson.

REFERÊNCIA

- AIROLDI, C. A relevante potencialidade dos centros básicos nitrogenados disponíveis em polímeros inorgânicos e biopolímeros na remoção catiônica. **Química Nova**, São Paulo, v. 31, n. 1, p.144-153, abr. 2007. Disponível em: <www.quimicanova.com.br>. Acesso em: 19 dez. 2013.
- AIROLDI, C.; FARIAS, R. F. de. O uso de sílica gel organofuncionalizada como agente sequestrante para metais. **Química Nova**, São Paulo, v. 23, n. 4, p.496-503, dez. 1999.
- AL-DEGS, Y.S. et al. Adsorption characteristics of reactive dyes in columns of activated carbon. **Hazardous Materials**, London, v. 165, n. 1-3, p. 944-949, out. 2008. Disponível em: <www.elsevier.com/locate/jhazmat>. Acesso em: 28 out. 2013.
- ALGARRA, M. et al. Characterization of an engineered cellulose based membrane by thiol dendrimer for heavy metals removal M. **Chemical Engineering Journal**, Amsterdam, v. 253, p. 472-477, maio 2014. Disponível em: <www.elsevier.com/locate/cej>. Acesso em: 08 dez. 2014.
- AHMAD, K. et al. Removal of heavy metals (Zn, Cr, Pb, Cd, Cu and Fe) in aqueous media by calcium carbonate as an adsorbent. **Chemical And Biochemical Sciences**, Helsinki, v. 2, p. 48-53, jul. 2012. Disponível em: <www.iscientific.org/Journal.html>. Acesso em: 31 jul. 2013.
- ARAKAKI, L. N. H.; AIROLDI, C. O relevante papel do agente sililante. **Química Nova**, São Paulo, v. 22, n. 2, p.246-253, 29 jun. 1998.
- AUTA, M.; HAMEED, B. H. Chitosan–clay composite as highly effective and low-cost adsorbent for batch and fixed-bed adsorption of methylene blue. **Chemical Engineering Journal**, Malaysia, v. 237, p. 352-361. set. 2013. Disponível em: <www.elsevier.com/locate/cej>. Acesso em: 15 out. 2013.
- BANEY, R. H. et al. Silsesquioxanes. **Chemical Reviews**, Washington, v. 95, n. 5, p.1409-1430, nov. 1995.
- BIRD, E.B.; STEWART, W.E.; LIGHTFOOT E.N. **Transport phenomena**. New York: John Wiley & Sons, 1960. 780 p.
- BORBA, C. E. **Modelagem da remoção de metais pesados em adsorção em coluna de leito fixo**. 2006. 166 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.
- CANTELI, A. M. D. **Recuperação do aroma de café, benzaldeído, em coluna de adsorção utilizando carvão ativado**. 2013. 129 f. Tese (Doutorado em Engenharia dos Alimentos) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2013.
- CARMO, D. R.do.; DIAS FILHO, N. L.; STRADIOTTO, N. R. Synthesis and preliminary characterization of octakis (Chloropropyl dimethylsiloxy) octasilsesquioxane. **Materials Research**, v. 7, n. 3, Natal, p. 499-504. maio 2004.

IGWE, J. C.; ABIA A.A. Adsorption kinetics and intraparticulate diffusivities for bioremediation of Co (II), Fe (II) and Cu (II) ions from waste water using modified and unmodified maize cob. **International Journal of Physical Sciences**, Victoria Island, v. 234, p. 119-127, maio 2007.

CHEN, F. et al. Simultaneous efficient adsorption of Pb^{2+} and MnO_4^{-} ions by MCM-41 functionalized with amine and nitrilotriacetic acid anhydride. [Www.elsevier.com/locate/apsusc](http://www.elsevier.com/locate/apsusc). China, p. 856-865. set. 2015. Disponível em: <www.elsevier.com/locate/apsusc>. Acesso em: 30 set. 2015.

CIOLA, R. **Fundamentos da catálise**. São Paulo: Moderna, 1981. 377 p.

CHENEY, E. W. **Introduction to approximation theory**. 2. ed. New York: American Mathematical Society, 2000. 259 p.

COSTA, Reginaldo Mendonça. **Estudo de materiais nanoestruturados baseados em silsesquioxanos organomodificados: síntese, caracterização, formação de complexos e sorção de íons metálicos**. 2009. 142 f. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais) - Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Ilha Solteira, 2009.

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**. Doetinchem, v. 53, n. 1, p. 97-110. dez. 2007.

DABROWSKI, A. Adsorption from theory to practice. **Advances in Colloid and Interface Science**, Amsterdam, v. 93, n. 1-3, p. 135-224, 2001.

DENNIS, J. E. ;SCHNABEL, R. B. **Numerical methods for unconstrained optimization and nonlinear equations**. Englewood Cliffs: Prentice-Hall, 1983. 378 p.

DIAS FILHO, N. L. et al. 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**, Amsterdam, p. 250-259, 19 jul. 2007. Disponível em: <www.elsevier.com/locate/jcis>. Acesso em: 26 jul. 2012.

GAJENDRAGAD, M. R.; AGARWALA, U. Complexing behaviour of 1,3,4-thiadiazole-2-thiol-5-amino--i complexes of Fe(II), Co(II), Ru(III), Ru(II), Rh(II), Pd(IV), Ir(III) and Pt(IV). **J. Inorg Nucl. Chem**, Kidlington, v. 37, n. 12, p. 2429-2434, ago. 1974

GUINESI, L. S.; ESTEVES, A. A.; CAVALHEIRO, E. T. G. Adsorção de íons cobre(II) pela quitosana usando coluna em sistema sob fluxo hidrodinâmico. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 4, p.809-814, ago. 2007.

GOMES, L. A. de M. et al. Determination of metal ions in fuel ethanol after preconcentration on 5-amino-1,3,4-thiadiazole-2-thiol modified silica gel. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 9, n. 5, p. 494-498, out. 1998.

- GNANASEKARAN, D; MADHAVAN, K; REDDY, B. S. R.. Developments of Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes (POSS), POSS nanocomposites and their applications: a review. **Journal Of Scientific & Industrial Research**, New Delhi, v. 68, n. 6, p. 437-464. out. 2009.
- GUPTA, S. S.; BHATTACHARYYA, K. G. Kinetics of adsorption of metal ions on inorganic materials: a review. **Advances In Colloid And Interface Science**, Amsterdam, v. 162, n. 1-2, p. 39-58. jan. 2011. Disponível em: <www.elsevier.com/locate/cis>. Acesso em: 12 jan. 2013.
- HAN, B. et al. A designed Mn₂/MCM-41 nanoporous composite for methylene blue and rhodamine B removal with high efficiency. **Ceramics International**. Kidlington, v. 40, n. 6, p. 1-9, dez. 2013.
- HAO, X. et al. The control of platinum impregnation by PZC alteration of oxides and carbon. **Journal Of Molecular Catalysis A: Chemical**, Amsterdam, v. 219, n. 1, p. 97-107. abr. 2004. Disponível em: <www.elsevier.com/locate/molcata>. Acesso em: 07 jun. 2014.
- HESSE, M.; MEIER, H.; ZEEH, B. **Spectroscopic methods in organic chemistry**. 2. ed. New York: Thieme, 2007. 453 p.
- HODAIFA, G. et al. Iron removal from liquid effluents by olive stones on adsorption column: breakthrough curves. **Ecological Engineering**, Amsterdam, v. 73, p. 270-275, set. 2014.
- KUO, S. W.; CHANG, F. C. POSS related polymer nanocomposites. **Progress In Polymer Science**, v. 36, n. 12, New York, p. 1649-1696. out. 2011.
- LAINE, R. M.; ROLL, M. F. Polyhedral phenylsilsesquioxanes. **Macromolecules**. London, v. 44, n. 5, p. 1073-1109, maio 2011.
- LEVENBERG, K. A method for the solution of certain problems in least squares. **Quartely of Applied Mathematics**, Providence, v. 2, p. 164-168, 1944.
- LICKISS, P. D; RATABOUL, F. Fully condensed polyhedral oligosilsesquioxanes (poss): from synthesis to application. In: HILL, A. F; FINK, M. J. **Advances in organometallic chemistry**. Netherlands: Elsevier, 2008. p. 13-88. Disponível em: <<http://www.elsevier.com/locate/permissionusematerial>>. Acesso em: 21 dez. 2013.
- LI, G et al. Polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) polymers and copolymers: a review. **Journal of Inorganic And Organometallic Polymer**, New York, v. 2, p. 123-154. ago. 2001.
- LI, W. et al. Adsorption characteristics of dyes in columns of activated carbon prepared from paper mill sewage sludge. **Chemical Engineering Journal**, Amsterdam, v. 178, n. 15, p. 197-203. out. 2011. Disponível em: <www.elsevier.com/locate/cej>. Acesso em: 18 out. 2013.

- LU, X. et al. Synthesis of poly(aminopropyl/methyl)silsesquioxane particles effective Cu(II) and Pb(II) adsorbents. **Journal Hazardous Materials**, China, p. 234-241. out. 2011. Disponível em: <www.elsevier.com/locate/jhazmat>. Acesso em: 05 dez. 2013.
- HASFALINA, M. et al. Adsorption of Copper (II) From Aqueous Medium In Fixed-Bed Column By Kenaf Fibres. **Apcbee Procedia**, Malaysia, v. 3, p. 255-263. jun. 2012
- MCCAFFERTY, E. Relationship between the isoelectric point (pHpzc) and the potential of zero charge (Epzc) for passive metals. **Electrochimica Acta**, Washington, p. 1630-1637. set. 2009. Disponível em: <www.elsevier.com/locate/electacta>. Acesso em: 05 mar. 2013
- MACEDO, H.de. **Dicionário de física**. Rio de Janeiro: Nova Fronteira, 1976. 363 p.
- MALKOC, E.; NUHOGLU, Y. Removal of Ni(II) ions from aqueous solutions using waste of tea factory: Adsorption on a fixed-bed column. **Journal Of Hazardous Materials**, Turkey, v. 135, n. 1-3, p. 328-336, nov. 2005. Disponível em: <www.elsevier.com/locate/jhazmat>. Acesso em: 18 jan. 2013.
- 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.
- MENCIÓ, A. et al. Analysis of stream–aquifer relationships: A comparison between mass balance and Darcy’s law approaches. **Journal Of Hydrology**, Amsterdam, v. 517, p. 157-172, maio 2014. Disponível em: <www.elsevier.com/locate/jhydro>. Acesso em: 07 jul. 2014.
- 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
- MIMURA, A. M. S. et al. Aplicação da casca de arroz na adsorção dos íons Cu^{2+} , Al^{3+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} . **Química Nova**, São Paulo, v. 33, n. 6, p.1279-1284, mar. 2010. Disponível em: <www.quimicanova.com.br>. Acesso em: 23 jun. 2013.
- MITRA, T. et al. Removal of Pb(II) ions from aqueous solution using water hyacinthroot by fixed-bed column and ANN modeling. **Journal Of Hazardous Materials**, Amsterdam, p. 94-103, mar. 2014. Disponível em: <www.elsevier.com/locate/jhazmat>. Acesso em: 27 mar. 2014.
- MUNIR, Kiran et al. Isotherm studies for determination of removal capacity of bi-metal (Ni and Cr) ions by aspergillus niger. **Pakistan Journal of Botany**, Karachi, v. 42, n. 1, p. 593-604, jul. 2009.
- NGAH, W. S. W. et al. Comparative study on adsorption and desorption of Cu(II) ions by three types of chitosan–zeolite composites. **Chemical Engineering Journal**, Amsterdam, v. 223, p. 231-238, mar. 2012. Disponível em: <www.elsevier.com/locate/cej>. Acesso em: 10 out. 2013.

NTIMBANI, R. N.; SIMATE, G. S.; NDLOVU, S. Removal of copper ions from dilute synthetic solution using staple ion exchange fibres: equilibrium and kinetic studies. **Environmental Chemical Engineering**, Amsterdam, p. 1258-126, fev. 2015. Disponível em: <www.elsevier.com/locate/jece>. Acesso em: 15 mar. 2015.

OLIVEIRA, L. R. de. **Remoção de alumínio em sistema contínuo por adsorção em coluna de leito fixo com carvão ativado**. 2014. 105 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2014.

PADILHA, P. de M. et al. Determination of metal ions in natural waters by flame-AAS after preconcentration on a 5-amino-1,3,4-thiadiazole-2-thiol modified silica gel. **Analytical Letters**, New York, v. 32, n. 9, p. 1807-1819. dez. 1999.

PERUJO, S. D. **Adsorção de íons metálicos em meio aquoso, etanólico e cetônico utilizando silsesquioxanos organofuncionalizados**. 2013. 338 f. Tese (Doutorado em Química dos Materiais) - Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Ilha Solteira, 2013.

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.

QIU, H. et al. Critical review in adsorption kinetic models. **Journal of Zhejiang University Science A**, Hangzhou, v. 10, n. 5, p. 716-724. jul. 2008. Disponível em: <www.springerlink.com>. Acesso em: 5 abr. 2013.

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.

RENGE, V. C.; KHEDKAR, S. V.; PANDE, S. V. Removal of heavy metals from wastewater using low cost adsorbents: a review. **Scientific Reviews & Chemical Communications**, India, v. 2, n. 4, p.580-584, out. 2012. Disponível em: <www.sadgurupublications.com>. Acesso em: 10 mar. 2015.

RIBAS, M. C.; SILVA, E. A. da; CANEVESI, R. Estudo do equilíbrio e da dinâmica da biossorção do íon cádmio pela macrófita *lemna minor* em coluna de leito fixo. **Engevista**, Rio de Janeiro, v. 14, n. 2, p. 143-154. ago. 2012.

ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. **Adsorption by powders & porous solids: principles, methodology and applications**. Marseille: Academic, 1999. 468 p.
RUBEM, S. **Manual de elementos químicos**. São Paulo: Ed. da USP, 1970. 114 p.

RUTHVEN, M. D. Adsorption. In: RUTHVEN, M. D. **Principles of adsorption and adsorption processes**. New York: John Wiley & Sons, 1984. p. 433.

SALMAN, J. M.; NJOKUA, V. O.; HAMEEDA, B. H. Batch and fixed-bed adsorption of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid onto oil palm frond activated carbon. **Chemical Engineering Journal**, Amsterdam, v. 174, n. 1, p. 33-40. ago. 2011.

SILVA, J. A. L. da. A etimologia de biomoléculas com metais de transição como auxiliar na aprendizagem de química biológica. **Química Nova**, São Paulo, v. 36, n. 9, p.1458-1463, jul. 2013.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 7. ed. Rio de Janeiro: Guanabara, 2006.

SOARES, I. V. et al. Adsorption of heavy metal ions and epoxidation catalysis using a new polyhedral oligomeric silsesquioxane. **Chemical Engineering Journal**. **Amsterdam**, v. 218, p. 405-414, feb. 2013.

SOUZA, S. M. A. GUELLI, U. de; PERUZZO, L. C.; SOUZA, A. A. U. de. Numerical study of the adsorption of dyes from textile effluents. **Applied Mathematical Modelling**, Amsterdam, v. 32, n. 9, p. 1711-1718. jun. 2008. Disponível em: <www.elsevier.com/locate/apm>. Acesso em: 15 jun. 2013.

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.

SRIDHAR, P. et al. Mathematical simulation of bioseparation in an affinity packed column. **Chemical and Engineering Technology**. Weinheim, v. 17, n. 6, p. 422-429, jun. 1994.

SUZUKI, M. **Adsorption engineering**. Amsterdam: Elsevier Science, 1990. 275 p.

TAO, H. et al. Removal of heavy metals from fly ash leachate using combined bioelectrochemical systems and electrolysis. **Hazardous Materials**, Davenport, p. 1-7. nov. 2013. Disponível em: <www.elsevier.com/locate/jhazmat>. Acesso em: 10 out. 2014.

TOLEDO, Ismael Laurindo Costa Junior. **Cinética de bioacumulação do íon Pb⁺² na macrófita aquática pistia stratiotes**. 2007. 110 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná - Unioeste, Toledo, 2007.

TOLEDO, Thiago Vinícius et al. Remoção de cromo (VI) de soluções aquosas utilizando o composto magnético calcinado hidrotalcita-óxido de ferro: estudo cinético e de equilíbrio termodinâmico. **Química Nova**, São Paulo, v. 36, n. 3, p.419-425, 17 set. 2012.

TZVETKOVA, P; VASSILEVA, P; NICKOLOV, R. Modified silica gel with 5-amino-1,3,4-thiadiazole-2-thiol for heavy metal ions removal. **J Porous Mater**, New York, v. 17, n. 4, p. 459-463. jul. 2009.

VARGAS, A. M. M. et al. Adsorption of methylene blue on activated carbon produced from flamboyant pods (*Delonix regia*): Study of adsorption isotherms and kinetic models. **Chemical Engineering Journal**, Amsterdam, p. 722-730, jan. 2011.

VIEIRA, E. et al. Study on soluble heavy Metals with preconcentration by using a new modified oligosilsesquioxane sorbent. **Chemical Engineering Journal**, Amsterdam, v. 168, n. 2, 237- 238, p. 215-222, oct. 2012.

VOGEL, A. I. **Textbook of quantitative inorganic analysis**. 4. ed. New York: Longman, 1978. 925 p.

WANG, X.; QIN, Y. Equilibrium sorption isotherms for of Cu^{2+} on rice bran. **Process Biochemistry**, London, v. 40, n. 2, p. 677-680. dez. 2003.

XU, Y. et al. Synchronous cyanide purification with metals removal in the co-treatment of Zn–CN and Ni electroplating wastewaters via the Ni^{2+} -assisted precipitation of LDH. **Separation And Purification Technology**, Kidlington, v. 145, n. 5, p. 92-97. mar. 2015. Disponível em: <www.elsevier.com/locate/seppur>. Acesso em: 10 mar. 2015.

XU, D; LOO, L S.; WANG, K. Characterization and Diffusion behavior of chitosan POSS composite membranes. **Journal of Applied Polymer Science**. New York, v. 122, n. 1, p. 427-435. maio 2011.

ZHANG, B. et al. Evaluation strategy for the control of the copper removal process based on oxidation–reduction potential. **Chemical Engineering Journal**, Amsterdam, v. 284, n. 15, p. 294-304. 6 set. 2015. Disponível em: <[journal homepage: www.elsevier.com/locate/cej](http://journal.homepage:www.elsevier.com/locate/cej)>. Acesso em: 10 set. 2014.

ZHENGGA, H. et al. Sorption isotherm and kinetic modeling of aniline on Cr-bentonite. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 167, n. 1-3, p. 141-147. dez. 2008. Disponível em: <www.elsevier.com/locate/jhazmat>. Acesso em: 27 dez. 2014.

APÊNDICE A – Capacidade de dessorção do Fe(III), Zn(II), Pb(II) e Ni(II) sobre o POSS-ATT

Tabela 26- Parâmetros referentes à capacidade de dessorção de Fe(III) no POSS-ATT.

Primeiro ciclo do POSS-ATT			Segundo ciclo do POSS-ATT		
t(mim)	C [mg/L]	% ferro remanescente	t(mim)	C [mg/L]	% ferro remanescente
5	2,32	90,63	5	2,5	97,66
10	1,90	74,22	10	2,1	82,03
15	1,50	58,59	15	1,5	58,59
20	0,90	35,16	20	1,4	54,69
25	0,30	11,72	25	1,1	42,97
30	0,07	2,73	30	1,0	39,06
40	0,04	1,56	40	0,99	38,67
50	0,03	1,17	50	0,80	31,25

Nota: Ensaio realizado no Laboratório de Saneamento Básico da UNESP de Ilha Solteira.

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Tabela 27 - Parâmetros referentes à capacidade de dessorção de Zn(II) no POSS-ATT.

Primeiro ciclo do POSS-ATT			Segundo ciclo do POSS-ATT		
t(mim)	C [mg/L]	% zinco remanescente	t(mim)	C [mg/L]	% zinco remanescente
5	3,65	91,25	5	3,82	95,50
10	3,02	75,50	10	3,00	88,24
15	2,35	58,75	15	2,85	83,82
20	1,90	47,50	20	2,10	61,76
25	1,10	27,50	25	1,88	55,29
30	0,75	18,75	30	1,50	44,12
40	0,35	8,75	40	1,30	38,24
50	0,18	4,50	50	1,10	32,35

Nota: Ensaio realizado no Laboratório de Saneamento Básico da UNESP de Ilha Solteira.

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Tabela 28 - Parâmetros referentes à capacidade de dessorção de Pb(II) no POSS-ATT.

Primeiro ciclo do POSS-ATT			Segundo ciclo do POSS-ATT		
t(min)	C [mg/L]	% Chumbo remanescente	t(mim)	C [mg/L]	% Chumbo remanescente
5	7,0	94,59	5	7,20	97,30
10	6,1	82,43	10	6,80	91,89
15	5,0	67,43	15	6,00	81,08
20	3,9	52,70	20	5,50	74,32
25	2,0	27,03	25	4,40	59,46
30	0,9	12,16	30	3,90	52,70
40	0,8	10,81	40	3,00	40,54
50	0,3	4,05	50	2,80	37,84

Nota: Ensaio realizado no Laboratório de Saneamento Básico da UNESP de Ilha Solteira.

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Tabela 29 - Parâmetros referentes à capacidade de dessorção de Ni(II) no POSS-ATT.

Primeiro ciclo do POSS-ATT			Segundo ciclo do POSS-ATT		
t(mim)	C [mg/L]	% níquel remanescente	t(mim)	C [mg/L]	% níquel remanescente
5	2,85	83,82	5	2,9	85,29
10	2,00	58,82	10	2,4	70,59
15	1,80	52,94	15	2,0	58,82
20	1,40	41,18	20	1,5	44,12
25	1,00	29,41	25	1,1	32,35
30	0,90	26,47	30	0,9	26,47
40	0,50	14,71	40	0,8	23,53
50	0,10	2,94	50	0,7	20,59

Nota: Ensaio realizado no Laboratório de Saneamento Básico da UNESP de Ilha Solteira.

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Apêndice B – Modelamento dos dados experimentais obtidos por adsorção em leito fixo utilizando os modelos de Yoon-Nelson, Bohart-Admas e Clark.

Tabela 30- Parâmetros referentes ao ajuste das curvas de ruptura aos modelos para adsorção de Fe(III) no POSS-ATT.

Modelo	Metal	Parâmetros	Valores primeiro ciclo	Valores segundo ciclo
Yoon-Nelson	Fe(III)	k_{yn} (1/min)	0,1026	0,0877
		τ (min)	52,534	57,080
		R^2	0,8548	0,8365
		Erro absoluto	0,0805	0,0655
Bohart-Adams	Fe(III)	K_{AB} (L/mg)	0,02796	0,02695
		N_o (g/L)	27,980	27,550
		R^2	0,7610	0,7600
		Erro absoluto	0,1910	0,1327
Clark	Fe(III)	A	185,86	181,12
		r (L/min)	0,067	0,064
		R^2	0,7610	0,7600
		Erro absoluto	0,1867	0,1739

Nota: Ensaio realizado no Laboratório de Saneamento Básico da UNESP de Ilha Solteira.

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Tabela 31- Parâmetros referentes ao ajuste das curvas de ruptura aos modelos para adsorção de Zn(II) no POSS-ATT.

Modelo	Metal	Parâmetros	Valores primeiro ciclo	Valores segundo ciclo
Yoon-Nelson	Zn(II)	k_{yn} (1/min)	0,0621	0,0393
		τ (min)	67,93	105,34
		R^2	0,904	0,8048
		Erro absoluto	0,0532	0,0590
Bohart-Adams	Zn(II)	K_{AB} (L/mg)	0,01135	0,0082
		N_o (g/L)	118,774	164,76
		R^2	0,8107	0,7343
		Erro absoluto	0,1199	0,1194
Clark	Zn(II)	A	1203,5	1545,5
		r (L/min)	0,062	0,044
		R^2	0,8107	0,7343
		Erro absoluto	0,2460	0,1607

Nota: Ensaio realizado no Laboratório de Saneamento Básico da UNESP de Ilha Solteira.

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Tabela 32- Parâmetros referentes ao ajuste das curvas de ruptura aos modelos para adsorção de Pb(II) no POSS-ATT.

Modelo	Metal	Parâmetros	Valores primeiro ciclo	Valores segundo ciclo
Yoon-Nelson	Pb(II)	k_{yn} (1/min)	0,0532	0,0691
		t (min)	91,92	95,98
		R^2	0,9841	0,9711
		Erro absoluto	0,0147	0,0772
Bohart-Adams	Pb(II)	K_{AB} (L/mg)	0,00608	0,00883
		N_o (g/L)	219,9	226,1
		R^2	0,9727	0,9241
		Erro absoluto	0,9903	1,6695
Clark	Pb(II)	A	873,04	6114,7
		r (L/min)	0,042	0,062
		R^2	0,9887	0,9576
		Erro absoluto	0,2337	0,1884

Nota: Ensaio realizado no Laboratório de Saneamento Básico da UNESP de Ilha Solteira.

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Tabela 33- Parâmetros referentes ao ajuste das curvas de ruptura aos modelos para adsorção de Ni(II) no POSS-ATT.

Modelo	Metal	Parâmetros	Valores	
			primeiro ciclo	segundo ciclo
Yoon-Nelson	Ni(II)	k_{yn} (1/min)	0,1107	0,0906
		τ (min)	87,40	90,36
		R^2	0,9488	0,9735
		Erro absoluto	0,0358	0,0166
Bohart-Adams	Ni(II)	K_{AB} (L/mg)	0,0306	0,0250
		N_o (g/L)	70,60	88,81
		R^2	0,8829	0,9085
		Erro absoluto	9,9273	4,2388
Clark	Ni(II)	A	279,41	134,29
		r (L/min)	0,052	0,043
		R^2	0,9196	0,9501
		Erro absoluto	0,1626	0,1446

Nota: Ensaio realizado no Laboratório de Saneamento Básico da UNESP de Ilha Solteira.

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Tabela 34- Parâmetros referentes ao ajuste das curvas de ruptura aos modelos para adsorção de Fe(III) POSS-ATT, variando-se a concentração de Fe(III) na solução de alimentação.

Modelo	Parâmetros	Valores		
		C=15mL	C=30mL	C=50mL
Yoon-Nelson	k_{yn} (1/min)	0,0685	0,0404	0,0320
	τ (min)	60,92	103,80	85,8250
	R^2	0,9388	0,9011	0,8833
	Erro absoluto	0,0789	0,0722	0,0507
Bohart-Adams	K_{AB} (L/mg)	0,01656	0,0067	0,0022
	N_o (g/L)	66,36	145,06	312,01
	R^2	0,9183	0,8768	0,8474
	Erro absoluto	0,0764	0,0696	0,0795
Clark	A	85,489	116,72	114,44
	r (L/min)	0,033	0,027	0,0210
	R^2	0,7619	0,7122	0,8330
	Erro absoluto	0,2285	0,2206	0,1891

Nota: Ensaio realizado no Laboratório de Saneamento Básico da UNESP de Ilha Solteira.

Fonte: Elaborado pelo próprio autor

APÊNDICE C- Microscopia eletrônica de varredura- MEV- EDX

Tabela 35- Percentuais em massa e atômico do OCS.

Project 1

Spectrum processing :

Peaks possibly omitted : 0.770, 0.885 keV

Processing option : All elements analyzed (Normalised)

Number of iterations = 5

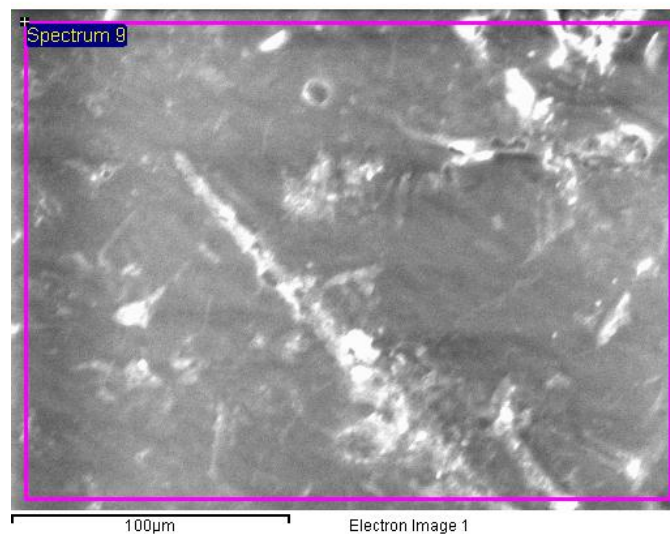
Standard :

C CaCO₃ 1-Jun-1999 12:00 AM

O SiO₂ 1-Jun-1999 12:00 AM

Si SiO₂ 1-Jun-1999 12:00 AM

Cl KCl 1-Jun-1999 12:00 AM



Element	Weight%	Atomic%
C K	34.46	50.63
O K	22.85	25.20
Si K	22.36	14.05
Cl K	20.33	10.12
Totals	100.00	

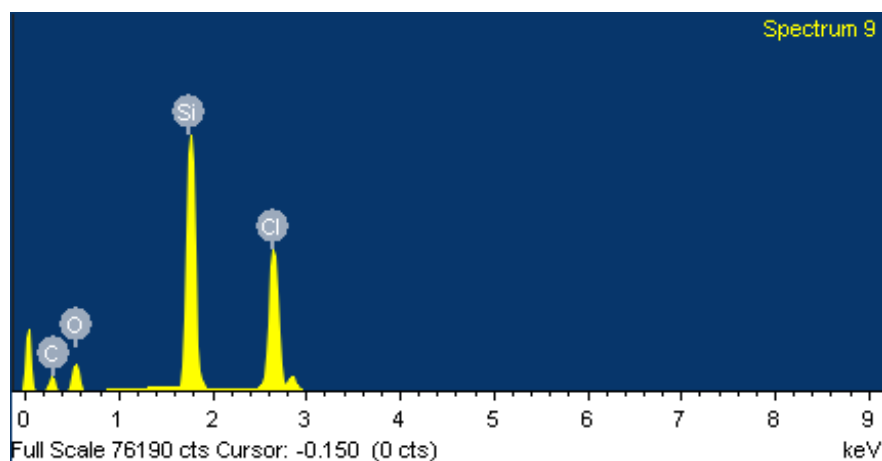


Tabela 36- Percentuais em massa e atômico do POSS-ATT.

Project 1

Spectrum processing :

No peaks omitted

Processing option : All elements analyzed (Normalised)

Number of iterations = 7

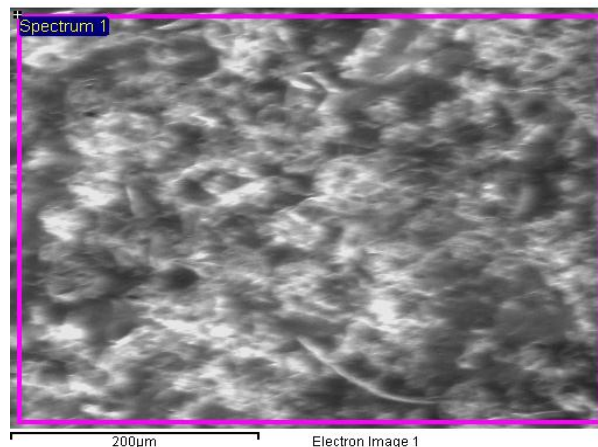
Standard :

C CaCO₃ 1-Jun-1999 12:00 AM

N Not defined 1-Jun-1999 12:00 AM

O SiO₂ 1-Jun-1999 12:00 AMSi SiO₂ 1-Jun-1999 12:00 AMS FeS₂ 1-Jun-1999 12:00 AM

Cl KCl 1-Jun-1999 12:00 AM



Element	Weight%	Atomic%
CK	33.98	45.53
NK	18.55	21.32
OK	16.97	17.07
SiK	11.66	6.68
SK	17.69	8.88
ClK	1.15	0.52
Totals	100.00	

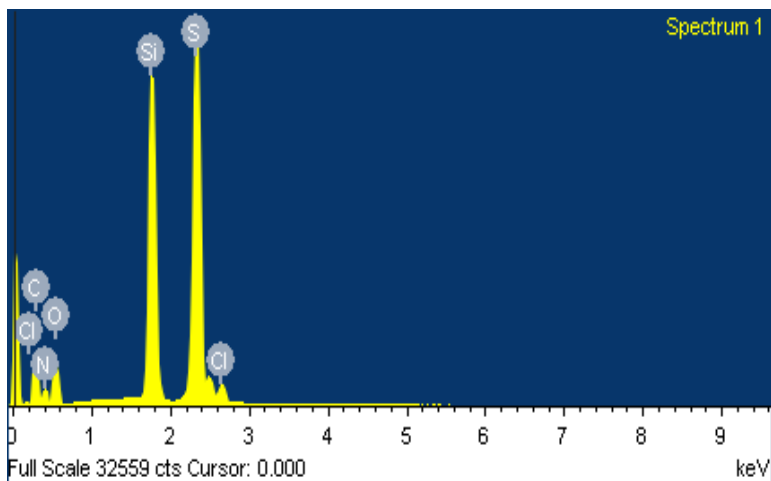


Tabela 37- Percentuais em massa e atômico do Cu(II) adsorvido na superfície do POSS-ATT.

Project 1

Spectrum processing :

No peaks omitted

Processing option : All elements analyzed (Normalised)

Number of iterations = 7

Standard :

C CaCO₃ 1-Jun-1999 12:00 AM

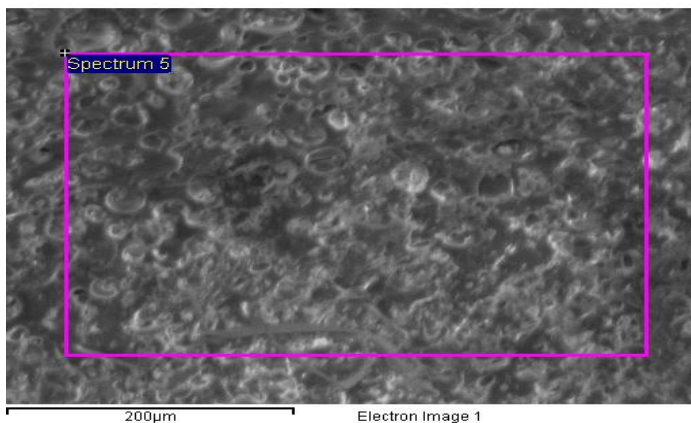
N Not defined 1-Jun-1999 12:00 AM

O SiO₂ 1-Jun-1999 12:00 AM

Si SiO₂ 1-Jun-1999 12:00 AM

S FeS₂ 1-Jun-1999 12:00 AM

Cu Cu 1-Jun-1999 12:00 AM



Element	Weight%	Atomic%
CK	37.85	49.53
NK	17.95	20.14
OK	16.13	15.84
SiK	10.97	6.14
SK	16.99	8.33
CuK	0.10	0.03
Totals	100.00	

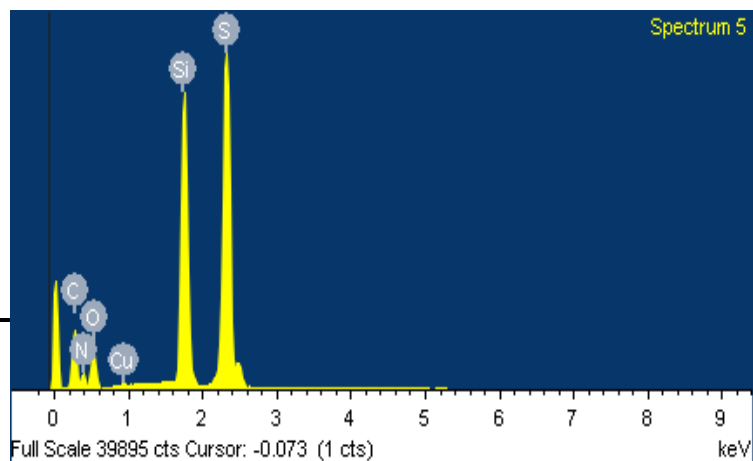


Tabela 38- Percentuais em massa e atômico do Fe(III) adsorvido na superfície do POSS-ATT.

Project 1

Spectrum processing :

Peaks possibly omitted : 1.048, 3.696, 8.095, 10.580 keV

Processing option : All elements analyzed (Normalised)

Number of iterations = 7

Standard :

C CaCO₃ 1-Jun-1999 12:00 AM

N Not defined 1-Jun-1999 12:00 AM

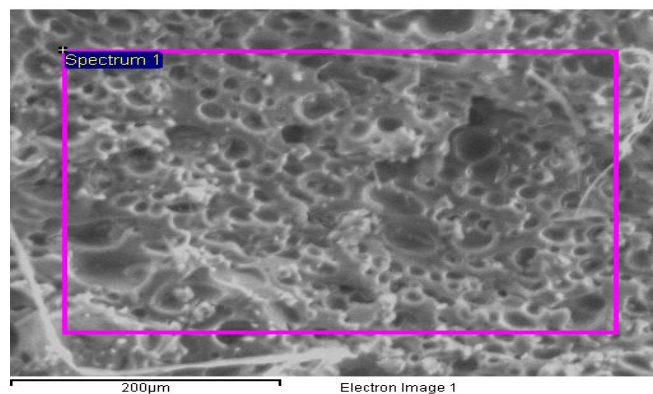
O SiO₂ 1-Jun-1999 12:00 AM

Si SiO₂ 1-Jun-1999 12:00 AM

S FeS₂ 1-Jun-1999 12:00 AM

Cl KCl 1-Jun-1999 12:00 AM

Fe Fe 1-Jun-1999 12:00 AM



Element	Weight%	Atomic%
CK	34.15	45.84
NK	18.20	20.95
OK	16.79	16.92
SiK	11.84	6.79
SK	18.20	9.15
ClK	0.64	0.29
FeK	0.19	0.05
Totals	100.00	

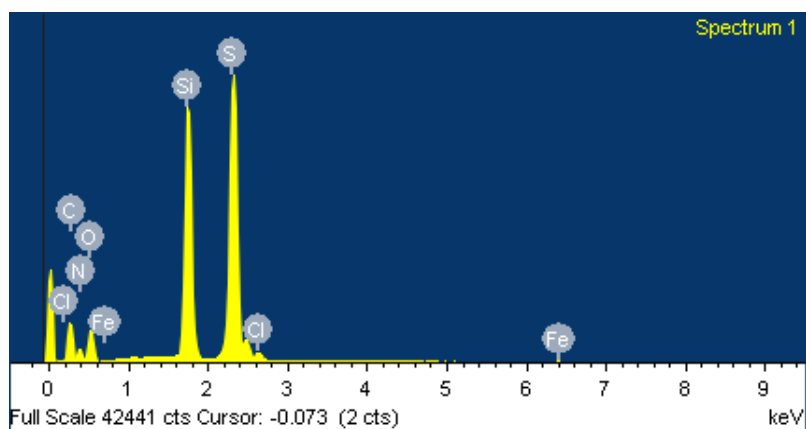


Tabela 39- Percentuais em massa e atômico do Ni(II) adsorvido na superfície do POSS-ATT.

Project 1

Spectrum processing :

Peaks possibly omitted : 4.375, 6.370 keV

Processing option : All elements analyzed (Normalised)

Number of iterations = 7

Standard :

C CaCO₃ 1-Jun-1999 12:00 AM

N Not defined 1-Jun-1999 12:00 AM

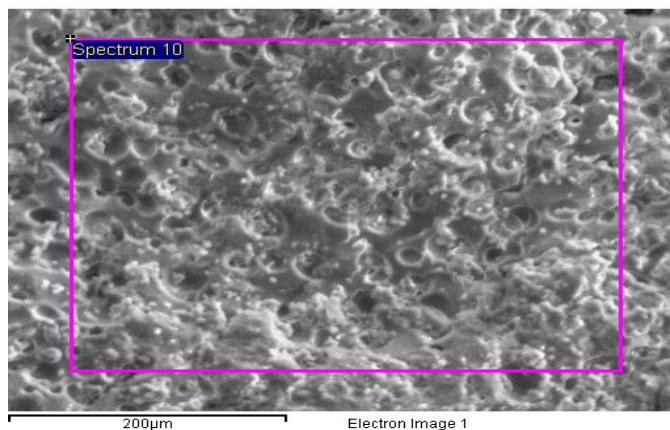
O SiO₂ 1-Jun-1999 12:00 AM

Si SiO₂ 1-Jun-1999 12:00 AM

S FeS₂ 1-Jun-1999 12:00 AM

Cl KCl 1-Jun-1999 12:00 AM

Ni Ni 1-Jun-1999 12:00 AM



Element	Weight%	Atomic%
CK	36.52	48.91
NK	17.65	20.26
OK	13.94	14.02
SiK	12.21	6.99
SK	19.25	9.66
ClK	0.24	0.11
NiK	0.19	0.05
Totals	100.00	

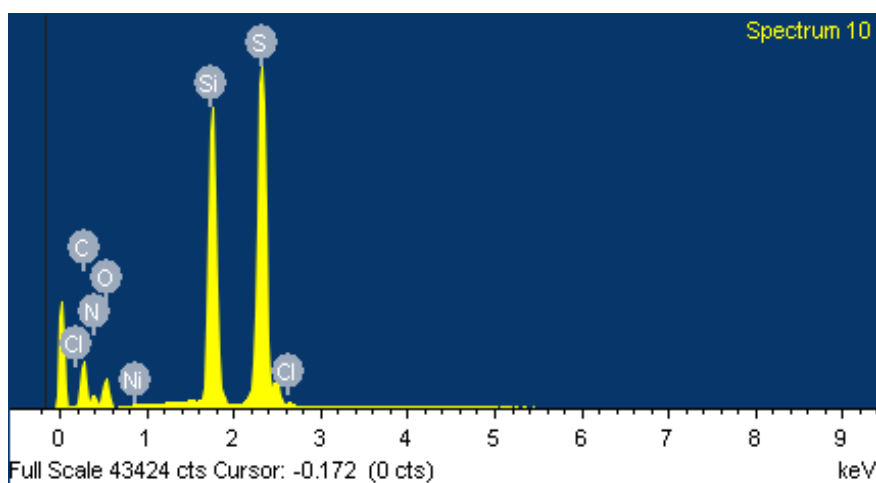


Tabela 40- Percentuais em massa e atômico do Pb(II) adsorvido na superfície do POSS-ATT.

Project 1

Spectrum processing :

Peak possibly omitted : 1.045 keV

Processing option : All elements analyzed (Normalised)

Number of iterations = 7

Standard :

C CaCO₃ 1-Jun-1999 12:00 AM

N Not defined 1-Jun-1999 12:00 AM

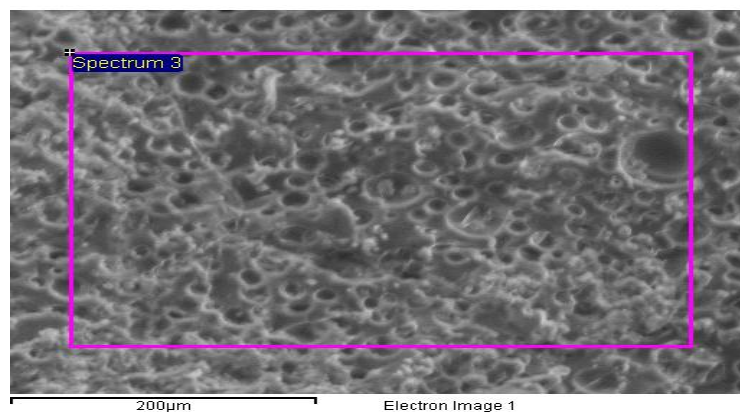
O SiO₂ 1-Jun-1999 12:00 AM

Si SiO₂ 1-Jun-1999 12:00 AM

S FeS₂ 1-Jun-1999 12:00 AM

Cl KCl 1-Jun-1999 12:00 AM

Pb PbF₂ 1-Jun-1999 12:00 AM



Element	Weight%	Atomic%
CK	40.98	53.01
NK	16.82	18.66
OK	14.71	14.29
SiK	10.82	5.99
SK	16.59	8.04
ClK	0.02	0.01
PbL	0.06	0.00
Totals	100.00	

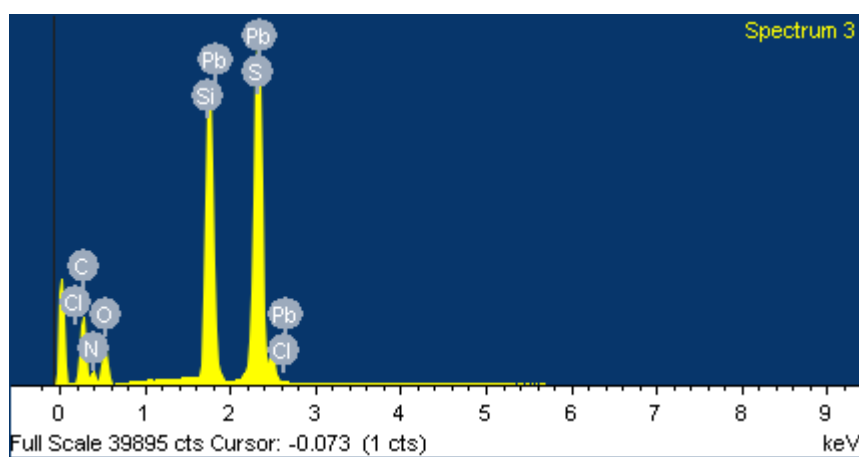


Tabela 41- Percentuais em massa e atômico do Zn(II) adsorvido na superfície do POSS-ATT.

Project 1

Spectrum processing :

No peaks omitted

Processing option : All elements analyzed (Normalised)

Number of iterations = 7

Standard :

C CaCO₃ 1-Jun-1999 12:00 AM

N Not defined 1-Jun-1999 12:00 AM

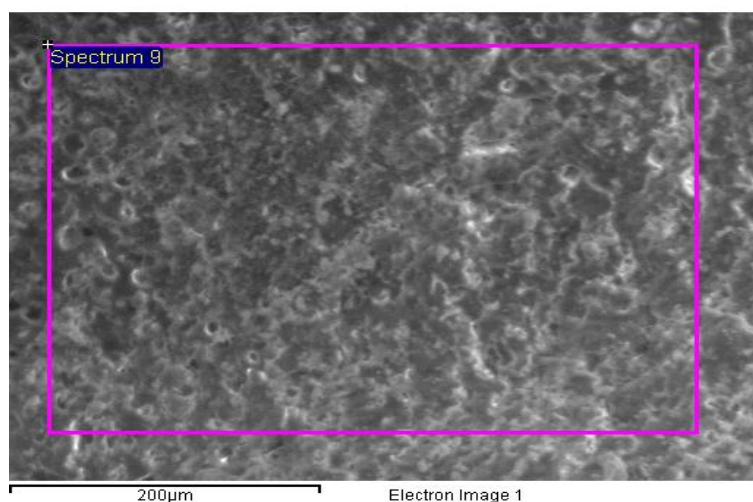
O SiO₂ 1-Jun-1999 12:00 AM

Si SiO₂ 1-Jun-1999 12:00 AM

S FeS₂ 1-Jun-1999 12:00 AM

Cl KCl 1-Jun-1999 12:00 AM

Zn Zn 1-Jun-1999 12:00 AM



Element	Weight%	Atomic%
CK	39.75	54.68
NK	11.54	13.61
OK	13.59	14.04
SiK	11.20	6.59
SK	17.90	9.22
ClK	1.54	0.72
ZnK	4.48	1.13
Totals	100.00	

