UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ILHA SOLTEIRA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA E QUÍMICA

SÉRGIO DANIEL PERUJO

ADSORÇÃO DE ÍONS METÁLICOS EM MEIO AQUOSO, ETANÓLICO E CETÔNICO UTILIZANDO SILSESQUIOXANOS ORGANOFUNCIONALIZADOS

Ilha Solteira
Junho de 2013

SÉRGIO DANIEL PERUJO

ADSORÇÃO DE ÍONS METÁLICOS EM MEIO AQUOSO, ETANÓLICO E CETÔNICO UTILIZANDO SILSESQUIOXANOS ORGANOFUNCIONALIZADOS

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia do Campus de Ilha Solteira – UNESP como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Ciências dos Materiais.
Área de conhecimento: Química dos Materiais

Prof. Dr. NEWTON LUIZ DIAS FILHO

Orientador

Ilha Solteira

Junho de 2013

FICHA CATALOGRÁFICA

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

Perujo, Sérgio Daniel.
P471a Adsorção de íons metálicos em meio aquoso, etanólico e cetônico utilizando silsesquioxanos organofuncionalizados / Sérgio Daniel Perujo. -- Ilha Solteira: [s.n.], 2013.
338 p. : il.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Química dos Materiais, 2013

Orientador: Newton Luiz Dias Filho
Inclui bibliografia

1. Silsesquioxano. 2. Nanocompósitos. 3. Sorção de íons metálicos. 4. Adsorção. 5. Coordenação.

unesp UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

CAMPUS DE ILHA SOLTEIRA

FACULDADE DE ENGENHARIA DE ILHA SOLTEIRA

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO: Adsorção de íons metálicos em meio aquoso, etanólico e cetônico utilizando silsesquioxanos organofuncionalizados

AUTOR: SÉRGIO DANIEL PERUJO

ORIENTADOR: Prof. Dr. NEWTON LUIZ DIAS FILHO

Aprovado 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. DEVANEY RIBEIRO DO CARMO
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira

Prof. Dr. EZEQUIEL COSTA SIQUEIRA
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira

Prof. Dr. CESAR RICARDO TEIXEIRA TARLEY
Departamento de Química / Universidade Estadual de Londrina

Profa. Dra. LUCIANA CAMARGO DE OLIVEIRA
Departamento de Física, Química e Matemática / Universidade Federal de São Carlos

Data da realização: 24 de junho de 2013.

DEDICO

Aos meus filhos **Renato Augusto Doimo Perujo** e **Júlio Henrique Doimo Perujo**.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Prof. Dr. Newton Luiz Dias Filho, pela oportunidade, orientação, respeito, sugestões, determinação, dedicação, apoio e amizade com que sempre pude contar.

Aos amigos do laboratório de nanocompósitos, Niléia, Andréia, Edemir, Eduardo, Isaac e Fernando pela amizade e por sempre me ajudarem.

Aos professores Drs. Devaney Ribeiro do Carmo, Ezequiel Costa Siqueira, César Ricardo Teixeira Tarley e Luciana Camargo de Oliveira por suas importantes contribuições e avaliação de minha defesa de tese de doutorado.

A todos os professores pelo conhecimento, atenção e amizade.

A Cnpq pelo apoio financeiro.

RESUMO

Neste trabalho, primeiramente foi sintetizado o octa (3-cloropropil) silsesquioxano (OCS), por meio da condensação hidrolítica do 3-Cloropropil trietoxisilano. Na sequência, foram preparados dois adsorventes a partir da organofuncionalização do OCS com os ligantes 2-mercaptopirimidina (2-MCP) e o 2-amino-1,3,4-tiadiazol (ATD), resultando os materiais: octa (2-mercaptopirimidinapropil) silsesquioxano (2-MCP-SSQ) e o octa (2-amino-1,3,4-tiadiazolpropil) silsesquioxano (ATD-SSQ). Em seguida estes materiais foram caracterizados por meio das técnicas de FTIR, NMR ^{13}C, NMR ^{29}Si, SEM, análise elementar e análise termogravimétrica. A análise elementar do nitrogênio indicou um teor de funcionalização de 4,4 e 3,6 mmol g^{-1} para o 2-MCP-SSQ e o ATD-SSQ, respectivamente. Estes nanoadsorventes foram aplicados na adsorção dos íons metálicos CuX_2, CoX_2 e NiX_2 (X= Cl^-, Br^- e ClO_4^-) em soluções aquosas, etanólicas e cetônicas, pelo método de "Batch" (batelada). O tempo de equilíbrio de adsorção para os dois adsorventes estudados foi de aproximadamente 40 minutos para os íons metálicos em todos os solventes estudados. Foi observado que as capacidades máximas de adsorção ($N_f^{máx}$) nos solventes estudados obedeceram a ordem cetônico > etanólico >> aquoso. Nos meios etanólico e cetônico a adsorção obedece a seguinte ordem: $Cu^{2+} > Co^{2+} > Ni^{2+}$ e em meio aquoso: $Ni^{2+} > Co^{2+} > Cu^{2+}$. As isotermas de adsorção foram ajustadas aos modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin e Dubinin-Radushkevich (D-R). Foram aplicados os modelos cinéticos de adsorção de pseudo-primeira-ordem, pseudo-segunda-ordem e Elovich, e os modelos de difusão de Boyd & Reichenberg e de difusão intrapartícula. Os modelos de Langmuir, pseudo-segunda-ordem e de Boyd & Reichenberg foram os mais apropriados para descrever os dados de adsorção, cinética e difusão, respectivamente. Os parâmetros termodinâmicos ΔG, ΔH e ΔS foram avaliados para os dois adsorventes. As capacidades de adsorção (N_f) aumentaram com o aumento da temperatura, indicando processos endotérmicos. Os valores de ΔG indicam que o processo de adsorção é não espontâneo ($\Delta G > 0$) para a maioria dos processos de adsorção estudados.

Palavras chave: Silsesquioxano. Nanocompósitos. Sorção de íons metálicos. Adsorção. Coordenação.

ABSTRACT

In this work, first the octa (3-chloropropyl) silsesquioxane (OCS) was synthesized by hydrolytic condensation of the 3-chloropropyl triethoxysilane. In the following, two adsorventes were prepared from the OCS organofunctionalization with the ligands 2-mercaptopyrimidine (2-MCP) and 2-amino-1,3,4-thiadiazole (ATD), resulting the materials octa (2-mercaptopyrimidinepropyl) silsesquioxane (2-MCP-SSQ) and octa (2-amino-1,3,4-tiadiazolpropyl) silsesquioxane (ATD-SSQ). Then the material was characterized by the techniques of FTIR, ^{13}C-NMR, ^{29}Si-NMR, SEM, elemental analysis and thermogravimetric analysis. The nitrogen elemental analysis indicated a degree of functionalization of 4.4 and 3.6 mmol g^{-1} for the 2-MCP-SSQ and ATD-SSQ, respectively. These nanoadsorventes were applied to the adsorption of metal ions CuX_2, CoX_2 and NiX_2 (X = Cl^-, Br^- and ClO_4^-) in aqueous, ethanolic and ketone solutions by the batch method. The time of adsorption equilibrium for the two adsorbents studied was approximately 40 minutes for all solvents and metal ions. It was observed that the maximum adsorption capacity ($N_f^{máx}$) in the solvents studied obeyed the order ketone > ethanolic > > aqueous. In ethanol and ketone media the adsorption obeys the following order: $Cu^{2+} > Co^{2+} > Ni^{2+}$ and aqueous: $Ni^{2+} > Co^{2+} > Cu^{2+}$. The adsorption isotherms were fitted to Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin-Radushkevich (D-R). It were applied the kinetic models of adsorption pseudo-first-order, pseudo-second-order and Elovich and diffusion models of Boyd & Reichenberg and intraparticle diffusion. The Langmuir, pseudo-second-order and Boyd & Reichenberg models were the most appropriate to describe the data of adsorption, kinetics and diffusion, respectively. The thermodynamic parameters ΔG, ΔH and ΔS were evaluated for the two adsorbents. The adsorption capacities (N_f) increased with increasing temperature, indicating endothermic processes. The values of ΔG indicates that the adsorption process is no spontaneous ($\Delta G > 0$) for most of the adsorption study.

Keywords: Silsesquioxane. Nanocomposites. Sorption of metal ions. Adsorption. Coordenation.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

1/*n*	Coeficiente angular da equação de Freundlich
^{13}C	Carbono 13
^{29}Si	Silício 29
2 MCP	2- mercaptopirimidina
2-MCP-SSQ	Octa (3-2-mercaptopirimidinapropil) silsesquioxano
ATD	2- amino- 1,3,4- triadiazol
ATD - SSQ	Octa (3-2-amino-1,3,4-tiadiazolpropil) silsesquioxano
CDP	Pulso composto desacoplado
Cubo	Núcleo do silsesquioxano
DMF	N, N - Dimetilformamida
D-R	Dubinin–Radushkevich
DSS	2,2 – dimetil – 2 – silapentano – 5 – sulfonato de sódio
EDTA	Ácido Etilenodiaminatetraacético
ENO	Efeito nuclear de overhauser
FTIR	Espectroscopia de absorção na região do espectro infravermelho
Hz	Hertz
SEM	Microscopia eletrônica de varredura
MHz	Freqüência em Megahertz
NMR	Ressonância Magnética Nuclear
OCS	Octa (cloropropil) silsesquioxano
P.A.	Para análise
P. E.	Ponto de ebulição
POSS	Oligômeros poliédricos de silsesquioxanos
ppm	Parte por milhão
SSQ	Silsesquioxano
TGA	Análise Termogravimétrica
TMS	Tetrametil-silano

LISTA DE SÍMBOLOS

a	Constante de dessorção
α	Taxa inicial de adsorção
ϕ	Fração dos sítios de adsorção na superfície do adsorvente (N_f / N_0)
α_τ	Parâmetro de ajuste linear
θ	Índice de cobertura ($N_f / N_f^{máx}$) do processo de adsorção
$\sum$	Potencial de polanyi
ν	Deformações axiais
δ e ω	Deformações angulares
ν	Frequência da radiação eletromagnética
λ	Comprimento de onda
γ	Razão giromagnética
ω_0	Velocidade angular de precessão
μ	Momento magnético nuclear
μm	Micrômetro
ΔG	Variação da energia livre de Gibbs
ΔH	Variação da entalpia
ΔH_{ad}	Calor de adsorção
ΔH^0_{ad}	Calor de adsorção no início do processo
ΔS	Variação da entropia. e ΔG (variação da energia livre de Gibbs)
Å	Angstrom
B	Constante da equação de Temkin
B_1	Constante do modelo D-R
C	Interceptação da constante de adsorção
^oC	Temperatura em Celsius
cal	Caloria
cm	Centímetro
cm^{-1}	Número de onda
Co^{+2}	Cátion cobalto II
$CoCl_2.6H_2O$	Cloreto de cobalto hexahidratado
Cu^{+2}	Cátion cobre II
$CuBr_2$	Brometo de cobre

$CuCl_2$ (II)	Cloreto de cobre (II) dihidratado
Cu $(ClO_4)_2$ $6H_2O$	Perclorato de cobre (II) hexahidratado
E	Energia livre de adsorção do modelo D-R
g	Grama
h	Hora
h	Constante de Planck
H_0	Força do campo magnético em Gauss (unidade)
I	Número quântico de spin
$^2J_{SIH}$	Constante de acoplamento
K	Kelvin
k_1	Taxa constante para a adsorção pseudo-primeira ordem
k_2	Taxa constante para a adsorção pseudo-segunda ordem
KBr	Brometo de potássio
kcal	10^3 x caloria
Ke	Constante da equação de Van't Hoff
K_F	Constante de Freundlich
K_L	Constante de Langmuir
K_L^0	Constante de equilíbrio no início do processo de adsorção da equação de Temkin
k_p	Taxa constante da difusão intrapartícula
K_{solv}	Constante dielétrica do solvente
L	Litro
m	Metro
mg	Miligrama
ml	Mililitro
m/m	Massa sobre massa
mmol	Milimol ou $mol.1000^{-1}$
Na	Número de mol do íon metálico adicionado antes do equilíbrio
Nc	Concentração do soluto na solução ao se estabelecer o equilíbrio de adsorção, ou seja, ao final do processo de adsorção efetuado pelo material organofuncionalizado (mmol L^{-1})
N_f	Número de mol de soluto adsorvido por unidade de massa do adsorvente (mmol g^{-1})

$N_f^{máx}$	Quantidade máxima de mol de íons metálicos adsorvidos observado ou a capacidade específica de adsorção observada, ou seja, extraída do experimento
$N_f^{máx}{}_{cal}$	Quantidade máxima de mol de íons metálicos adsorvidos calculado ou a capacidade específica de adsorção calculada, ou seja, extraída das equações de Langmuir e/ou de D-R
N_f^{S}	Capacidade de adsorção, número de sítios de adsorção por grama de adsorvente
nm	Nanômetro ($1{,}0.10^{-9}$ m)
N_0	Capacidade máxima de adsorção
Ns	Número de mol do íon metálico em solução não adsorvido após o equilíbrio
N_t	Quantidade adsorvida no tempo *t*
R	Constante universal dos gases perfeitos 8,314 $J.mol^{-1}\ K^{-1}$
$\mathbf{R^2}$	Coeficiente de Determinação
R_L	Fator de separação
s	Segundo
T	Temperatura absoluta em kelvin (K)
T_1	Tempo de relaxação
W	Massa do silsesquioxano

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 23

2 OBJETIVOS 27

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 28

3.1 ADSORÇÃO 28

3.2 NATUREZA DA ADSORÇÃO 28

3.3 ASPECTOS TERMODINÂMICOS DO PROCESSO DE ADSORÇÃO 30

3.4 AS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO 33

3.5 MODELOS DE ISOTERMAS DE ADSORÇÃO 36

3.5.1 Modelo de Langmuir para isotermas de adsorção 37

3.5.2 Modelo de Freundlich para isotermas de adsorção 39

3.5.3 Modelo de Temkin para isotermas de adsorção 40

3.5.4 Modelo de Dubinin–Radushkevich (D-R) para isotermas de adsorção 42

3.6 CINÉTICA DE ADSORÇÃO 43

3.6.1 Modelos de cinética de adsorção 44

3.6.1.1 Modelo cinético de adsorção pseudo-primeira ordem *44*

3.6.1.2 Modelo cinético de adsorção pseudo-segunda ordem *46*

3.6.1.3 Modelo cinético de adsorção Elovich *47*

3.6.1.4 Modelos cinéticos de Difusão Intrapartícula e a expressão cinética de Boyd/ Reichenberg *48*

3.7 METAIS POTENCIALMENTE TÓXICOS 51

3.7.1 Cobre 52

3.7.2 Cobalto 53

3.7.3 Níquel 54

3.8 ADSORÇÃO DE ÍONS DE METAL EM SOLUÇÃO 55

3.9 ESTABILIDADE DOS COMPLEXOS FORMADOS - EQUILÍBRIO DO PROCESSO DE ADSORÇÃO 57

3.10 ADSORÇÃO EM SOLUÇÃO E INTERFASE SÓLIDO – LÍQUIDO 58

3.11 SILSESQUIOXANOS 60

3.12 GRUPOS FUNCIONAIS LIGADOS A SÍLICAS E/OU SILSESQUIOXANOS PARA ADSORÇÃO DE ÍONS METÁLICOS E A RELAÇÃO ÁCIDO/BASE DE LEWIS 62
3.13 CARACTERIZAÇÃO DE COMPOSTOS QUÍMICOS ATRAVÉS DA ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO – FTIR 67
3.14 CARACTERIZAÇÃO DE COMPOSTOS QUÍMICOS ATRAVÉS DA ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR – NMR 69
3.14.1 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear – NMR do Carbono 13 (^{13}C) 74
3.14.2 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear – NMR do Silício 29 (^{29}Si) 75
3.15 ANÁLISE ELEMENTAR 76
3.16 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA –TGA 77

4 MATERIAIS E MÉTODOS 78
4.1 SOLVENTES E REAGENTES EMPREGADOS 78
4.1.1 Produtos utilizados nas sínteses 78
4.1.2 Solventes utilizados na lavagem e purificação dos materiais sintetizados 78
4.1.3 Produtos utilizados nas determinações dos cátions em solução 78
4.2 SÍNTESES DOS MATERIAIS ADSORVENTES 79
4.2.1 Síntese da nanoplataforma octa (3-Cloropropil) silsesquioxano (OCS) 79
4.2.2 Funcionalização do octa (3-cloropropil) silsesquioxano com os complexantes .. 79
4.2.2.1 Funcionalização do OCS com o 2-MCP (2-mercaptopirimidina) 80
4.2.2.2 Funcionalização do OCS com o ATD (2-amino-1,3,4-tiadiazol) 80
4.3 TÉCNICAS UTILIZADAS NAS CARACTERIZAÇÕES DOS MATERIAIS SINTETIZADOS 81
4.3.1 Técnica de Espectroscopia no Infravermelho – FTIR 81
4.3.2 Estudos de Ressonância Magnética Nuclear – NMR 81
4.3.3 Microscopia eletrônica de varredura 81
4.3.4 Análise elementar de nitrogênio 81
4.3.5 Análises Termogravimétricas (TGA) 82
4.4 ANÁLISES DOS SILSESQUIOXANOS ORGANOFUNCIONALIZADOS SINTETIZADOS COMO ADSORVENTES DE ÍONS METÁLICOS 82
4.4.1 Metodologia para a realização dos testes de adsorção dos íons metálicos sobre a superfície dos materiais organofuncionalizados 82

4.4.2 Metodologia para a realização dos testes de cinética e de difusão de adsorção dos íons metálicos sobre a superfície dos materiais organofuncionalizados.....84
4.4.3 Metodologia para a realização dos testes termodinâmicos de adsorção dos íons metálicos sobre a superfície dos materiais organofuncionalizados.....84
4.5 PREPARO DAS SOLUÇÕES UTILIZADAS NOS PROCESSOS DE ADSORÇÃO.....85
4.5.1 Preparo da solução de ácido etilenodiaminatetraacético (EDTA) 0,01 mol.L^{-1}..85
4.5.2 Preparo do Indicador de Murexida.....85
4.5.3 Preparo de Indicador Alaranjado de Xilenol.....85

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....85
5.1 SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E RENDIMENTO DO OCTA (3-CLOROPROPIL) SILSESQUIOXANO (OCS).....85
5.1.1 Síntese do octa (3-cloropropil) silsesquioxano (OCS).....85
5.1.2 Espectros de FTIR do octa (3-cloropropil) silsesquioxano (OCS).....86
5.1.3 NMR do octa (3-cloropropil) silsesquioxano.....88
5.2 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO OCTA (3-2-MERCAPTOPIRIMIDINAPROPIL) SILSESQUIOXANO (2-MCP-SSQ 90
5.2.1 Espectro FTIR do 2-MCP.....90
5.2.2 Síntese do octa (3-2-mercaptopirimidinapropil) silsesquioxano (2-MCP-SSQ).92
5.2.3 Caracterização do octa (3-2-mercaptopirimidinapropil) silsesquioxano (2-MCP-SSQ) através do espectro infravermelho (FTIR).....93
5.2.4 Caracterização do octa (3-2-mercaptopirimidinapropil) silsesquioxano (2-MCP-SSQ) através do espectro de ressonância magnética nuclear (NMR).....95
5.2.5 Microscopia eletrônica de varredura do OCS e do 2-MCP-SSQ.....96
5.2.6 Espectros de infravermelho do octa (3-2-mercaptopirimidinapropil) silsesquioxano (2-MCP-SSQ) com os cátions Cu^{+2} e Co^{+2} adsorvidos.....98
5.2.7 Análise Elementar de nitrogênio do 2-MCP-SSQ.....99
5.2.8 Análise Termogravimétrica do 2-MCP-SSQ.....100
5.3 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO OCTA (3-2-AMINO-1,3,4-TIADIAZOLPROPIL) SILSESQUIOXANO (ATD-SSQ) 101
5.3.1 Espectros de FTIR 2-amino-1,3,4-tiadiazol (ATD).....101
5.3.2 Síntese do octa (3-2-amino-1,3,4-tiadiazolpropil) silsesquioxano (ATD-SSQ).102

5.3.3 Caracterização do octa (3-2-amino-1,3,4-tiadiazolpropil) silsesquioxano (ATD-SSQ) através do espectro infravermelho (FTIR) 104
5.3.4 Caracterização do octa (3-2-amino-1,3,4-tiadiazolpropil) silsesquioxano (ATD-SSQ) através do espectro de ressonância magnética (NMR) 106
5.3.5 Microscopia eletrônica de varredura do OCS e do ATD-SSQ 108
5.3.6 Espectros de FTIR do octa (3-2-amino-1,3,4-tiadiazolpropil) silsesquioxano (ATD-SSQ) com os cátions Cu^{+2} e Co^{+2} adsorvidos 110
5.3.7 Análise Elementar de nitrogênio do ATD-SSQ 111
5.3.8 Análise Termogravimétrica do ATD-SSQ 112
5.4 CINÉTICA DA ADSORÇÃO DE ÍONS METÁLICOS SOBRE A SUPERFÍCIE DOS MATERIAIS ORGANOFUNCIONALIZADOS DE SILSESQUIOXANOS 113
5.5 ADSORÇÃO DE ÍONS METÁLICOS SOBRE A SUPERFÍCIE DOS MATERIAIS ORGANOFUNCIONALIZADOS DE SILSESQUIOXANOS 125
5.6 TERMODINÂMICA DA ADSORÇÃO DE ÍONS METÁLICOS SOBRE A SUPERFÍCIE DOS MATERIAIS ORGANOFUNCIONALIZADOS DE SILSESQUIOXANOS 177

6 CONCLUSÕES 187

REFERÊNCIAS 189

APÊNDICE A - GRÁFICOS DAS LINEARIZAÇÕES DOS MODELOS DE CINÉTICA, DIFUSÃO, ISOTERMAS E TERMODINÂMICA DE ADSORÇÃO 199

1 INTRODUÇÃO

A poluição das águas residuais indústriais, devido à presença tóxica de íons de metal derivados de metais potencialmente tóxicos (como o cobre, chumbo, cádmio, cromo, mercúrio, zinco, etc.) é uma ameaça ambiental comum, já que os íons dissolvidos chegam ao topo da cadeia alimentar tornando-se um rísco à saúde humana. Íons metálicos podem se originar de várias fontes industriais, como as de galvanização, refinamento de metal, têxteis, estocagem de baterias, cerâmicas, indústria do vidro, indústrias de tintas, corantes, curtumes e tratamento de superfícies. Muitas tecnologias foram desenvolvidas para remover cátions de águas contaminadas, tais como precipitação química, troca iônica, separação por membrana e adsorção (ROUT; MOHAPATRA; ANAND, 2012; VIJAYARGHAVAN *et al*., 2005).

Os metais de maior interesse com relação ao meio ambiente atualmente são: arsênico, cádmio, cromo, cobalto, cobre, chumbo, manganês, mercúrio, níquel e zinco. Alguns métodos na prática da remoção destes e de outros metais são: precipitação química, troca iônica, extração por solvente, osmose reversa, adsorção, etc. O processo de adsorção tem se tornado um dos preferidos para a remoção de contaminantes tóxicos da água. Ainda é muito eficiente, econômico, versátil e simples. Tem vantagens adicionais de aplicabilidade em muito baixas concentrações, adequação para o uso em batelada ou em processo contínuo, fácil operação, pouca geração de resíduo e baixo custo financeiro (BHATTACHARYYA; SEN GUPTA, 2008).

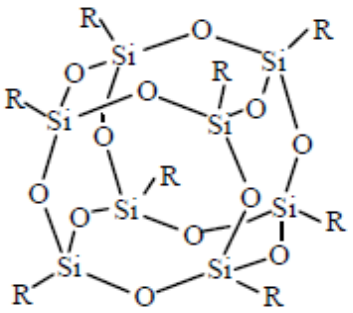
A adsorção é um processo alternativo para a redução de íons metálicos em soluções aquosas devido à sua alta eficiência, fácil manuseio e disponibilidade de diferentes adsorventes (ROUT; MOHAPATRA; ANAND, 2012).

A adsorção é um processo bem estabelecido para a remoção de metais potencialmente tóxicos, presentes inclusive em nível de traços. Assim, vários estudos demonstraram a utilização de grupos imobilizados sobre suportes porosos para adsorção de cátions ou ânions de soluções aquosas e não aquosas, e também como fases reversas em cromatografia líquida de alta resolução. Portanto, o processo de funcionalização gera superfícies contendo grupos funcionais específicos, que permitem inúmeras aplicações em grande variedade de atividades tecnológicas, sendo extensivamente utilizado por muitos pesquisadores (QU *et al.*, 2012; XIE; ZHANG; CHEN, 2010) em diferentes campos de trabalho. Este processo envolve uma reação química entre o suporte e um agente modificador adequado, conferindo à superfície propriedades específicas e permitindo várias aplicações. Diversos materiais podem ser empregados como suporte, os de natureza inorgânica, tais como, argilas, aluminas e zeólitas,

e, também, os de natureza orgânica, como celulose, poliestireno e poliamidas. O adsorvente inorgânico mais utilizado como suporte é a sílica gel, devido, principalmente, ao seu comportamento químico, determinado pela reatividade dos grupos silanóis presentes na superfície. Os grupos silanóis possibilitam a introdução de grupos organofuncionais ligados covalentemente à superfície da sílica e um dos métodos mais comuns utilizados para ancorar grupos funcionais sobre sílica gel envolve sililação da matriz por 3-cloropropil-trialcoxisilano. Subsequentes reações podem então ser usadas para expandir a cadeia covalente com objetivo de ligar um grupo desejado tal como um agente quelante. Outros materiais têm elevada densidade superficial de grupos OH, tal como as sílicas mesoporosas (MCM-41), e também outros como celulose, bagaço de cana, entre outros, como vemos nos trabalhos de Karnitz (2007), Schneider (2008) e Sousa *et al.* (2007). Por outro lado, os silsesquioxanos e seus derivados, os oligômeros poliédricos de silsesquioxanos (POSS) nanoestruturados, com dimensões de 1 a 3 nm de diâmetro (incluindo o núcleo mais os substituintes nos vértices), podem ser considerados as menores partículas de sílica (DIAS FILHO, 2006; DIAS FILHO; CARMO, 2006).

Oligômeros poliédricos de silsesquioxanos (POSS) são materiais híbridos orgânico - inorgânicos, de fórmula empírica $(RSiO_{3/2})_n$, ou RnTn, onde R é um substituinte orgânico e n = 6, 8, 10, 12, 14, 16 e 18. Sua arquitetura híbrida (orgânica - inorgânica) contém um núcleo com esqueleto constituído de átomos de silício e oxigênio $(SiO_{1,5})_X$, sendo que o Si fica ligado externamente a estruturas polares ou grupos funcionais. Os cubos (POSS com 8 átomos de Si) de silsesquioxano possuem estrutura cúbica octaédrica com oito grupos orgânicos nos vértices (n = 8), sendo um ou mais grupos reativos ou polimerizáveis, apresentam uma estrutura em escala nanométrica definida, com diagonal do cubo de 0,53 nm, com área superficial elevada, porosidade controlada e várias funcionalidades. Os grupos funcionais (R) são igualmente reativos e estão ligados covalentemente aos vértices do cubo (BANEY *et al*., 1995; LI *et al.*, 2001; NI; ZHENG; NIE, 2004; PROVATAS *et al*., 1998; SCOTT, 1946). A Figura 1 mostra uma estrutura geral de um POSS com n = 8.

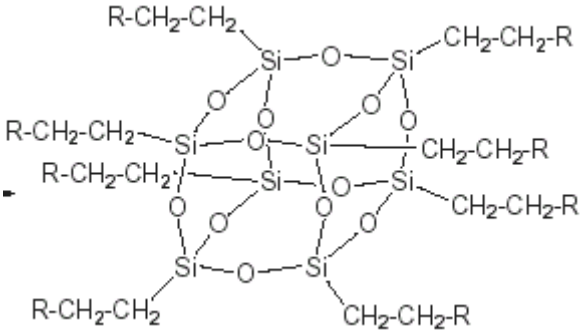
Figura 1 – Estrutura geral do oligômero poliédrico de silsesquioxano (POSS)



Fonte: Lickiss e Rataboul (2008)

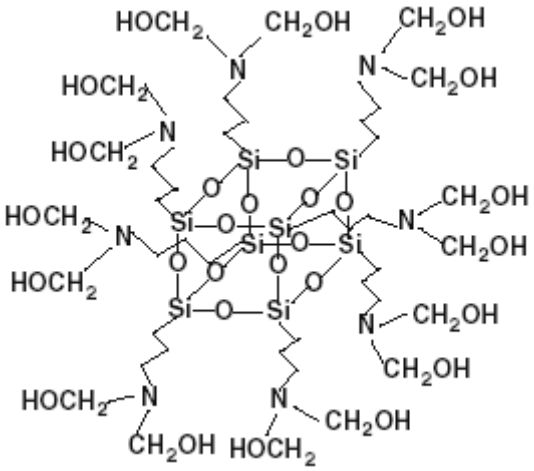
O POSS precursor, octa-(3-cloropropil) silsesquioxano, cuja síntese é conduzida pelo método de condensação hidrolítica (sol-gel) (CHANGYOU; CHUNYE, 2000), pode dar origem a outros POSS através da reação de funcionalização como, por exemplo, com as moléculas: 2-mercaptopirimidina, e/ou 2-amino-1,3,4-tiadiazol. Estes processos de modificação produzem novos oligômeros poliédricos de silsesquioxanos reativos (Figuras 2 e 3). Estes POSS são potencialmente úteis como adsorventes com aplicação em sorção de íons de metais potencialmente tóxicos.

Figura 2 – Exemplo de POSS reativo



Fonte: Lickiss e Rataboul (2008)

Figura 3 – Estrutura química de um POSS altamente reativo



Fonte: Xie, Zhang e Chen (2010)

A justificativa da utilização de POSS como adsorvente é que pode ser possível atingir um grau de funcionalização de aproximadamente 8 mmol de grupos funcionalizados por grama de material. Em um dendrímero com braços duplos, como aquele mostrado na Figura 3, o grau de funcionalização pode atingir o dobro, ou seja, aproximadamente 16 mmol de grupos funcionalizados por grama de material. Num dendrímero com braços triplos atingiria o triplo e assim por diante. Estes valores são altos quando se sabe que na sílica gel o grau de funcionalização médio é de aproximadamente 0,50 mmol de moléculas por grama de sílica gel (BRITTO, 2005; DIAS FILHO, 1998; MARANGONI, 2005).

2 OBJETIVOS

- Sintetizar os adsorventes octa (3-2-mercaptopirimidinapropil) silsesquioxano (2-MCP-SSQ) e o octa (3-2-amino-1,3,4-tiadiazolpropil) silsesquioxano (ATD-SSQ). Estes materiais adsorventes são híbridos, orgânico-inorgânicos, sintetizados a partir de nanopartículas obtidas do octa (3-cloropropil) silsesquioxano com os materiais, 2-amino-1,3,4-tiadiazol (ATD) e o 2-mercaptopirimidina (2-MCP);

- Estabelecer as condições reacionais mais adequadas;

- Realizar a caracterização dos materiais adsorventes através da análise do espectro de infravermelho, espectro de ressonância magnética nuclear, análise termogravimétrica, análise elementar e microscopia eletrônica de varredura;

- Quantificar a adsorção (através das isotermas de adsorção) dos cátions metálicos Cu^{+2}, Co^{+2} e Ni^{+2} com os contra-íons Cl^{-}, Br^{-} e (ClO_4^{-}) pelo processo "batch" (batelada) em meio aquoso, etanólico e cetônico;

- Realizar experimentos de cinética afím de determinar qual é o tempo de equilíbrio de adsorção;

- Ajustar os dados obtidos aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e de Elovich, para definir qual deles é o que melhor se ajusta a cada experimento de cinética;

- Ajustar os dados obtidos da cinética aos modelos de Difusão intrapartícula e de Boyd/ Reichenberg, para definir qual deles é o que melhor se ajusta a cada experimento, no tocante ao tipo de difusão que ocorre no processo de adsorção, obtendo-se assim os parâmetros que tais modelos fornecem;

- Ajustar os dados obtidos dos experimentos de adsorção aos modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin e de Dubinin-Radushkevich (D-R) para determinar o que melhor se ajusta aos dados experimentais de adsorção, obtendo-se assim os parâmetros que tais modelos fornecem;

- Realizar experimentos de adsorção que forneçam os dados termodinâmicos e com eles determinar se o processo é exotérmico ou endotérmico, se é espontâneo ou não-espontâneo e se é químico ou físico.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 ADSORÇÃO

Adsorção é o termo utilizado para descrever o fenômeno no qual moléculas que estão presentes em um fluido, líquido ou gasoso, concentram-se espontaneamente sobre uma superfície sólida. É um processo de transferência de um ou mais constituintes de uma fase fluida (adsortivo) para a superfície de uma fase sólida (adsorvente). Forças atrativas não compensadas na superfície do adsorvente atraem as moléculas que estão na fase fluída para a zona interfacial ocorrendo assim o fenômeno da adsorção (RUTHVEN, 1984).

Adsorção significa aderir à superfície. É diferente de absorção, que significa passar para o interior, como quando uma esponja absorve água. Adsorção refere-se à adesão das moléculas à superfície, enquanto absorção se refere à passagem de moléculas para o interior de outra substância (BROWN; LEMAY; BURSTEN, 2005).

Conforme Dabrowski (2001) os primeiros experimentos de adsorção foram realizados em 1773 e em 1777 relacionados à adsorção de gases em carvão e argila. A primeira aplicação moderna da adsorção que se tem notícia foi o emprego do carvão vegetal para remover corantes de soluções de ácido tartárico, os quais eram provenientes de impurezas orgânicas. Estudos sistemáticos do processo de adsorção começaram em 1814. A aplicação prática da adsorção é baseada principalmente na seletividade em adsorver um componente individual de uma mistura.

3.2 NATUREZA DA ADSORÇÃO

Classificam-se os fenômenos adsortivos quanto às forças responsáveis, em dois tipos: adsorção química e adsorção física. As forças envolvidas na adsorção física incluem as forças de Van der Waals (repulsão e dispersão) e interações eletrostáticas compreendendo as interações de polarização, dipolo e quadrupolo. As forças de repulsão e dispersão (Van der Waals) estão sempre presentes enquanto as interações eletrostáticas são significativas apenas no caso de adsorventes tais como as zeólitas que possuem uma estrutura iônica (RUTHVEN, 1984).

A adsorção física, que constitui o princípio da maioria dos processos de purificação e separação, é um fenômeno reversível onde se observa normalmente a deposição de mais de uma camada de adsorbato sobre a superfície adsorvente. As forças atuantes na adsorção física

são idênticas às forças de coesão e/ou às forças de Van der Walls, que operam em estados líquido, sólido e gasoso. As energias liberadas são relativamente baixas atingindo-se rapidamente o equilíbrio. A adsorção química, ou quimissorção é assim denominada porque neste processo ocorre efetiva troca de elétrons entre o sólido e a molécula adsorvida, ocasionando as seguintes características: formação de uma única camada sobre a superfície sólida, irreversibilidade e liberação de uma quantidade de energia considerável da ordem de uma reação química. Apesar das diferenças entre os dois tipos de adsorção, o que é meramente conceitual, há muitos casos intermediários, onde nem sempre é possível a caracterização de um tipo só de adsorção (RUTHVEN, 1984).

Na tabela 1 estão reunidas as principais diferenças entre a adsorção química e a adsorção física.

Na adsorção química ocorre a formação de ligações químicas, onde a substância adsorvida reage com a superfície do adsorvente através das valências livres das moléculas em questão (MACCABE; SMITH; HARRIOT, 1993).

A adsorção química ocorre porque os átomos ou íons na superfície de um sólido são extremamente reativos. Diferentemente de suas contrapartes no interior de uma substância, eles têm necessidades de valência não preenchidas. As capacidades de ligações não utilizadas dos átomos ou dos íons podem ser usadas nas ligações moleculares da superfície da fase gasosa ou da solução na superfície do sólido. Os locais onde as moléculas que estão reagindo podem vir a ser adsorvidas são chamados sítios ativos (BROWN; LEMAY; BURSTEN, 2005).

Tabela 1 - Principais diferenças entre adsorção física e adsorção química.

Adsorção Física	**Adsorção Química**
•Causada por forças de Van der Waals.	•Causada por forças eletrostáticas e/ou ligações covalentes.
•Não há transferência de elétrons.	•Há transferência de elétrons.
•Calor de adsorção = 2 – 6 kcal mol^{-1}.	•Calor de adsorção = 10 – 200 kcal mol^{-1}.
•Fenômeno geral para qualquer espécie.	•Fenômeno específico e seletivo.
•A camada adsorvida pode ser removida por aplicação de vácuo à temperatura de adsorção.	•A camada adsorvida só é removida por aplicação de vácuo e aquecimento à temperatura acima da de adsorção.
•Formação de multicamadas abaixo da temperatura crítica.	•Somente há formação de monocamadas.
•Acontece somente abaixo da temperatura crítica.	•Acontece também a altas temperaturas.
•Lenta ou rápida.	•Instantânea.
•Adsorvente quase não é afetado.	•Adsorvente altamente modificado na superfície.

Fonte: Teixeira, Coutinho e Gomes (2001)

3.3 ASPECTOS TERMODINÂMICOS DO PROCESSO DE ADSORÇÃO

Qu *et al*. (2012) descreve que através da equação de Van't Hoff são fornecidos os parâmetros termodinâmicos ΔH (variação da entalpia), ΔS (variação da entropia) e ΔG (variação da energia livre de Gibbs) que indicam se o processo é espontâneo ou não espontâneo, exotérmico ou endotérmico. Se $\Delta G < 0$: indica que o processo de adsorção é espontâneo e se $\Delta H < 0$: indica que o processo de adsorção é exotérmico. Então:

Equação de Van't Hoff:

$$\ln Ke = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (1)$$

onde T é a temperatura absoluta em kelvin (K) e R é a constante universal dos gases (8,314 J mol^{-1} K^{-1}). A constante Ke é calculada da seguinte Equação:

$$Ke = \frac{N_f}{Nc} \quad (2)$$

onde N_f e Nc são as concentrações do adsorvível sobre o adsorvente e em solução respectivamente. N_f é dado em mol g^{-1}, mmol g^{-1} ou mg g^{-1} e Nc é dado em mol L^{-1}, mmol L^{-1} ou mg L^{-1}. A constante Ke é dado em L g^{-1}. A variação da energia livre de Gibbs (ΔG) é calculada pelas equações:

$$\Delta G = -RT \ln Ke \quad (3)$$

Ou

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (4)$$

com base na Equação (2) é possível calcular os parâmetros ΔH e ΔS através do coeficiente angular e do coeficiente linear obtidos pela equação da reta construída com ln Ke versus $1/T$. A equação (1) é a da reta obtida e tem a seguinte estrutura: $y = ax + b$. A constante a é o coeficiente angular e corresponde ao termo: $-\Delta H/R$ da Equação (1). A constante b é o coeficiente linear e corresponde ao termo $\Delta S/R$ da Equação (1). Assim ΔH e ΔS são determinados de acordo com as Equações (5) e (6).

$$\Delta H = - a.R \quad (5)$$

$$\Delta S = b.R \quad (6)$$

Dessa forma, com os valores de ΔH e ΔS, é possível determinar o valor de ΔG através da Equação (4).

Ainda, conforme Liu (2006) com o valor de ΔG obtido através da constante de Langmuir (K_L), na equação do mesmo (que está exposta no item 3.5.1), é possível determinar se a adsorção é de natureza química ou física:
equação de Langmuir:

$$\frac{N_C}{N_f} = \frac{1}{N_f^{máx}.K_L} + \frac{N_C}{N_f^{máx}} \quad (7)$$

e:

$$\Delta G = -RT \ln Ke \quad (3)$$

sendo:

N_f= concentração do adsorvível sobre o adsorvente no equilíbrio (mol g^{-1}, mmol g^{-1} ou mg g^{-1}).

$N_f^{máx}$ = concentração máxima do adsorvível sobre o adsorvente no equilíbrio (mol g^{-1}, mmol g^{-1} ou mg g^{-1}).

Nc = concentração do adsorvível em solução (mol L^{-1}, mmol L^{-1} ou mg L^{-1}).

R = constante universal dos gases perfeitos (8,314 J.mol^{-1} K^{-1}).

T = temperatura absoluta em kelvin (K).

K_L = constante de Langmuir (convertido em mol de Ni^{2+}), igual a Ke da Equação de Van't Hoff (página anterior).

Valores de ΔG mais negativos que -20 kJ mol^{-1} indicam adsorção química. Já valores menos negativos que –20 kJ mol^{-1} indicam que o processo de adsorção corresponde à adsorção física. As reações são espontâneas quando seu valor de ΔG é negativo (LIU, 2006).

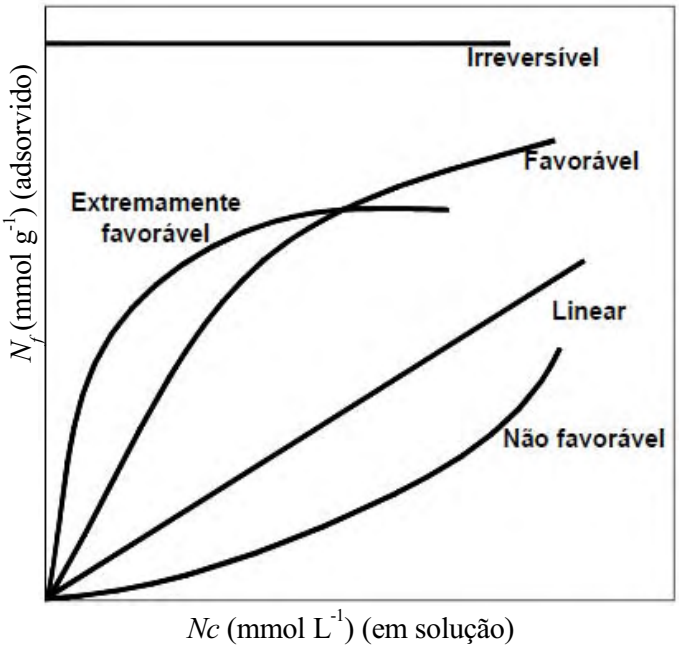
Monier *et al*. (2010) analisaram que a adsorção de alguns íons metálicos sobre o material CSIS (chitosan-isatin Schiff's base resin) diminui com o aumento da temperatura. Isto pode ser devido ao fato de que a interação entre os íons metálicos e os grupos ativos foi baixa em altas temperaturas. As mudanças nas entalpias calculadas foram de -42,969; -7,114 e de -3,016 kJ mol^{-1} para os íons Cu^{2+}, Co^{2+} e Ni^{2+}, respectivamente, indicando que o processo de adsorção foi de natureza exotérmica. O processo de adsorção é comumente acompanhado por uma diminuição da entropia (ΔS é negativo), portanto um aumento de temperatura leva a

uma diminuição na negatividade do valor de ΔG e, então, a interação entre as cadeias cruzadas do CSIS e os íons metálicos é reduzida.

3.4 AS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

A adsorção pode ser avaliada quantitativamente através das isotermas de adsorção. O procedimento experimental é bastante simples: basta colocar em contato a solução contendo o componente a ser adsorvido com diferentes massas de adsorvente até atingir o equilíbrio (quando os valores de N_f e N_C estabilizam). Após a filtração (o adsorvente é sólido e fica retido no filtro com o que foi adsorvido). Através de determinação analítica, pode-se obter a concentração de equilíbrio em solução (N_C em mg L^{-1}, mol L^{-1} ou mmol L^{-1}) e a quantidade de material adsorvido (N_f em mg g^{-1}, mol g^{-1} ou mmol g^{-1}). Os gráficos assim obtidos são denominados isotermas e podem apresentar-se de várias formas, fornecendo informações importantes sobre o mecanismo de adsorção. Elas mostram a relação de equilíbrio entre a concentração na fase fluida e a concentração nas partículas adsorventes em uma determinada temperatura. Algumas formas mais comuns estão apresentadas na Figura 4. A isoterma linear passa pela origem e a quantidade adsorvida é proporcional à concentração do fluido. Isotermas convexas são favoráveis, pois grandes quantidades adsorvidas podem ser obtidas com baixas concentrações de soluto. O pH, a temperatura e principalmente o tipo de adsorvente, são parâmetros que influenciam na forma das isotermas, que podem ser representadas por equações simples que relacionam diretamente o volume adsorvido em função da pressão e/ou concentração do adsorvato e as mais utilizadas no estudo da adsorção são as seguintes: Langmuir, Freundlich, Henry, Temkin, Giles/Brunauer, Emmett e Teller (BET) (BARROS *et al.*, 2001).

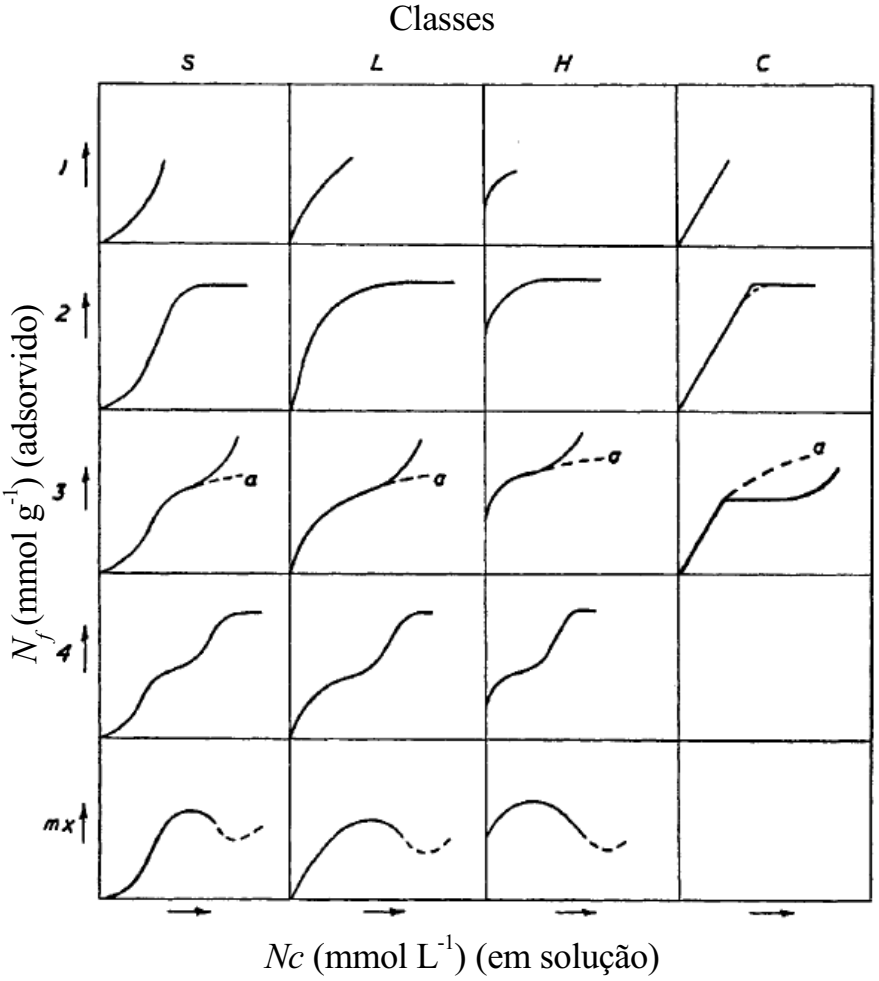
Figura 4 – Formas comuns de uma isoterma de adsorção



Fonte: Maccabe, Smith e Harriot (1993)

Isotermas de adsorção de solutos orgânicos estão divididas em quatro grupos principais (Figura 5) conforme a inclinação da porção inicial da curva e depois em subgrupos (GILES *et al*., 1960).

Figura 5 – Sistema de classificação das isotermas de adsorção



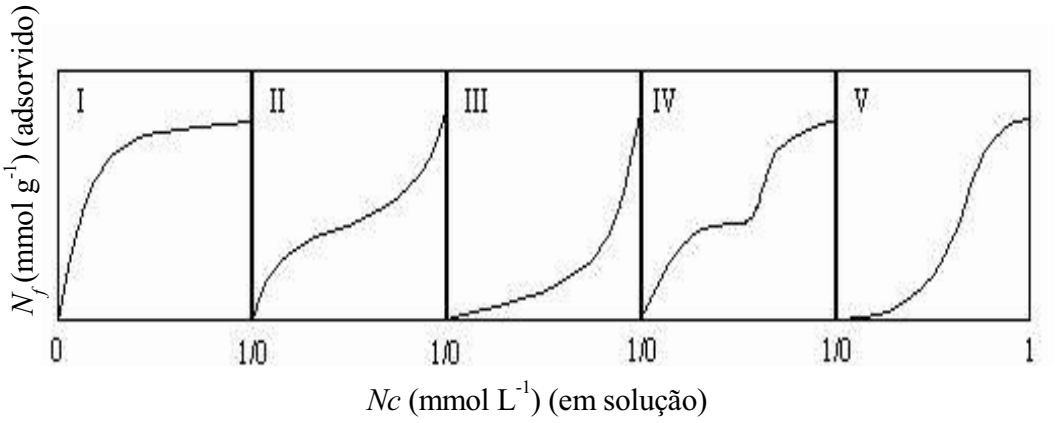
Fonte: Giles *et al.* (1960)

As classes principais são: (i) Curvas *S*, indicativa de orientação vertical das moléculas adsorvidas na superfície. (ii) Curvas *L*, normal ou isoterma de Langmuir, geralmente indicativa de moléculas adsorvidas no plano da superfície, ou, algumas vezes íons adsorvidos orientados verticalmente particularmente com forte atração intermolecular. (iii) Curvas *H* ("alta afinidade") começando com um valor positivo no eixo da "concentração no sólido", dada frequentemente por solutos como micelas iônicas adsorvidas, e por íons com alta afinidade trocando com íons de baixa afinidade. (iv) Curvas C ("partição constante"), curvas lineares, dadas por solutos que penetram no sólido mais rapidamente do que o solvente. As curvas do tipo *L* são as mais bem conhecidas. De fato as curvas *L2* ocorrem provavelmente na maioria dos casos de adsorção em soluções diluídas e poucos casos dos outros tipos parecem ter sido registrados (GILES *et al*., 1960).

Brunauer *et al*. (1940), dividiram as isotermas de adsorção física em cinco classes (Figura 6). As isotermas para os adsorventes com microporos, nos quais o tamanho do poro

não é muito maior que o diâmetro da molécula do adsortivo (o que é adsorvido) é normalmente do tipo I. Isto é devido ao fato de que nestes adsorventes existe um definido limite de saturação que corresponde ao completo preenchimento de seus microporos. Ocasionalmente se os efeitos da atração intermolecular são muito intensos uma isoterma do tipo V é observada. Uma isoterma do tipo IV sugere a formação de duas camadas superficiais com uma das camadas sobre a superfície plana ou sobre a parede do poro, cuja abertura é muito maior que o diâmetro da molécula do adsortivo. As isotermas dos tipos II e III geralmente são observadas somente nos adsorventes que possuem uma grande variação no tamanho de seus poros. Em tais sistemas há uma progressão contínua com respeito ao aumento no carregamento da adsorção da monocamada para a multicamada ocorrendo o preenchimento dos poros (RUTHVEN, 1984).

Figura 6 – Classificação de Brunauer das Isotermas



Fonte: Ruthven (1984)

3.5 MODELOS DE ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

As isotermas de adsorção podem ser descritas por equações matemáticas chamadas de modelos de isotermas de equilíbrio de adsorção. Existem vários modelos de adsorção, sendo o de Langmuir e o de Freundlich os mais utilizados em processos de adsorção (FAUST; ALY, 1987).

Têm sido propostos vários modelos para avaliar as isotermas de adsorção de solutos em uma fase líquida sobre uma superfície sólida. Entretanto, devido à sua simplicidade e bom ajuste aos dados experimentais, os modelos de Langmuir e Freundlich são os mais utilizados (ROCHA *et al*., 2012).

3.5.1 Modelo de Langmuir para isotermas de adsorção

Um dos modelos teóricos mais simples de adsorção é o de Langmuir, que foi proposto para descrever a adsorção de gases em sólidos. É um modelo originado de considerações teóricas onde o sistema é tido como ideal. Supõe que as moléculas são adsorvidas e aderem à superfície do adsorvente em sítios bem definidos e localizados. A superfície do sólido é coberta por um grande número de sítios, sendo que cada sítio pode ser ocupado por uma única molécula adsorvida com uma energia que é a mesma em todos os sítios da superfície. Os sítios são todos equivalentes e considera-se que as moléculas adsorvidas não interagem umas com as outras, ou seja, apresenta interação desprezível entre as moléculas adsorvidas e estas moléculas também não saltam de um sítio para outro. Além disso, o processo de adsorção completa-se quando todos os sítios forem ocupados, correspondendo a uma monocamada de adsorvato (CAMBUIM, 2009).

Freitas (2007) fez a seguinte explanação sobre a equação de Langmuir que está representada na Equação (8) e apresenta uma relação entre a massa adsorvida de adsortivo por grama de adsorvente (eixo das ordenadas) e a concentração em massa por litro no equilíbrio (eixo das abscissas).

$$N_f = \frac{N_f^{máx}.K_L.N_C}{1 + K_L.N_C} \tag{8}$$

Os parâmetros da equação são N_f: quantidade do adsortivo adsorvido por grama do adsorvente (mg g^{-1}, mol g^{-1} ou mmol g^{-1}); $N_f^{máx}$: quantidade máxima do adsortivo adsorvida por grama do adsorvente (mg g^{-1}, mol g^{-1} ou mmol g^{-1}); K_L: constante de Langmuir relativa ao equilíbrio de adsorção (g L^{-1}) e N_C: concentração de equilíbrio (mg L^{-1}, mol L^{-1} ou mmol L^{-1}). Essa equação foi comparada com um modelo matemático dado pela Equação (9).

$$Y = \frac{a.b.X}{1 + b.X} \tag{9}$$

A Equação (9) pode ser escrita também:

$$\frac{X}{Y} = \frac{1}{a.b} + \frac{X}{a} \tag{10}$$

a partir dessa comparação e fazendo o ajuste à curva é possível determinar os parâmetros: $N_f^{máx}$ representado na Equação (9) por "a" e K_L por "b". Pode-se aplicar aos dados experimentais esse modelo apresentado ou também a forma linearizada, representada na Equação (11).

$$\frac{1}{N_f} = \frac{1}{N_f^{máx}.K_L.N_C} + \frac{1}{N_f^{máx}} \tag{11}$$

Também podemos ter a Equação (11) na forma parecida com a Equação (10). Essa é a forma na qual ela é mais utilizada para a construção de gráficos de isoterma linearizada do modelo Langmuir de adsorção:

$$\frac{N_C}{N_f} = \frac{1}{N_f^{máx}.K_L} + \frac{N_C}{N_f^{máx}} \tag{12}$$

assim, o coeficiente linear é o termo:

$$\frac{1}{N_f^{máx}.K_L}$$

e, o coeficiente angular é o termo:

$$\frac{1}{N_f^{máx}}$$

De acordo com Qu *et al*. (2012), para a isoterma de adsorção de Langmuir, um método tem sido adaptado para calcular a dimensão do fator de separação (R_L), o qual determina a favorabilidade e a forma da isoterma do processo de adsorção através da aplicação da Equação (13):

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \tag{13}$$

onde K_L é a constante de Langmuir e C_0 é a concentração inicial mais alta (antes de iniciar o processo de adsorção). Os valores de R_L indicam o tipo da isoterma e também se a isoterma é desfavorável ($R_L > 1$), linear ($R_L = 1$), favorável ($0 < R_L < 1$) ou irreverssível ($R_L = 0$).

Monier *et al*. (2010) analisaram a adsorção de alguns íons metálicos sobre o material CSIS (chitosan-isatin Schiff's base resin), e o modelo que melhor se ajustou ao processo de adsorção foi o de Langmuir ($R^2 > 0{,}998$), o que sugeriu uma adsorção em monocamada.

3.5.2 Modelo de Freundlich para isotermas de adsorção

Conforme Freitas (2007), o modelo de Freundlich para isotermas de adsorção representa uma relação quantitativa, em que a adsorção do soluto aumenta indefinidamente com o aumento de concentração do adsortivo, sendo representada conforme a Equação (14).

$$N_f = K_F . N_C^{1/n} \tag{14}$$

Os parâmetros da equação são: N_f que é quantidade do adsortivo adsorvido por grama do adsorvente (mg g^{-1}, mol g^{-1} ou mmol g^{-1}); N_C a concentração do adsortivo em equilíbrio com o adsorvente (mg L^{-1}, mol L^{-1} ou mmol L^{-1}); $1/n$ que indica a heterogeneidade energética dos sítios de adsorção e K_F a constante de Freundlich, parâmetro empírico. Os valores de K_F e $1/n$ são úteis para comparar diversos sistemas que envolvem processo de adsorção, desde que estudados nas mesmas condições experimentais. Linearizando a Equação (14), obtém-se uma equação da reta, Equação (15). Ao construir o gráfico de ln (N_f) na ordenada e ln (N_C) na abscissa, obtém-se uma reta cujo coeficiente linear é o parâmetro ln (K_F) e o coeficiente angular é $1/n$ da Equação (15).

$$\ln(N_f) = \ln(K_F) + \frac{1}{n}.\ln(N_C) \tag{15}$$

A isoterma de Freundlich corresponde à adsorção de sistemas não uniformes, onde o calor de adsorção diminui com o aumento da cobertura do adsorvente. A falta de uniformidade pode estar presente nos diferentes sítios de adsorção ou também pode ser causada pelas forças repulsivas entre átomos ou moléculas adsorvidas (ALLEONI *et al*., 1998; ANTÔNIO *et al*., 2004 apud FREITAS, 2007).

O parâmetro *n* da equação de Freundlich está diretamente relacionado com a distribuição dos sítios energéticos de adsorção. Assim, Sposito (1980) afirma que se *n* = 1, todos os sítios de adsorção se equivalem e neste caso os dados podem ser ajustados ao modelo teórico de Langmuir.

A isoterma de Freundlich baseia-se na adsorção sobre uma superfície heterogênea e assume a existência de uma estrutura em multicamadas, prevendo uma distribuição exponencial de vários sítios de adsorção com energias diferentes. K_F e *n* são constantes experimentais, sendo que K_F indica a capacidade da adsorção do adsorvente e *n* indica o efeito da concentração na capacidade da adsorção e representa a intensidade da adsorção. O expoente *n* também fornece uma indicação se a isoterma é favorável ou desfavorável, sendo valores de *n* no intervalo de 1 a 10 (mesmo que 1/*n* no intervalo de 1 a 0,1) representativos de condições de adsorção favoráveis (ROCHA *et al*., 2012).

3.5.3 Modelo de Temkin para isotermas de adsorção

O modelo de Temkin considera os efeitos das interações indiretas adsorbato – adsorbato no processo de adsorção. Temkim observou experimentalmente que os calores das reações de adsorção geralmente diminuem com o aumento da adsorção sobre a superfície do sólido. Deste modo, Temkin derivou um modelo assumindo que o calor de adsorção de todas as moléculas na camada diminui linearmente com a cobertura da superfície do adsorvente (MASEL, 1996).

Então:

$$\Delta H_{ad} = \Delta H_{ad}^{0}.(1 - \alpha_{\tau}.\theta) \tag{16}$$

onde ΔH_{ad} é o calor de adsorção, ΔH_{ad}^{0} o calor de adsorção no início do processo, α_τ é o parâmetro de ajuste linear e θ o índice de cobertura ($N_f / N_f^{máx}$). Temkin assumiu também que a isoterma de Langmuir ainda pode ser aplicada para descrever os dados sobre a camada adsorvida, entretanto, a constante K_L que no modelo de Langmuir não sofre variações, varia com a cobertura da superfície pelo adsorbato, portanto:

Langmuir:
$$N_f = \frac{K_L \times N_f^{máx} \times Nc}{1 + K_L \times Nc} \tag{17}$$

conforme Temkin: $$K_L = K_L^0 \times e^{-[\frac{\Delta Had}{k.T}]} \quad (18)$$

substituindo a Equação (16) na Equação (18), temos:

$$K_L = K_L^0 . e^{-[\frac{\Delta H_{ad}^0 . (1-\alpha\tau.\theta)}{k.T}]} \quad (19)$$

onde $K_L{}^0$ é a constante de equilíbrio no início do processo.

Rearranjando a Equação (17) de Langmuir, temos:

$$K_L.Nc = \frac{N_f}{N_f^{máx} - N_f} = \frac{\theta}{1-\theta} \quad (20)$$

substituindo a Equação (19) na Equação (20), temos:

$$K_L^0 . e^{-[\frac{\Delta H_{ad}^0 . (1-\alpha\tau.\theta)}{k.T}]} .Nc = \frac{\theta}{1-\theta} \quad (21)$$

rearranjando a Equação (21), fica:

$$\ln(K_L^0 .Nc) = \frac{\Delta H_{ad}^0 .(1-\alpha\tau.\theta)}{k.T} + \ln(\frac{\theta}{1-\theta}) \quad (22)$$

Temkin desprezou o segundo termo da Equação (22), pois $\theta \approx 0{,}5$

assím:

$$\ln(K_L^0 .Nc) = \frac{\Delta H_{ad}^0 .(1-\alpha\tau.\theta)}{k.T} \quad (23)$$

$$k.T.\ln(K_L^0.Nc) = \Delta H_{ad}^0.(1-\alpha_\tau.\frac{N_f}{N_f^{máx}}) \quad (24)$$

$$N_f = \frac{-N_f^{máx}.k.T.\ln(K_L^0) - N_f^{máx}.k.T.\ln(Nc)}{\alpha_\tau.\Delta H_{ad}^0} \quad (25)$$

$$N_f = (\frac{-N_f^{máx}.k.T}{\alpha_\tau.\Delta H_{ad}^0}).\ln(K_L^0) + (\frac{-N_f^{máx}.k.T}{\alpha_\tau.\Delta H_{ad}^0}).\ln(Nc) \quad (26)$$

seja a constante B: $$B = (\frac{-N_f^{máx}.k.T}{\alpha_\tau.\Delta H_{ad}}) \quad (27)$$

resultando a Equação de Temkin: $$N_f = B.\ln(K_L^0) + B.\ln(Nc) \quad (28)$$

3.5.4 Modelo de Dubinin–Radushkevich (D-R) para isotermas de adsorção

O modelo de Dubinin-Radushkevich (D-R) é muito importante, já que permite avaliar se o processo de adsorção é físico ou químico através do tratamento dos dados experimentais (DUBININ; RADUSHKEVICH, 1947). A Equação do modelo D-R é a seguinte:

$$\ln(N_f) = \ln(N_f^{máx}) - B_1.\Sigma^2 \quad (29)$$

onde:

$$\Sigma = R.T.\ln(1+1/N_C) \quad (30)$$

R é a constante universal dos gases, R = 8,314 J mol^{-1} K^{-1}
T é a temperatura em kelvin

ainda temos a equação (31):

$$E = \frac{1}{\sqrt{2.B_1}} \quad (31)$$

Aqui, B_1 é a constante ($mol^2\ kJ^{-2}$) do modelo D-R, relacionada ao significado da energia livre de adsorção por mol de adsorbato e $\sum$ é o potencial de polanyi. *E* significa a energia livre de adsorção ($kJ\ mol^{-1}$). A magnitude de *E* determina o tipo do processo de adsorção. Valores de *E* entre 8 e 16 $kJ\ mol^{-1}$ indicam que a adsorção é química, enquanto valores de *E* abaixo de 8 $kJ\ mol^{-1}$ indicam que a adsorção é física (DANG *et al*., 2009; HELFFERICH, 1962).

3.6 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

Vários caminhos possíveis estão envolvidos na transferência do adsortivo até a camada de adsorção. O transporte até a superfície pode ser por convecção ou difusão molecular, fixação à superfície, difusão superficial, desidratação ou formação de ligações químicas com os constituintes da superfície (STUMM, 1992).

Os estudos cinéticos são importantes para determinar o tempo necessário para alcançar o equilíbrio. Nesta situação, a quantidade de adsortivo que está sendo adsorvido (formando o adsorvato) está em equilíbrio com a quantidade que está sendo dessorvido. Atualmente, existem diferentes modelos cinéticos disponibilizados na literatura e na maioria das vezes as cinéticas de adsorção são bem descritas pelos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem (BRUM, 2010).

Exemplificando, Monier *et al*. (2010) analisaram que a adsorção de alguns íons metálicos sobre o material CSIS (chitosan-isatin Schiff's base resin) obedeceu a seguinte ordem: $Cu^{2+} > Co^{2+} > Ni^{2+}$ em todos os intervalos de tempo. A curva cinética para os íons Cu^{2+} mostrou que a adsorção foi rápida inicialmente e alcançou o equilíbrio após aproximadamente 60 minutos. Para os íons Co^{2+} a adsorção alcançou o equilíbrio em 70 minutos e permaneceu constante até o fim do experimento. Para os íons Ni^{2+} a adsorção mostrou um perfil cinético mais lento que os outros, atingindo o equilíbrio em aproximadamente 80 minutos. Os dados de tempo foram tratados utilizando os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, a difusão filme externa, a difusão intrapartícula e a sequência da interação do processo de adsorção. Os passos determinantes da cinética da reação de adsorção podem ter sido controlados pela difusão intrapartícula ou pela sequência da interação da adsorção.

Predizer a taxa na qual um processo de adsorção ocorre em um dado sistema é provavelmente o fator mais importante para o projeto que envolva adsorção, no qual o tempo de permanência do adsortivo e as dimensões de um reator são dependentes da cinética do

sistema. De qualquer forma a cinética de adsorção mostra grande dependência das peculiaridades químicas e/ou físicas do material adsorvente, o qual também influencia o mecanismo de adsorção (IGWE; ONYEGBADO; ABIA, 2010).

3.6.1 Modelos de cinética de adsorção

Nas décadas passadas, vários modelos matemáticos tem sido propostos para descrever os dados de processos de adsorção, que geralmente são classificados como modelos de reação de adsorção e modelos de difusão. Ambos os modelos são aplicados para descrever a cinética dos processos de adsorção, porém eles são completamente diferentes em sua natureza. Os modelos de difusão de adsorção são sempre construídos com base em três passos consecutivos (LAZARIDIS; ASOUHIDOU, 2003): (1) difusão através do filme líquido ao redor das partículas adsorventes, isto é, difusão externa ou difusão filme; (2) difusão no líquido contido nos poros e/ou ao longo das paredes dos poros, que é então chamada de difusão interna ou difusão intrapartícula e (3) adsorção e dessorção entre o adsortivo e os sítios ativos, isto é, ação de massa. Por outro lado, os modelos de reação de adsorção originados da cinética de reações químicas são fundamentados inteiramente sem considerar estes passos mencionados acima (QIU *et al*., 2009).

Vários modelos cinéticos são utilizados para examinar o mecanismo controlador do processo de adsorção, tais como, reação química, controle da difusão e transferência de massa. Contudo, os modelos empregados com maior frequência são os de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem. O mecanismo do processo de adsorção definitivo pode não ser obtido pelos modelos cinéticos descritos acima e, portanto, o modelo da difusão intrapartícula de Weber e Morris (1962) e o modelo cinético de Boyd, podem ser empregados (ROCHA *et al*., 2012).

3.6.1.1 Modelo cinético de adsorção pseudo-primeira ordem

Lagergren (1898) apresentou uma equação de taxa de primeira ordem para descrever a cinética do processo de adsorção da fase líquido-sólido do ácido oxálico e do ácido malônico sobre carvão. Assim, se acredita que tal equação representa o mais antigo modelo relacionado à taxa de adsorção baseado na capacidade de adsorção (QIU *et al*., 2009).

Uma simulação cinética sobre processos de adsorção envolvendo metais potencialmente tóxicos é mais comumente realizada utilizando-se os modelos de primeira ordem, segunda

ordem e de difusão intrapartícula. Ho e McKay (1998a) descreveram a expressão que Lagergren apresentou em 1898, como pseudo-primeira ordem (SUTHERLAND; VENKOBACHAR, 2010).

Azizian (2004) reportou que, nos processos de adsorção, o modelo pseudo-primeira ordem é o que melhor se ajusta quando a concentração inicial do soluto (adsortivo) é alta e que os valores das constantes do modelo são combinações da taxa de adsorção, taxa de dessorção e também da concentração inicial do soluto.

O modelo pseudo-primeira ordem está representado na Equação (32) por Qu *et al*. (2012).

$$\ln(N_f - N_t) = \ln(N_f) - \frac{k_1}{2{,}303} t \tag{32}$$

O termo k_1 é uma taxa constante (min^{-1}) para a adsorção pseudo-primeira ordem, N_f (mg g^{-1}, mol g^{-1} ou mmol g^{-1}) é a quantidade adsorvida no equilíbrio e N_t (mg g^{-1}, mol g^{-1} ou mmol g^{-1}) a quantidade adsorvida no tempo *t*. A Equação (32) pode ser transformada na Equação (33) que pode ser utilizada para predizer o equilíbrio de adsorção. As constantes N_f e k_1 são obtidas através do gráfico de ln (N_f- N_t) versus *t* da Equação (32).

$$N_t = N_f(1 - e^{-k_1 t}) \tag{33}$$

Swayampakula *et al*. (2009) pesquisando um novo compósito biosorvente à base de quitosana, testaram a adsorção de soluções iônicas binárias de Cu^{+2} e Ni^{+2}, Cu^{+2} e Co^{+2}, Ni^{+2} e Co^{+2} e uma solução iônica terciária de Cu^{+2}, Co^{+2} e Ni^{+2} em diferentes concentrações (50 – 200 ppm) e em temperatura ambiente. O tempo de contato ótimo para todos os íons de metal em todas as soluções foi de 150 minutos. Os processos de adsorção das soluções iônicas binárias e da terciária se ajustaram melhor ao modelo pseudo-primeira ordem.

A equação de primeira ordem de Lagergren, também chamada de pseudo-primeira ordem, tem sido largamente utilizada para descrever a adsorção de poluentes de águas residuais, tais como, a adsorção do metileno azul em solução aquosa pela casca da vagem do feijão, e a remoção do verde malaquita de solução aquosa utilizando óleo do tronco fibroso da palma (QIU *et al*., 2009).

3.6.1.2 Modelo cinético de adsorção pseudo-segunda ordem

De acordo com Azizian (2004), o modelo pseudo-segunda ordem é o que melhor se ajusta aos processos de adsorção quando a concentração inicial do soluto (adsortivo) é baixa. Os valores das constantes do modelo são combinações da taxa de adsorção, taxa de dessorção e também da concentração inicial do soluto.

Qiu *et al*. (2009), em seu artigo sobre revisão de modelos cinéticos de adsorção, relata que Ho, em 1995, descreveu um processo cinético de adsorção de íons de metal bivalente sobre turfa (HO; MCKAY, 1998b). Ho concluiu que a ligação química entre o metal bivalente e os grupos funcionais polares sobre a turfa, tais como aldeídos, cetonas, ácidos e fenóis, é responsável pela capacidade de troca catiônica da turfa. Então a reação turfa-metal pôde ser apresentada como mostram as Equações (34) e (35), as quais podem ter sido predominantes na adsorção dos íons Cu^{+2} sobre a turfa (COLEMAN *et al*., 1956).

$$2P^{-} + Cu^{+2} \leftrightarrow CuP_2 \tag{34}$$

e

$$2HP + Cu^{+2} \leftrightarrow CuP_2 + 2H \tag{35}$$

onde P^{-} e HP são sítios ativos na superfície da turfa.

As principais suposições relativas às duas equações acima, foram de que a adsorção pôde ter sido de segunda ordem e a etapa de taxa limitante pôde ter sido uma adsorção química envolvendo forças de valência através da partilha ou troca de elétrons entre a turfa e os íons metálicos bivalentes. Em adição, a adsorção seguiu a equação do modelo de Langmuir (HO; MCKAY, 2000 apud QIU *et al*., 2009).

Ho e McKay (1998b) apresentaram a equação do modelo cinético: pseudo-segunda ordem, que foi baseada na reação de adsorção para remoção de metais potencialmente tóxicos. Este modelo foi aplicado com muito sucesso para biosorventes, como a fibra de coco, fungos, bactérias, fermento de pão e macro fungos (SUTHERLAND; VENKOBACHAR, 2010).

O modelo pseudo-segunda ordem está representado na Equação (36) e detalhada por Qu *et al*. (2012).

$$\frac{t}{N_t} = \frac{1}{k_2(N_f)^2} + \frac{1}{N_f}t \tag{36}$$

O termo k_2 é uma taxa constante (g mg^{-1} min^{-1}, g mol^{-1} min^{-1} ou g $mmol^{-1}$ min^{-1}) para a adsorção pseudo-segunda ordem, N_f (mg g^{-1}, mol g^{-1} ou mmol g^{-1}) é a quantidade adsorvida no equilíbrio e N_t (mg g^{-1}, mol g^{-1} ou mmol g^{-1}) a quantidade adsorvida no tempo t. As constantes N_f e k_2 são obtidas através do gráfico de t/N_t versus t da Equação (36).

O termo $k_2(N_f)^2$ da Equação (36), chamado de V_0, ou seja, $V_0 = k_2(N_f)^2$ significa a taxa de adsorção inicial (g mg^{-1} min^{-1}, g mol^{-1} min^{-1} ou g $mmol^{-1}$ min^{-1}). A equação da taxa de segunda ordem de Ho é chamada de pseudo-segunda ordem a fím de distinguir a equação cinética, baseada na capacidade de adsorção, da concentração da solução (HO, 2006 apud QIU *et al*., 2009).

3.6.1.3 Modelo cinético de adsorção Elovich

Uma equação cinética de quimissorção foi estabelecida por Zeldowitsch (1934) apud Qiu *et al*. (2009), que a utilizou para descrever a taxa de adsorção de monóxido de carbono sobre o dióxido de manganês. A quantidade adsorvida decresce exponencialmente com o aumento da quantidade do gás adsorvido (HO, 2006 apud QIU *et al*., 2009). Tal equação é então chamada de equação de Elovich (LOW, 1960 apud QIU *et al*., 2009), a qual é a Equação (37).

$$\frac{\mathrm{d}(N_f)}{\mathrm{d}t} = a\mathrm{e}^{-\alpha Nf} \tag{37}$$

Onde N_f representa a quantidade de gás adsorvido até o tempo t, a representa a constante de dessorção e α representa a taxa inicial de adsorção (HO; MCKAY, 1998a apud QIU *et al*., 2009). A Equação (37) pode ser rearranjada para a forma linear resultando a Equação (38):

$$N_f = \left(\frac{2{,}3}{\alpha}\right)\log(t + t_0) - \left(\frac{2{,}3}{\alpha}\right)\log t_0 \tag{38}$$

com

$$t_0 = \frac{1}{\alpha a} \tag{39}$$

A plotagem de N_f versus log (t + t_0) deverá resultar em uma linha reta e um valor apropriado de t_0. A equação de Elovich é aplicada para determinar a cinética da quimissorção de gases sobre sólidos heterogêneos (RUDZINSKI; PANCZYK, 2000 apud QIU *et al*., 2009).

Supondo que $a\alpha t >> 1$ (CHIEN; CLAYTON, 1980 apud QIU *et al*., 2009), a Equação (38) foi integrada utilizando-se condições limites de $N_f = 0$ em $t = 0$ e $N_f = N_f$ em $t = t$, o que resulta (HO, 2006 apud QIU *et al*., 2009):

$$N_f = \alpha \ln (a\alpha) + \alpha \ln t \tag{40}$$

A equação de Elovich tem sido largamente utilizada para descrever a adsorção de gás sobre sistemas sólidos (HEIMBERG *et al*., 2001 apud QIU *et al*., 2009; RUDZINSKI; PANCZYK, 2000). Recentemente também tem sido aplicada para descrever o processo de adsorção de poluentes de soluções aquosas, como a remoção de cádmio de efluentes utilizando osso de chifre (CHEUNG *et al*., 2001 apud QIU *et al*., 2009), e a adsorção de íons Cr^{+6} e Cu^{+2} por quitina, quitosana e Rhizopus arrhizus (SAĞ; AKTAY, 2002 apud QIU *et al*., 2009).

3.6.1.4 Modelos cinéticos de Difusão Intrapartícula e a expressão cinética de Boyd/ Reichenberg

O processo de adsorção sobre um adsorvente poroso será, geralmente, um processo de muitas etapas. Assim, as três etapas consecutivas da adsorção de um adsortivo sobre um adsorvente poroso são: (i) transferência de massa através da fronteira externa do filme da camada de líquido em torno da parte externa da partícula; (ii) adsorção no ponto (sítio) da superfície (interna ou externa). A energia de adsorção irá depender do processo adsortivo (físico ou químico) e este passo é muitas vezes assumido como sendo extremamente rápido; (iii) as moléculas do adsortivo direcionam-se até um sítio de adsorção por um processo de difusão no poro, através de um líquido que guia a molécula até o poro ou por um mecanismo de difusão por uma superfície sólida (difusão intrapartícula); (iv) adsorção por complexação, adsorção físico-química ou troca iônica. O modelo de difusão intrapartícula pode ser descrito como segue:

$$N_f = k_p t^{1/2} + C \tag{41}$$

onde k_p é a taxa constante da difusão intrapartícula (mg g^{-1} $min^{-0,5}$, mol g^{-1} $min^{-0,5}$ ou mmol g^{-1} $min^{-0,5}$) e C é a interceptação da constante de adsorção (DJERIBI; HAMDAOUI, 2008; HU *et al*., 2011).

Weber e Morris (1962) reportaram que a taxa da difusão intrapartícula varia proporcionalmente com a raiz quadrada do tempo, como está representado na Equação (41). Ainda, se a difusão intrapartícula for a etapa limitante do processo de adsorção, então o gráfico que relaciona o soluto adsorvido (N_f) versus a raiz quadrada do tempo de contato ($t^{1/2}$) deverá resultar em uma linha reta que passa pela origem. Se não passa pela origem, então a difusão no filme é a limitante do processo adsortivo. Também, a taxa constante para a difusão intrapartícula (k_p) é obtida através da inclinação da reta.

Quando a difusão intrapartícula é o fator determinante da velocidade do processo de adsorção, então a remoção do adsortivo varia com a raiz quadrada do tempo, como mostra a Equação (41), onde t é o tempo de agitação. A Equação (42) é a expressão cinética de Boyd, que prediz qual é a etapa limitante envolvida no processo de adsorção para diferentes sistemas adsorvato/adsorvente. A fração do adsortivo adsorvido em um tempo t (F) é obtida pela Equação (43), sendo, N_{f0} a quantidade do adsortivo adsorvido em um tempo infinito (mg g^{-1}), N_{ft} a quantidade de adsortivo adsorvido em um tempo t e Bt é uma função matemática de F. Desenvolvendo a Equação (42) e simplificando, resulta a Equação (44). Os valores de Bt para diferentes tempos de contato são calculados usando a Equação (44) e podem ser plotados em função do tempo. O gráfico Bt versus t é utilizado para identificar quem limita a adsorção. No caso, determina se é a difusão no filme ou a difusão no poro (difusão intrapartícula) quem limita a adsorção. Se os dados apresentarem linearidade e passarem através da origem, o processo de adsorção é controlado pela difusão intrapartícula. Se os dados têm comportamento linear e o ajuste dos pontos não passar pela origem, confirma que a difusão no filme governa o processo adsortivo (ROCHA *et al*., 2012).

$$F = 1 - \left(\frac{6}{\pi^2}\right) \exp^{-Bt} \tag{42}$$

$$F = \frac{N_{ft}}{N_{f0}} \tag{43}$$

$$Bt = -0.4977 - \ln (1 - F) \tag{44}$$

Em reatores batelada, com agitação, a remoção de substâncias dissolvidas por adsorção em sólidos é geralmente descrita por alguns mecanismos de transporte ou pela combinação destes. A transferência de massa da solução para a superfície externa das partículas é chamada de difusão filme (HORSTMANN; CHASE, 1989).

O processo de adsorção que ocorre em adsorventes de íons metálicos geralmente é considerado como um processo no qual toma parte dois mecanismos, ou seja, difusão filme e difusão no poro (difusão intrapartícula). Os resultados dos experimentos cinéticos são comumente analisados pela equação de Boyd e pela equação de Reichenberg com o objetivo de distinguir qual o tipo de difusão que está controlando a adsorção, ou seja, a difusão filme ou a difusão intrapartícula. Tais equações relevantes são dadas abaixo:

$$F = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n-1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left[\frac{- D_i t \pi^2 n^2}{r_0^2}\right] \tag{45}$$

ou

$$F = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n-1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left[- n^2 \, B\mathrm{t}\right] \tag{46}$$

B é a constante de tempo (min^{-1}):

$$B = \frac{\pi^2 D_i}{r_0^2} \tag{47}$$

onde n é um número inteiro que define a solução da série infinita; D_i é o coeficiente de difusão efetivo dos íons metálicos na fase adsorvente (cm^2 min^{-1}); r_0 é o raio da partícula adsorvente (cm), assumido ser esférica; F é o alcance fracionário do equilíbrio no tempo t, e é obtido pela expresão:

$$F = \frac{N_{ft}}{N_{f0}} \tag{48}$$

onde N_{ft} é a quantidade de adsorvato (adsortivo já adsorvido) até o tempo t (mg g^{-1}, mol g^{-1} ou mmol g^{-1}) e $N_{f\,0}$ é a quantidade de adsorvato no equilíbrio (mg g^{-1}, mol g^{-1} ou mmol g^{-1}). Ainda Bt é dado pela Equação (49). Assim os valores de Bt podem ser obtidos para cada valor

$$Bt = -0.4977 - \ln(1 - F) \tag{49}$$

de F e, então, plotados em função do tempo (t) para configurar o tão chamado gráfico de Boyd. Este é utilizado para determinar se um dado processo de adsorção teve sua cinética predominantemente controlada pela difusão filme ou pela difusão intrapartícula. Assim, se a reta do gráfico Bt versus t, com os valores de Bt obtidos através da Equação (49), passar pela origem, então a adsorção é controlada pelo mecanismo de difusão intrapartícula, caso contrário é controlada pela difusão filme (DJERIBI; HAMDAOUI, 2008; HU *et al*., 2011; TIAN *et al*., 2010).

Rocha *et al.* (2012) trabalhando com o mesocarpo de coco verde para remoção do corante cinza reativo BF-2R, através da adsorção, analisaram os dados cinéticos experimentais utilizando a expressão cinética de Boyd. Através do gráfico obtido verificaram que a reta obtida não passou pela origem, demonstrando que o processo de adsorção foi controlado por ambos os efeitos, de difusão intrapartícula e difusão externa, o que corroborou os resultados obtidos pelo modelo de difusão intrapartícula de Weber e Morris (1962). Além disso, através do referido modelo (a reta do gráfico N_f versus $t^{0,5}$ não passou pela origem) foi possível concluir que o difusão intrapartícula não é a etapa determinante da velocidade e no processo de transferência de massa outros mecanismos devem atuar simultaneamente no controle do processo de adsorção.

3.7 METAIS POTENCIALMENTE TÓXICOS

Metais são os componentes fundamentais dos minerais da crosta terrestre. Por isso, encontram-se entre os mais antigos agentes químicos tóxicos de origem natural conhecidos pelo homem. O homem começou seu processamento e extração há 5000 anos, mas somente no século XVIII, com o despontar do combustível fóssil, a manufaturação de metais começou a progredir. Metais, como quaisquer outros agentes químicos podem produzir patologias agudas, desenvolvidas rapidamente pelo contato com uma única dose alta, ou crônica por exposição a doses baixas a longo prazo (BENITE *et al*., 2007).

Os efeitos tóxicos causados por metais são geralmente resultados da ligação destes com bionucleófílos. Estes incluem aminoácidos, polipeptídios, proteínas e enzimas. Por exemplo, muitos metais potencialmente tóxicos se ligam a grupos tióis (−SH), os quais frequentemente constituem os sítios ativos de muitas enzimas, cruciais para fornecimento de energia ou transporte de oxigênio nas células (STARKEY, 1998 apud BENITE; MACHADO; BARREIRO, 2007). Evidências indicam que metais de transição atuam como catalisadores na deterioração oxidativa de macromoléculas biológicas e, portanto, a toxidez associada a estes metais deve-se, em parte, também aos danos oxidativos causados aos tecidos. As intoxicações subagudas e crônicas, predominantemente originadas no ambiente de trabalho, têm diminuído com o controle das empresas sobre os valores limites de agentes químicos que podem ser prejudiciais ao meio ambiente. As exposições a doses baixas em longo prazo, procedentes de fontes alimentares ou ambientais, podem produzir quadros típicos de intoxicação crônica. Outro possível efeito em longo prazo é a carcinogênese. A Agência Internacional de Pesquisa em Câncer (AIPC) incluiu no grupo I (agentes carcinógenos em humanos) o arsênio, o berílio, o cádmio, o cromo (VI) e o níquel (BARREIRO, 2007; STOHS; BAGCHI, 1995 apud BENITE; MACHADO).

3.7.1 Cobre

O cobre é um metal há muito tempo conhecido pelo homem. Objetos simples foram encontrados no norte do Iraque e são datados de 8500 anos antes de Cristo. É indiscutível que o metal contribuiu para o desenvolvimento das civilizações e das culturas dos povos antigos, provavelmente por ser facilmente encontrado e, portanto, acessível para a manufatura de ferramentas e utensílios em geral. Na pré-história, a liga constituída por cobre e estanho era muito empregada e marcou época como a Idade do Bronze. Os egípcios e os gregos fizeram uso do cobre em trabalhos de arte e em arquitetura. Todavia, foram os romanos que mais intensamente usaram o metal para confeccionar adornos pessoais, artigos domésticos e armas de guerra. Em história mais recente o metal teve uma participação importante no desenvolvimento de vários países, como por exemplo, dos E.U.A. A primeira moeda norte-americana emitida no governo de Benjamin Franklin era de cobre e grandes quantidades do metal foram utilizadas na edificação do símbolo dos E.U.A., a Estátua da Liberdade. Durante muitos anos a mineração deste elemento químico foi sinônimo de poder econômico e de poder político em um país andino, onde na década de 70 “os donos do cobre eram os donos do Chile” (SARGENTELLI; MAURO; MASSABNI, 1995).

O Cobre, símbolo Cu, é um metal maleável de coloração avermelhada, apresenta ponto de fusão alto, 1083°C, ponto de ebulição a 2570°C, número atômico 29, sua configuração eletrônica é $[Ar]4s^2 3d^9$, seu peso atômico é de 63,55 u.m.a. e têm a densidade relativa de 8,95 g cm^{-3} (MEDEIROS, 2004).

A contaminação ambiental devido ao cobre é causada pela mineração, circuitos impressos, metalurgia, produção de fibras, corrosão de encanamentos e indústrias de chapeamento de metais. Outras principais indústrias que descarregam o cobre em seus efluentes são as de papel, refinarias de petróleo e de conservação da madeira. As fontes agrícolas, como fertilizantes, fungicidas e resíduos de animais também produzem poluição na água devido ao cobre. O cobre pode ser encontrado como um contaminante em alimentos, principalmente em mariscos, fígado, cogumelos, castanhas e chocolate. Qualquer recipiente de embalagens que utilizam material com cobre pode contaminar produtos como alimentos, água e bebidas. O cobre tem sido noticiado como o causador de uma neurotoxidade comumente conhecida como “doênça de Wilson”, devido à deposição de cobre nos núcleos lenticulares do cérebro e falência dos rins. Em alguns casos, a exposição ao cobre tem resultado em icterícia e aumento do fígado. Suspeita-se que o cobre seja responsável por uma forma de febre colérica. Além disso, a inalação contínua de sprays contendo cobre, entre trabalhadores expostos, está ligada ao aumento de câncer de pulmão (MEENA *et al*., 2005).

As indústrias, incluindo mineração, galvanização e manufatura de dispositivos elétricos, são as principais fontes de descarte de metais tóxicos ao homem, animais e meio ambiente, tais como mercúrio, chumbo, cobre, níquel, cádmio e zinco. Dentre estes, o cobre merece especial destaque devido à grande utilização na indústria elétrica e na manufatura de fungicidas. Apesar do cobre ser um elemento essencial ao ser humano, cujo nível é controlado homeostaticamente, pode tornar-se nocivo pela ingestão em elevada dosagem. De acordo com a Agência Americana de Proteção ao Meio Ambiente (¨US Enviromental Protection Agency¨) a concentração máxima permitida de cobre na água potável é de 1,3 ppm (GUINESI; ESTEVES; CAVALHEIRO, 2007).

3.7.2 Cobalto

O cobalto é um elemento químico, além de ser essencial, presente na vitamina B12, tem sua utilização principal na indústria metalúrgica para produção de aços com características especiais de dureza e resistência. Na forma de óxidos é utilizado como catalisador na indústria química e de óleos. Na forma de sais, uma das utilizações é na indústria de cerâmica, como

pigmento. Os efeitos tóxicos observados nas exposições a diferentes compostos de cobalto são mais pronunciados nos pulmões, na forma de asma brônquica e fibrose. A relação dose-efeito e dose-resposta, bem como os valores de referência para a população sadia e não ocupacionalmente exposta, levou a ACGIH (American Conference of Governmental and Industrial Hygienists) dos Estados Unidos a propor desde 1995 a utilização de um BEI (Biological Exposure Indice) para este tipo de exposição. Apesar de o Brasil ainda não ter incluído o cobalto no Programa de Controle Médico de Saúde Ocupacional da Norma Regulamentadora-7, os estudos toxicológicos podem levar à utilização de um indicador biológico para exposições ao cobalto e seus compostos (ALVES; ROSA, 2003)

O Cobalto, símbolo Co, é um metal duro de coloração branco azulado brilhante, apresenta ponto de fusão alto, 1495°C, ponto de ebulição a 3100°C, número atômico 27, sua configuração eletrônica é $[Ar]4s^2 3d^7$, seu peso atômico é de 58,93 u.m.a. e têm a densidade relativa de 8,90 g cm^{-3} (MEDEIROS, 2004).

O estado de oxidação do Co (-1) apresenta complexos de forma tetraédrica, mas são poucos os complexos de cobalto com esse número de oxidação. Já nos complexos de cobalto com oxidação (+1), sua estrutura é bipirâmide trigonal ou tetraédrica. Quando o Co apresenta oxidação (+2) sua configuração fica $3d^7$, seus complexos podem ser octaédricos de spin alto, porém a forma tetraédrica é bastante comum e a coloração é mais intensa para esta estrutura. Por apresentarem uma baixa diferença de estabilidade pode haver a coexistência das duas formas em equilíbrio. A maioria dos complexos de Co^{+2} é de spin alto. Uma exceção é quando o Co^{+2} se liga com o CN^-, produzindo complexos de spin baixo. É pouco comum a formação de complexos de Co^{+2} de estrutura quadrado planar com ligantes bidentados e tetradentados. Praticamente todos os complexos com Co^{+3} possuem os seis ligantes dispostos em um arranjo octaédrico. O Co^{+3} fica com configuração $3d^6$ e a maioria dos ligantes provoca o emparelhamento dos elétrons (diamagnéticos), levando a ter uma energia de estabilização do campo cristalino muito grande. O cobalto pode ser encontrado em minerais como a Eritrita $Co_3(AsO_4)_2.8H_2O$, Cobalita CoAsS e Esmaltita $CoAs_2$, além de ser possível encontrá-lo associado ao ferro, níquel e chumbo (DANA, 1978 apud BACH, 2011; LEE, 2008).

3.7.3 Níquel

A abundância do níquel na crosta terrestre é aproximadamente 0,008%, apresenta uma cor branco-prateada e devido às suas características de ductibilidade, resistência mecânica e

maleabilidade, o níquel é amplamente usado na indústria siderúrgica como ligas (MAGALHÃES, 2011).

Conforme Lee (2008) e Medeiros (2004), o níquel de símbolo Ni, e de massa correspondente a 58,69 u.m.a. apresenta a configuração eletrônica de [Ar] $4s^2 3d^8$ e densidade relativa igual a 8,908 g cm^{-3}.

A eletrometalização é um processo importante envolvido no acabamento superficial e na deposição de metal para uma vida mais longa dos artigos e para decoração. Embora vários metais possam ser utilizados na eletrometalização, o níquel, o cobre, o zinco e o cromo são os mais comumente utilizados, sendo que a escolha depende dos requerimentos específicos de cada artigo. Durante a lavagem dos tanques de eletrometalização, consideráveis quantidades de íons metálicos acabam se juntando ao efluente. Ni^{+2} está presente nos efluentes das refinarias de prata, eletrometalização, fundição básica de zinco e estocagem das indústrias de baterias. Altas concentrações de níquel causam câncer de pulmão, nariz e ossos. Dermatite é o efeito mais frequente da exposição ao níquel, tal como o níquel das moedas e jóias. Envenenamento agudo com Ni^{+2} causa dor de cabeça (enxaqueca), vertigem, náusea e vômito, dor no tórax, compressão toráxica, tosse seca e fôlego curto, respiração rápida, cianose e fraqueza extrema (MEENA *et al*., 2005).

O níquel pode ser encontrado em diversos estados de oxidação, que vão desde o (-1) até o (+4). O estado de oxidação (+2) é muito importante, mas na formação de complexos não é o mais simples, pois estes complexos podem ter a forma octaédrica e quadrado planar, porém também são conhecidos alguns com a estrutura tetraédrica, bipirâmidal trigonal e pirâmidal de base quadrada. Complexos de níquel formados com a amônia $[Ni(NH_3)_6]^{+2}$ e $[Ni(H_2O)_4(NH_3)_2]^{+2}$, e com a etilenodiamina $[Ni(etilenodiamina)_3]^{+2}$, são todos octaédricos, geralmente de coloração azul e são paramagnéticos, já que é um íon de configuração $3d^8$, e apresenta dois elétrons desemparelhados. Os complexos de estados de oxidação (+3) têm a forma octaédrica, mas são poucos conhecidos (LEE, 2008).

3.8 ADSORÇÃO DE ÍONS DE METAL EM SOLUÇÃO

O impacto ambiental causado pela liberação de metais no meio ambiente, prejudiciais à saúde das pessoas, animais e plantas, tem feito com que pesquisas sejam direcionadas a prevenção deste tipo de problema que ocorre principalmente nas regiões mais povoadas do mundo (JESUS, 2004).

A adsorção de íons metálicos em solução é a fixação dos íons metálicos (adsortivo) ao adsorvente, no caso uma matriz sólida. O processo da adsorção pode ser utilizado na separação (remoção) ou na pré-concentração destes íons metálicos (MARMIER, 2002).

Klug *et al*. (1997) funcionalizaram quitosana com dihidro-xibenzaldeído com o objetivo de estudar a adsorção de Cu^{+2}, Cd^{+2}, Ni^{+2} e Zn^{+2} em soluções aquosas. Empregaram um programa computacional de regressão não linear "Enzefitte" para ajustar os dados experimentais de adsorção a vários modelos de isotermas.

Com o objetivo de remover íons metálicos presentes no etanol, vários adsorventes com grupo funcional heterocíclico foram preparados e utilizados na remoção de Cu^{2+}, Ni^{2+}, Fe^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+} e Mn^{2+} em etanol (DIAS FILHO *et al*., 1995; DIAS FILHO; MARANGONI; COSTA, 2007; GUSHIKEM; MOREIRA, 1985; LESSI *et al*., 1996).

Sousa *et al*. (2007) investigaram a eficiência de diversos tratamentos químicos dados à casca de coco verde, visando seu emprego no tratamento de efluentes aquosos contaminados por metais tóxicos. Conforme o autor, a utilização da casca de coco verde como adsorvente na remoção de metais tóxicos é uma alternativa barata e simples para minimizar os problemas de poluição urbana e ambiental gerados pela disposição destes resíduos, bem como diminuir os custos no tratamento de efluentes provenientes de pequenas indústrias.

Pérez-Quintanilla *et al*. (2007) utilizando o MTTZ-MCM-41 como adsorvente, que é a sílica mesoporosa (MCM-41) modificada com 5-mercapto-1-methyltetrazole, chegaram ao valor de 1,59±0,01 mmol g^{-1} na adsorção do Zn^{+2} em solução aquosa, temperatura ambiente, pH=8 e 2 horas de agitação. O valor de 0,010±0,001 mmol g^{-1} foi encontrado para a sílica mesoporosa (MCM-41) pura, ou seja, não modificada e para as mesmas condições de adsorção.

Os metais de maior interesse com relação ao meio ambiente atualmente são: arsênico, cádmio, cromo, cobalto, cobre, chumbo, manganês, mercúrio, níquel e zinco. Alguns métodos na prática da remoção destes e de outros metais são: precipitação química, troca iônica, extração por solvente, osmose reversa, adsorção, etc. O processo de adsorção tem se tornado um dos preferidos para a remoção de contaminantes tóxicos da água. Ainda é muito eficiente, econômico, versátil e simples. Tem vantagens adicionais de aplicabilidade em muito baixas concentrações, adequação para o uso em batelada ou em processo contínuo, fácil operação, pouca geração de resíduo e baixo custo financeiro (BHATTACHARYYA; SEN GUPTA, 2008).

Wang *et al*. (2009) realizaram o processo de adsorção de íons de prata sobre uma mistura de quitosana e álcool polivinil. Análises de FTIR permitiram afirmar que os átomos

coordenantes podem ter sido o átomo de nitrogênio do grupo NH_2 da quitosana e o átomo de oxigênio do grupo OH do álcool polivinil.

Cobre, cobalto e níquel são metais potencialmente tóxicos bem conhecidos e constituem uma séria ameaça a fauna e a flora dos corpos d'água que recebem descargas de águas industriais. Independentemente das leis que restringem estes descuidos, estes cátions de metal podem ainda surgir em uma variedade de águas residuais derivadas de aparelhos elétricos, pintura e revestimento, metalurgia extrativa, antibacterianos, inseticidas e fungicidas, fotografia, pirotecnia, eletroprateamento de metais, fertilizantes, mineração, pigmentos, estabilizadores, indústria de ligas metálicas, fios elétricos, serviço de encanamento, aquecimento, telhados, purificação de água, aditivos da gasolina, material bélico, baterias industriais e conteúdo de esgotos (MONIER *et al*., 2010).

Muitas tecnologias foram desenvolvidas para remover cátions de águas contaminadas, tais como precipitação química, troca iônica, separação por membrana e adsorção. A adsorção é uma tecnologia alternativa para a redução de íons metálicos em soluções aquosas devido à sua alta eficiência, fácil manuseio e disponibilidade de diferentes adsorventes (ROUT *et al*., 2012).

3.9 ESTABILIDADE DOS COMPLEXOS FORMADOS - EQUILÍBRIO DO PROCESSO DE ADSORÇÃO

A relação entre o adsortivo que está na fase fluida e o que já está adsorvido depende do equilíbrio do processo de adsorção, o qual é governado pelos princípios da termodinâmica. As isotermas, que são diagramas mostrando a variação da concentração de equilíbrio no sólido adsorvente com a pressão parcial ou concentração da fase fluida (o mesmo que *Nc* no caso de processos de adsorção em solução), em uma temperatura específica mostram tal equilíbrio. A determinação experimental das isotermas é o primeiro passo no estudo do sistema adsortivo/adsorvente que é importante na estimativa da quantidade total de adsorvente necessária para um dado processo e consequentemente no dimensionamento dos equipamentos a serem utilizados em tal processo adsortivo (RUTHVEN, 1984).

O equilíbrio durante o processo de adsorção é atingido quando o número de moléculas que chegam à superfície do adsorvente em um fluido é igual ao número de moléculas que a deixam. As moléculas adsorvidas trocam energia com a estrutura atômica da superfície o suficiente para que elas atinjam um equilíbrio com a superfície atômica. Para deixar a superfície, as moléculas adsorvidas têm que tomar energia térmica na superfície, tal que a

energia correspondente para as suas vibrações seja maior que o valor limite da energia de ligação (CHEREMISINOFF, N.; CHEREMISINOFF, P., 1993).

Dias Filho *et al*. (1994) afirmam que o íon metálico sob difusão na interface sólido-solução (processo de adsorção), é acompanhado pelo seu contra íon, portanto o soluto pode também ser tratado como uma espécie neutra. A constante de equilíbrio para este processo (no caso a sílica gel modificada quimicamente com benzimidazol adsorvendo Cu^{+2}) é definida na Equação (50) (esta equação é a mesma para todos os processos de adsorção em geral), onde a_2 e a_1 são respectivamente, os coeficientes de atividade do soluto e do solvente em solução e N_f^S é a capacidade de adsorção. O valor de N_f^S é uma constante que depende da natureza do solvente, do soluto e da temperatura. Em soluções diluídas a_1 é também uma constante de modo que se pode escrever $b = K\ a_1^{-1}$. Dessa forma a Equação (50) pode ser rearranjada e escrita na forma conhecida como a equação de Langmuir [Equação (51)], onde a concentração *Nc*, é usada em vez de a_2. As constantes b e N_f^S são calculadas através da plotagem de Nc/N_f versus *Nc*. Os valores de b foram calculados e sugeriram que a adsorção do metal da solução para o sólido ocorreu no átomo de nitrogênio com a formação de uma ligação deste com o metal.

$$K = \frac{N_f a_1}{(N_f^S - N_f)a_2} \tag{50}$$

$$\frac{N_C}{N_f} = \frac{1}{bN_f^S} + \frac{N_C}{N_f^S} \tag{51}$$

3.10 ADSORÇÃO EM SOLUÇÃO E INTERFASE SÓLIDO - LÍQUIDO

Nos processos de adsorção em interfase sólido - líquido (solução), há semelhanças com a adsorção sólido-gás, sendo o primeiro mais complexo, devido à presença do solvente (ADAMSON, 1976).

No trabalho de Dias Filho *et al*. (1994), a influência do solvente sobre o processo de adsorção é claramente observada. Em soluções onde o etanol é o solvente, a adsorção do $CuCl_2$ é consideravelmente mais baixa do que aquela observada em soluções onde o solvente é a acetona. A razão é que o etanol, sendo mais polar do que a acetona, pode solvatar mais fortemente os íons de metal e competir com os sítios de adsorção dos grupos funcionais sobre a superfície do adsorvente. A magnitude das constantes b e N_f^S calculadas são levemente

maiores em acetona que em etanol como solventes, o que é consistente com os resultados obtidos.

A adsorção do Cu^{+2} sobre caolinita em solução aquosa foi superior a do Mn^{+2}, Co^{+2} e Ni^{+2}, devido ao seu menor raio iônico (toma lugar mais facilmente nos poros da caolinita) e também devido à sua baixa afinidade ao solvente (baixa solubilidade), então é facilmente adsorvido sobre a caolinita. Os raios iônicos do Mn^{+2}, Co^{+2} e Ni^{+2} e Cu^{+2} são 0,80, 0,74, 0,72 e 0,70 A^o respectivamente (YAVUZ; ALTUNKAYNAK; GÜZEL, 2003).

A influência das constantes dielétricas dos solventes sobre os processos de adsorção em solução é de fundamental importância. Solventes com menores constantes dielétricas solvatam menos o íon metálico, proporcionando uma melhor adsorção, como visto em alguns trabalhos onde há uma maior adsorção em soluções cetônicas seguido por soluções etanólicas e aquosas (DIAS FILHO *et al*., 2007).

Marangoni (2005), em seu trabalho sobre adsorção de íons de metal em silsesquioxano e sílica gel organofuncionalizadas, concluiu que para um determinado íon metálico os valores de capacidade específica de adsorção de ambos os materiais mostraram a seguinte ordem nos solventes estudados: água << etanol. Esta é exatamente a sequência contrária de ordem de polaridade e de valor da constante dielétrica destes solventes (Tabela 2). Portanto, o efeito está associado ao fato do solvente menos polar provocar menor efeito solvatante, propiciando maior interação do soluto com o ligante ancorado na superfície. É importante a função do solvente no fenômeno de adsorção na interface sólido-líquido, que pode estar presente em interações com o soluto e com o material adsorvente.

Tabela 2 - Valores da constate dielétrica para alguns solventes

Espécie química	**Constante dielétrica (κ)**
Água	80,4
Etanol	24,0
Acetona	21,0
Acido acético	6,0

Fonte: Macedo (1976)

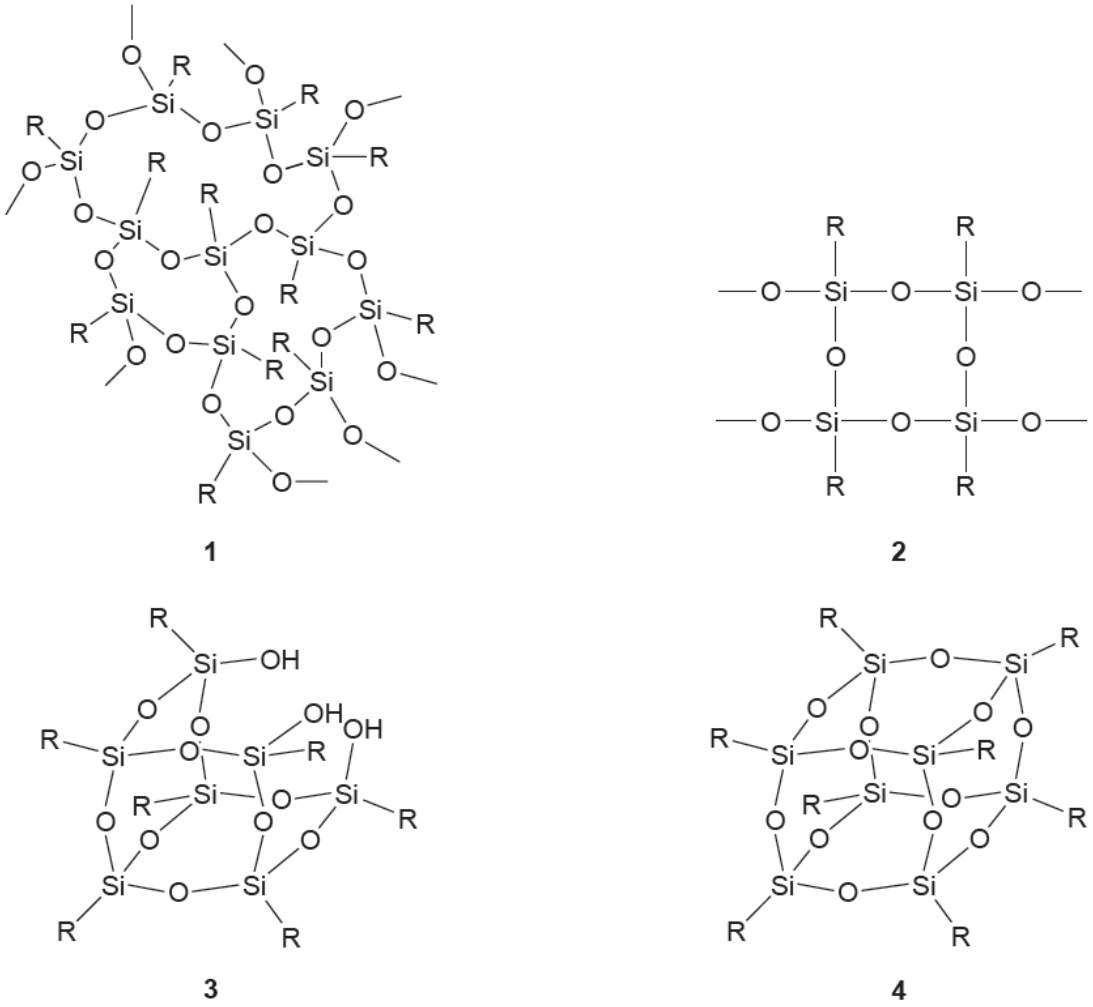
Britto (2005), em seu trabalho sobre adsorção de íons metálicos obteve as isotermas de adsorção de CuX_2 (X = Cl^-, Br^- e ClO_4^-) sobre a sílica gel quimicamente modificada com 2-mercaptopirimidina (MPSG) e 4-amino-2-mercaptopirimidina (AMSG) em solução aquosa,

cetônica e etanólica, a 25ºC. Foi verificado que a extensão da remoção do íon metálico pelo MPSG e AMSG depende fortemente da natureza do solvente, e aumenta na ordem: água < etanol < acetona. Isto pode ser explicado pelo fato de que a acetona é menos polar que o etanol, e o etanol menos polar que a água.

3.11 SILSESQUIOXANOS

A larga aplicação de compostos contendo ligações Si–O–Si, tanto em compostos inorgânicos tal como silicatos e aluminossílicatos, e em compostos organometálicos tal como polímeros de silicone são conhecidos por muitos anos e tem formado a base de um esforço industrial significante. Em adição a estes compostos bem conhecidos, as últimas duas décadas têm assistido a um rápido aumento no interesse em espécies moleculares oligosiloxanos, muitas vezes derivadas de reações de condensação hidrolítica de monômeros de silício trifuncional $RSiX_3$ (onde X é geralmente um grupo haleto ou alcóxido). O ano de 2006 foi marcado pelo aniversário de 60 anos da primeira publicação de Scott registrando o isolamento de um silsesquioxano volátil, provavelmente o $Si_8O_{12}Me_8$, por rearranjo térmico de produtos derivados através da cohidrólise de Me_2SiCl_2 e $MeSiCl_3$ (SCOTT, 1946 apud LICKISS; RATABOUL, 2008). Pouco tempo após o registro feito por Scott sobre o silsesquioxano volátil, Barry e Gilkey (BARRY; GILKEY, 1949 apud LICKISS; RATABOUL, 2008) identificaram corretamente a natureza poliédrica de alguns silsesquioxanos voláteis derivados da hidrólise de compostos $RSiCl_3$ (R=Et, Pr, Bu). Um exame mais detalhado e amplo dos silsesquioxanos cristalinos poliédricos foi publicado em 1955 (BARRY *et al*., 1955 apud LICKISS; RATABOUL, 2008). Estudos detalhados sobre as reações de condensação do c-$C_6H_{11}SiCl_3$ (BROWN; VOGT, 1965 apud LICKISS; RATABOUL, 2008) e do $PhSiCl_3$ (BROWN, 1965 apud LICKISS; RATABOUL, 2008) mostraram que as reações de condensação de espécies organosilício trifuncionais podem originar uma grande gama de produtos de fórmula geral $(RSiO_{3/2})_n$. Entre estas estão incluídas as redes poliméricas aleatórias (1), polímeros escada (2) (BANEY *et al*., 1995 apud LICKISS; RATABOUL, 2008), espécies poliédricas incompletamente condensadas (3) (FEHER *et al*., 1995 apud LICKISS; RATABOUL, 2008) e espécies poliédricas completamente condensadas (4), conforme exemplos mostrados na Figura 7.

Figura 7 – Diferentes estruturas de compostos $(RSiO_{3/2})_n$: redes poliméricas aleatórias (1), polímeros escada (2), espécies poliédricas incompletamente condensadas (3) e espécies poliédricas completamente condensadas (4)



Fonte: Lickiss e Rataboul (2008)

Oligômeros poliédricos de silsesquioxanos (POSS) são materiais híbridos orgânico-inorgânicos de fórmula empírica $(RSiO_{3/2})_n$, ou RnTn, onde R é um substituinte orgânico e n = 6, 8, 10, 12, 14, 16 e 18. Os típicos monômeros POSS possuem estrutura cúbica octaédrica com oito grupos orgânicos nos vértices (n = 8), sendo um ou mais grupos reativos ou polimerizáveis que podem ser substituídos externamente por estruturas polares ou grupos funcionais. Os compostos POSS possuem um núcleo com esqueleto constituído de átomos de silício e oxigênio $(SiO_{1,5})_x$. Os cubos (núcleos) de silsesquioxano apresentam uma estrutura em escala nanométrica definida, com diagonal do cubo de 0,53 nm (0,53 nanômetros = $0{,}53.10^{-9}$ metros), com área superfícial elevada, porosidade controlada e várias funcionalidades. Os grupos funcionais (R) são igualmente reativos e estão ligados covalentemente aos vértices do cubo. A estrutura 4 da Figura 7 mostra o aspecto geral dos

POSS (BANEY *et al*., 1995; LI *et al*., 2001; NI; ZHENG; NIE, 2004; PROVATAS *et al*., 1998; SCOTT, 1946).

3.12 GRUPOS FUNCIONAIS LIGADOS A SÍLICAS E/OU SILSESQUIOXANOS PARA ADSORÇÃO DE ÍONS METÁLICOS E A RELAÇÃO ÁCIDO/BASE DE LEWIS

Muitas moléculas orgânicas contendo nitrogênio têm sido ligadas quimicamente à superfície da sílica gel com o objetivo de adsorver íons metálicos em solventes aquosos e não aquosos. As etapas da formação do complexo metálico adsorvido, que consiste de uma mudança do número de ligantes coordenado ao íon metálico, é uma função da superfície do suporte. Técnicas como RMN do ^{13}C, infravermelho e espectroscopia de ressonância do spin do elétron têm sido utilizadas para determinar a estrutura destes complexos sobre a superfície (DIAS FILHO *et al*., 1994).

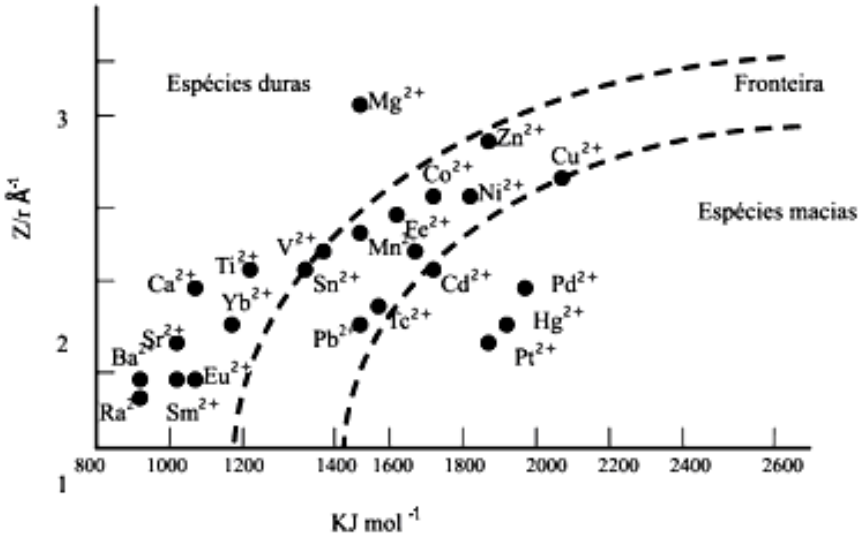
A sílica amorfa possui a capacidade de reagir com grupos orgânicos para conferir alguma natureza orgânica à mesma. Estes grupos ligados covalentemente à sílica amorfa são resistentes à remoção da superfície por solventes ou por água. Recentemente as pesquisas têm focado sobre o preparo das sílicas amorfas funcionalizadas com tiol, já que destes sistemas é esperado uma capacidade específica de ligação direcionada aos íons de metais pesados altamente tóxicos, como o Hg^{+2}, o Pb^{+2} e o Cd^{+2}. Isto pode ocorrer como conseqüência de uma fraca interação: ácido de Lewis/base de Lewis. O preparo, ou síntese, destas novas superfícies com grupos coordenantes ancorados, contendo átomos de nitrogênio ou enxofre, é claramente um dos mais promissores métodos para aplicações ambientais. Neste sentido, um composto como a mercaptopirimidina (contendo átomos doadores, um de enxofre e dois de nitrogênio) covalentemente ligada à superfície da sílica mesoporosa tem sido utilizada para estudar a adsorção do cádmio em meio aquoso (PÉREZ-QUINTANILLA *et al*., 2006).

Uma grande variedade de materiais adsorventes tem sido utilizada para extração de metais, especialmente aqueles baseados em sílicas organofuncionalizadas, principalmente porque a matriz sílica pode ser utilizada tanto em meio aquoso como em solvente orgânico e apresenta grande estabilidade térmica e mecânica. Também é possível obter boa estabilidade térmica para os grupos orgânicos dispersos na superfície da sílica, desde que estejam fortemente ligados à sua superfície, na forma covalente. Uma forma de se obter sílicas organofuncionalizadas com essa característica é através do uso do método de síntese por ancoramento, que permite imobilizar uma grande variedade de espécies orgânicas na superfície da matriz sílica (VILAR *et al*., 2007).

Conforme Dias Filho *et al*. (2005) um silsesquioxano modificado visando aplicação como suporte de catalisador ou como adsorvente deve conter na sua estrutura o grupo específico que se pretende funcionalizar. Assim, no trabalho citado, os autores usaram o processo de transformação química, partindo principalmente da nanoplataforma sólida do cubo (silsesquioxano), o qual foi modificado inicialmente por hidrossililação e a funcionalização completada com outras moléculas de interesse. Este método tem a vantagem de permitir que vários grupos organofuncionais possam estar ligados visando a preparação de inúmeros oligosilsesquioxanos poliédricos. Novas sínteses, procedimentos, aplicações e estudos de interação da superfície modificada com outras espécies químicas, se revestem de maior importância quando se trata de silsesquioxanos substituídos. Constitui, portanto, interesse a aplicação dos novos materiais em adsorção de íons metálicos, em diferentes meios, como por exemplo, aquoso e/ou etanólico e/ou cetônico.

A teoria dos ácidos e bases de Lewis serviu de base para uma descrição qualitativa da dureza e maciez dos ácidos e bases feita por Pearson (1963) apud Benite, Machado e Barreiro (2007). De acordo com Pearson, uma espécie "macia" em geral tem grande raio atômico, baixa carga efetiva nuclear e alta polarizabilidade, enquanto que uma espécie "dura" possui características opostas. Enquanto os íons metálicos são considerados ácidos de Lewis, seus contra-íons são átomos ligantes com características de dureza e maciez. Embora possam existir algumas exceções, a regra geral enuncia que ácidos duros se ligam a bases duras enquanto ácidos macios preferem bases macias. Uma melhor visualização da distinção entre as espécies macias e duras pode ser observada na Figura 8, que representa a correlação entre potencial de ionização e a razão carga/raio de algumas espécies M^{2+}. Este gráfico é uma maneira simplificada de representar a distinção entre íons metálicos duros e macios. Ele fornece qualitativamente a série de Irving-Williams (ALBRECHT-GARY; CRUMBLISS, 1998; AVERY; TOBIN, 1993 apud BENITE; MACHADO; BARREIRO, 2007).

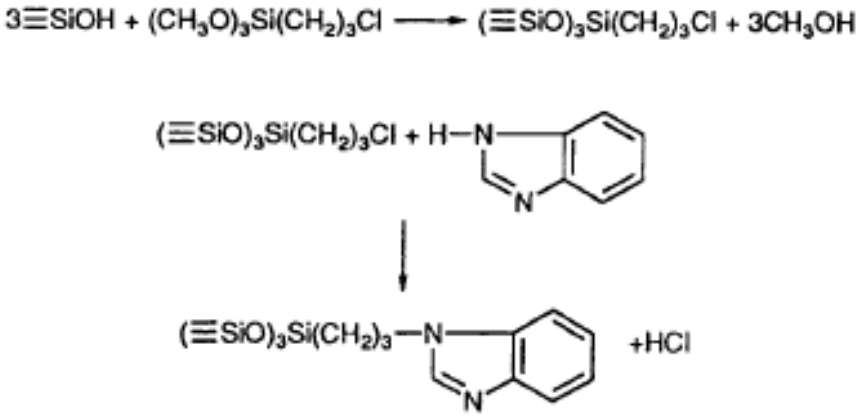
Figura 8 – Relação entre potencial de ionização, aqui para M^{+2} (kJ mol^{-1}), e a razão carga/raio iônico ($Z/r\text{Å}^{-1}$). Representação gráfica da distinção entre íons metálicos duros e macios



Fonte: Benite, Machado e Barreiro (2007)

Na Figura 9 está ilustrada a preparação da sílica gel e sua superfície quimicamente modificada com benzimidazol, onde foram feitas adsorções em etanol e em acetona para obtenção de isotermas. O metal submetido às adsorções foi o cobre, CuX_2 (X = Cl^-, Br^- ou ClO_4^-), o qual se ligou à superfície através do nitrogênio livre da molécula de benzimidazol fixada na sílica gel (DIAS FILHO *et al*., 1994).

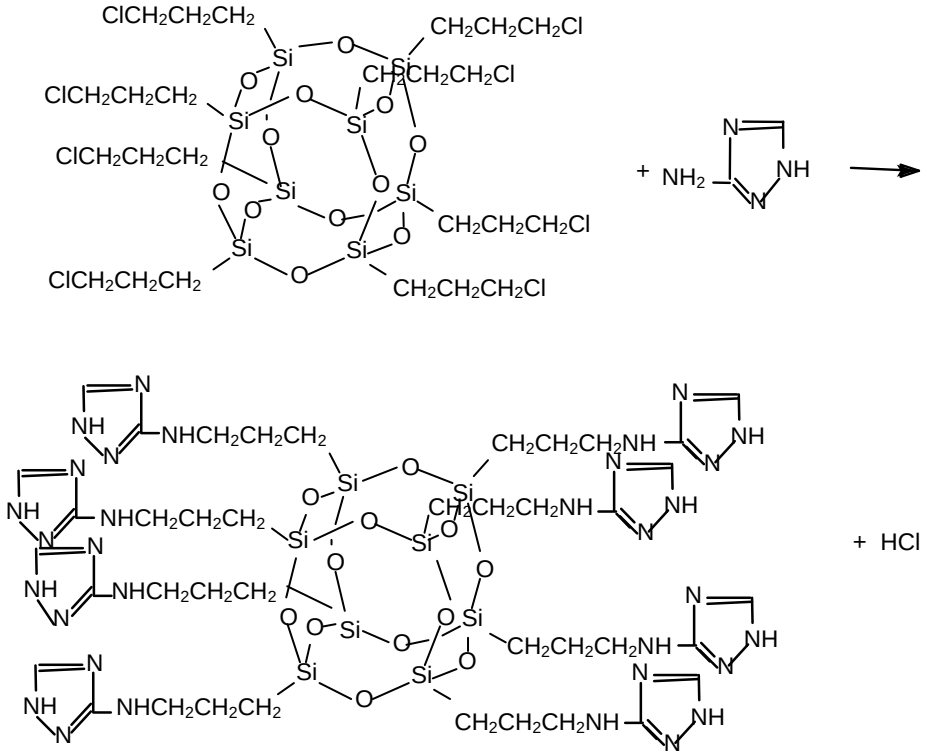
Figura 9 – Representação esquemática da síntese da sílica gel organofuncionalizada com benzimidazol



Fonte: Dias Filho *et al*. (1994)

Na Figura 10 está ilustrada a síntese do silsesquioxano modificado com o grupo funcionalizador 3-Amino-1,2,4-triazol, resultando no octa (3-amino-1,2,4-triazolpropil) silsesquioxano (ATZ-SSQ). Os grupos C-Cl presentes no OCS [Octa (3-Cloropropil) silsesquioxano], altamente reativos (o C é suceptível ao ataque nucleofílico e não o Cl), são prontamente substituídos por compostos orgânicos, tornando este silsesquioxano um reagente de partida chave na síntese de compostos moleculares. No caso das superfícies organofuncionalizadas, os cátions de metal são coordenados ao ligante fixado (grupo funcionalizador) sobre a superfície formando um complexo. Foi estudada a natureza dos complexos adsorvidos sobre a superfície dos sólidos modificados com moléculas orgânicas contendo nitrogênio. Em solução muitos complexos podem se formar sobre a superfície sólida pela reação dos íons metálicos com as moléculas orgânicas imobilizadas. Entretanto, algumas limitações são impostas aos complexos formados na interface sólido-solução, devido aos efeitos estéricos, já que os ligantes ancorados têm mobilidade limitada (DIAS FILHO; MARANGONI; COSTA, 2007).

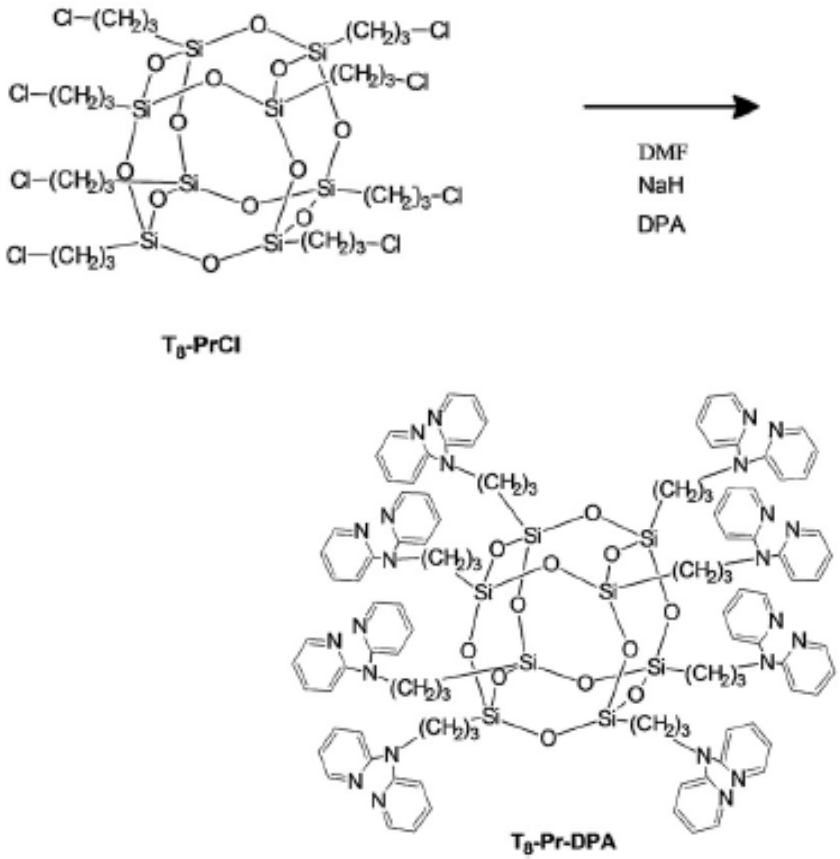
Figura 10 – Representação esquemática da síntese do octa-(3-amino-1,2,4-triazolpropil) silsesquioxano (ATZ-SSQ)



Fonte: Dias Filho, Marangoni e Costa (2007)

Vieira *et al*. (2012), prepararam e aplicaram o organosilicato nanoestruturado Octa [3-(2,2'-dipiridilamina) propil] octasilsesquioxano (T_8-Pr-DPA) na preconcentração e determinação de íons de metal em soluções aquosas sintéticas e em amostras reais (rio, oceano e água de pântano). O ligante 2,2'- dipiridilamina (DPA) é um ligante nitrogenado bidentado que pode coordenar com o T_8-PrCl [Octa (3-Cloropropil) silsesquioxano], proporcionando um adsorvente organosilicato nanoestruturado estável, carregando ao mesmo tempo três grupos N-H capazes de reagir com íons metálicos (Figura 11). O Octa (3-Cloropropil) silsesquioxano (T_8-PrCl) reage com o DPA numa proporção molar de 1:8, na presença de NaH durante 22 h, permitindo a desprotonação para efetuar a substituição nucleofílica nos átomos de carbono do T_8-PrCl.

Figura 11 – Representação esquemática da síntese do T_8-Pr-DPA



Fonte: Vieira *et al*. (2012)

A classificação da Tabela 3, por exemplo, dá uma indicação de quais elementos devem fazer parte do grupo funcionalizador com a finalidade de adsorver um tipo específico de íon metálico.

Tabela 3 - Exemplos de íons metálicos e ligantes pertencentes às classes duros e moles

Classe a (duros)	***Intermediários***	***Classe b (moles)***
Íons metálicos Mn^{2+}, Sc^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}, Ti^{4+}	***Íons metálicos*** Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}	***Íons metálicos*** Hg^{+}, Hg^{2+}, Cu^{+}, Ag^{+}, Au^{+}, Pd^{2+}, Pt^{2+}, Rh^{+}, r^{+}
Ligantes F, R_2O, ROH, OH^{-}, RCO_2^{-}, SO_4^{2-}, NR_3, Cl^{-}, $SC\mathit{N}^{-}$ [a]	***Ligantes*** Br^{-}	***Ligantes*** R_2S, R_3P, R_3As, RNC, CO, CN^{-}, I^{-}, $NC\mathit{S}^{-}$ [a]

[a]No caso de ligante bidentado, o átomo doador encontra-se em *itálico.*
Fonte: Jones (2002)

3.13 CARACTERIZAÇÃO DE COMPOSTOS QUÍMICOS ATRAVÉS DA ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO - FTIR

A chamada radiação infravermelha corresponde à parte do espectro eletromagnético situada entre as regiões do visível e de microondas. A porção de maior utilidade para o químico orgânico abrange números de onda situados entre 4.000 e 666 cm^{-1} (2,5 a 15,0 μm). O interesse nas regiões do infravermelho próximo, 14.290 – 4.000 cm^{-1} (0,7 – 2,5 μm), e do infravermelho distante, 700 – 200 cm^{-1} (14,3 – 50 μm), vem aumentando muito, ultimamente. A radiação no infravermelho de número de onda menor que 100 cm^{-1} (comprimento de onda maior do que 100 μm), quando absorvida por uma molécula orgânica, converte-se em energia de rotação molecular. O processo de absorção é quantizado e, em consequência, o espectro de rotação das moléculas consiste em uma série de linhas. A radiação infravermelha de frequências com número de onda na faixa 10.000 – 100 cm^{-1} (1 a 100 μm) quando absorvida converte-se em energia de vibração molecular. O processo é também quantizado, porém o espectro vibracional costuma aparecer como uma série de bandas ao invés de linhas porque a cada mudança de energia vibracional corresponde uma série de mudanças de energia rotacional. As linhas se sobrepõem dando lugar às bandas observadas. São estas bandas de vibração-rotação que são utilizadas na química orgânica, particularmente as que ocorrem entre 4.000 e 666 cm^{-1}. A frequência ou o comprimento de onda de uma absorção depende das massas relativas dos átomos, das constantes de força das ligações e da geometria dos átomos. As posições das bandas no espectro de infravermelho são apresentadas indiscriminadamente em comprimento de onda (λ) ou número de ondas. O mícron (1 $\mu = 10^{-6}$ m) costumava ser a

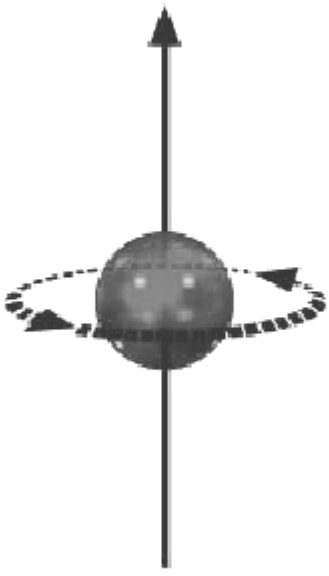
unidade habitual para descrever as bandas de absorção na espectrometria de infravermelho. O termo mícron foi substituído por micrômetro (1 μm = 10^{-6} m). Atualmente prefere-se utilizar a unidade número de onda (cm^{-1}, centímetro recíproco, centímetro inverso) que é diretamente proporcional à energia. As intensidades das bandas são expressas como transmitância (*T*) ou absorbância (*A*). A transmitância é a razão entre a energia radiante transmitida por uma amostra e a energia radiante que nela incide. A absorbância é o logaritmo, na base 10, do recíproco da transmitância, isto é, $A = \log_{10} (T^{-1})$. Existem dois tipos de vibrações moleculares: as deformações axiais e as deformações angulares. Uma vibração de deformação axial é um movimento rítmico ao longo do eixo da ligação de forma a que a distância interatômica aumente e diminua alternadamente. As vibrações de deformação angular correspondem a variações de ângulos de ligação, seja internamente em um grupo de átomos, seja deste grupo de átomos em relação à molécula como um todo (SILVERSTEIN; BASSLER; MORRILL, 1991).

Somente as vibrações que resultam em uma alteração rítmica do momento dipolar da molécula são observadas no infravermelho convencional. O campo elétrico alternado, produzido pela mudança de distribuição de carga que acompanha a vibração, acopla a vibração molecular com o campo elétrico oscilante da radiação eletromagnética e o resultado do processo é absorção de energia radiante. As moléculas têm tantos graus de liberdade quanto o total de graus de liberdade de seus átomos considerados individualmente. Como cada átomo tem três graus de liberdade de translação, correspondentes às coordenadas do sistema cartesiano (*X*, *Y*, *Z*), necessárias para descrever suas posições relativas aos demais átomos da molécula, uma molécula contendo *n* átomos terá 3*n* graus de liberdade. Para uma molécula não linear, três dos graus de liberdade descrevem a rotação da molécula e três a translação. Os demais 3*n* - 6 graus de liberdade correspondem aos graus de liberdade de vibração, ou vibrações fundamentais. As moléculas lineares têm 3*n* – 5 graus de liberdade vibracionais, uma vez que apenas dois graus de liberdade são suficientes para descrever a rotação molecular. As vibrações fundamentais não envolvem nenhuma alteração na posição do centro de gravidade da molécula (SILVERSTEIN; BASSLER; MORRILL, 1991).

3.14 CARACTERIZAÇÃO DE COMPOSTOS QUÍMICOS ATRAVÉS DA ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR – NMR

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear (NMR) é basicamente outra espectroscopia de absorção, que sob condições apropriadas em um campo magnético, uma amostra pode absorver radiação eletromagnética na região das radiofrequências (RF), o que é governado pelas características estruturais da amostra. A absorção é função de certos núcleos que fazem parte da molécula. O espectro de NMR é obtido ao se plotar as frequências dos picos de absorção e suas intensidades. Todo núcleo possue uma carga, sendo que em alguns núcleos esta carga gira em torno do eixo nuclear e esta circulação da carga nuclear gera um dipolo magnético ao longo desse eixo. O momento angular da circulação da carga pode ser descrito em termos de seu número quântico de spin *I*, que pode assumir os valores de 0, 1/2, 1, 3/2, etc (*I* = 0 corresponde a um núcleo que não gira em torno de seu eixo, portanto não tem spin). A magnitude intrínseca do dipolo gerado é expressa em termos do momento magnético nuclear, μ (Figura 12). O número de spin *I* pode ser determinado através da massa atômica e do número atômico, como é mostrado na Tabela 4. O espectro de vários núcleos pode ser obtido desde que tenham *I* = 1/2 e uma distribuição de carga esférica e uniforme. Destes os mais largamente utilizados em espectroscopia NMR são o ^{1}H e o ^{13}C (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2005).

Figura 12 – Momento magnético (μ) gerado a partir do momento angular



Fonte: Nascimento e Bloch Jr. (2001)

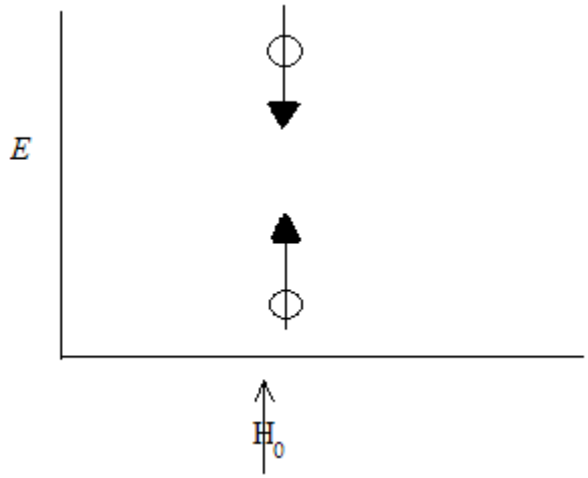
Tabela 4 - Número de spin *I*, com várias combinações de massas atômicas e números atômicos

I	**Massa Atômica**	**Número Atômico**	**Exemplos de Núcleos**
meio	ímpar	ímpar	${}^{1}_{1}H(\frac{1}{2})$, ${}^{3}_{1}H(\frac{1}{2})$, ${}^{15}_{7}N(\frac{1}{2})$, ${}^{19}_{9}F(\frac{1}{2})$, ${}^{31}_{15}P(\frac{1}{2})$
meio	ímpar	par	${}^{13}_{6}C(\frac{1}{2})$, ${}^{17}_{8}O(\frac{1}{2})$, ${}^{29}_{14}Si(\frac{1}{2})$
inteiro	par	ímpar	${}^{2}_{1}H(1)$, ${}^{14}_{7}N(1)$, ${}^{10}_{5}B(3)$
zero	par	par	${}^{12}_{6}C(0)$, ${}^{16}_{8}O(0)$, ${}^{34}_{16}S(0)$

Fonte: Silverstein, Webster e Kiemle (2005)

Se a soma dos prótons e dos nêutrons for um número par, *I* terá o valor zero ou um valor inteiro (0, 1, 2,...). Se a soma for ímpar, *I* terá valores fracionários (1/2, 3/2, 5/2,...). Se o número de prótons e nêutrons for par, I terá o valor zero. Tanto o ^{12}C como o ^{16}O faz parte desta última categoria, não produzindo, portanto, sinal na NMR. Vários núcleos possuem um número de spin de 1/2 (^{1}H, ^{19}F, ^{13}C, e ^{31}P) e, portanto, uma distribuição de carga esférica e uniforme (Figura 12). Os núcleos com um número de spin $I = 1$ ou $I > 1$ possuem uma distribuição de carga não esférica. Esta assimetria é descrita por um momento elétrico de quadrupolo, o qual afeta o tempo de relaxação e, consequentemente, o acoplamento com os núcleos vizinhos. O ^{14}N e o^{2}H possuem um momento de spin *I* de 1. O ^{11}B, o ^{35}Cl, o ^{37}Cl, o ^{79}Br e o ^{81}Br são alguns exemplos de núcleos com $I = 3/2$. O número de spin *I* determina o número de orientações diversas que um núcleo pode assumir quando colocado dentro de um campo magnético externo uniforme, de acordo com a fórmula $2I + 1$. No caso do próton, *I* é 1/2, portanto, possui duas orientações possíveis em relação a um campo magnético externo uniforme: ou o núcleo se coloca paralelamente ao campo ou antiparalelamente (alinhado contra o campo). O primeiro destes estados tem menor energia (é mais estável) (Figura 13).

Figura 13 – Níveis de energia de um próton



Fonte: Adaptado de Silverstein, Bassler e Morrill (1991)

Os níveis de energia dos estados estão em função da magnitude do momento magnético nuclear μ e da intensidade do campo externo aplicado H_0. Estabelecidos os dois níveis energéticos para o próton, podemos agora introduzir os quanta de energia hv (h: constante de Planck; v: frequência da radiação eletromagnética) de forma que a orientação paralela (menor estado energético) possa converter-se na orientação antiparalela (maior estado energético) sob a ação de um campo magnético de um dado vetor H_0. A equação fundamental da NMR relaciona a freqüência eletromagnética com a força do campo:

$$v = \frac{\gamma H_0}{2\pi} \tag{52}$$

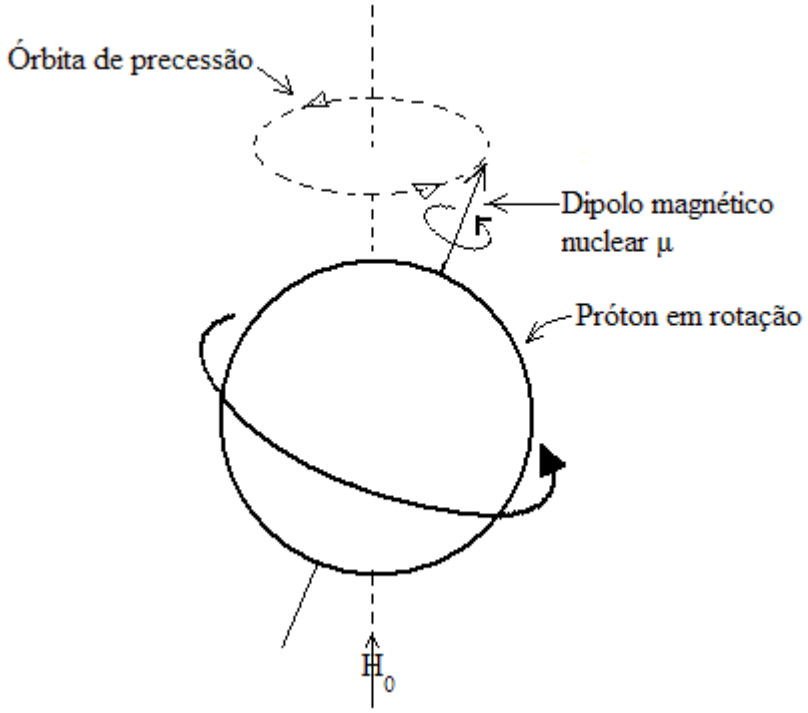
a constante γ é chamada de razão giromagnética e é uma constante nuclear fundamental. A razão giromagnética é a constante de proporcionalidade entre o momento magnético μ e o número de spin I:

$$\gamma = \frac{2\pi\mu}{hI} \tag{53}$$

onde h é a constante de Planck (SILVERSTEIN; BASSLER; MORRILL, 1991).

O eixo do próton, ao ser inserido em um campo magnético externo, terá um movimento de precessão ao redor deste campo magnético externo, como se fosse um pequeno ímã e de modo análogo ao que ocorre com um giroscópio em movimento sob a influência do campo gravitacional (Figura 14).

Figura 14 – Precessão de um próton em um campo magnético H_0



Fonte: Adaptado de Silverstein, Bassler e Morrill (1991)

A velocidade angular de precessão, ω_0, é igual ao produto da razão giromética γ e da intensidade do campo aplicado H_0:

$$\omega_0 = \gamma H_0 \tag{54}$$

lembrando da equação fundamental da NMR:

$$\gamma H_0 = 2\pi v \tag{55}$$

portanto,

$$\omega_0 = 2\pi v \tag{56}$$

a velocidade angular de precessão é quantizada, de forma que a diferença entre as velocidades angulares do estado fundamental e do estado excitado corresponde a uma freqüência perfeitamente definida (isto é, a uma energia). Assim, se introduzirmos a radiação de freqüência apropriada, ocorre absorção de energia que resulta na excitação do spin do núcleo para o nível de energia mais alto. Em linguagem pictórica, o núcleo em precessão “salta” para

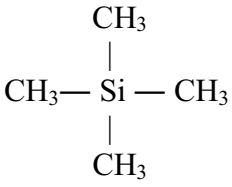
outra orientação. A energia envolvida nesta transição é de aproximadamente 10^{-6} kcal mol^{-1}. Para o próton necessita-se de uma freqüência de 60 megahertz (MHz) a um campo magnético H_0 de 14,092 Gauss (ou qualquer outra combinação na mesma razão). Quando um próton em um campo magnético está sujeito à radiação eletromagnética, a intensidade do campo de 14,092 Gauss pode ser expressa como seu equivalente, 60 MHz (SILVERSTEIN; BASSLER; MORRILL, 1991).

Somente um único pico deveria ser esperado da interação da energia de RF (rádio frequência) com um forte campo magnético sobre todos os prótons, de acordo com a equação básica da NMR:

$$v = \frac{\gamma H_0}{2\pi} \tag{57}$$

onde v é a frequência aplicada, H_0 é a densidade de fluxo do campo magnético estacionário e $\gamma/2\pi$ é uma constante. Mas a situação não é tão simples. Um próton em uma molécula é blindado fracamente pela nuvem eletrônica que o cerca e cuja densidade varia com seu ambiente químico. Esta variação faz aparecer diferenças nas posições dos desvios químicos e esta capacidade de discriminação entre as absorções individuais e seus picos muito próximos faz parte da espectrometria NMR de alta resolução (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2005).

Os elétrons sob a influência de um campo magnético, circulam produzindo no processo seu próprio campo magnético em oposição ao campo aplicado, resultando o efeito de blindagem. Este efeito contribui para o diamagnetismo exibido por todos os materiais orgânicos. No caso de substâncias que têm um elétron desemparelhado, o paramagnetismo associado com o spin do elétron livre supera em muito o diamagnetismo da circulação dos elétrons emparelhados. O grau de blindagem depende da densidade dos elétrons em movimento e, como uma primeira aproximação, muito grosseira, o grau de blindagem de um próton em um átomo de carbono dependerá do efeito indutivo dos outros grupos ligados ao átomo em questão. Estes efeitos são pequenos pois implicam deslocamentos da ordem de partes por milhão (isto é, 1 Hz em um campo de 60 ou 100 MHz) em relação a um padrão de referência. A diferença na posição de absorção do próton relativamente à de um próton de referência é chamada de *deslocamento químico* do próton em questão. O composto de referência mais utilizado é o tetrametil-silano (TMS):



este padrão tem várias vantagens pois é quimicamente inerte, magneticamente isotrópico, volátil (P. E. 27ºC) e solúvel na maior parte dos solventes orgânicos. Produz apenas um pico de absorção, agudo, em campo mais alto do que a grande parte dos prótons em compostos orgânicos. Quando se usa água ou óxido de deutério como solventes pode-se usar o TMS como referência externa, isto é, selado em um capilar imerso na solução. Os prótons metílicos do 2,2 – dimetil – 2 – silapentano – 5 – sulfonato de sódio (DSS):

$$(CH_3)_3\ SiCH_2\ CH_2\ CH_2\ SO_3\ Na,$$

são algumas vezes usados como referência interna em solução aquosa. Desde que a quantidade usada seja suficiente para produzir um sinal fraco do pico metílico, o espectro dos grupos CH_2 não interfere. Exceto quando ocorrem efeitos de ligação hidrogênio, um pico de próton de referência de TMS em deuterocloroformio estará dentro de 0,01 a 0,03 ppm do mesmo pico de referência de DSS em água ou óxido de deutério. A acetonitrila e o dioxano são também usados como compostos de referência em solução aquosa. Quando os deslocamentos químicos são dados em Hz (dados em *v*), a frequência aplicada deve ser especificada. Os deslocamentos químicos podem, entretanto, ser especificados em unidades adimensionais (δ), independentes, portanto, da frequência aplicada, dividindo-se *v* pela frequência aplicada e multiplicando-se por10^6. Usando-se esta nova unidade, um pico de 60 Hz (*v* 60) a partir do TMS estará, quando a frequência aplicada é de 60 MHz, a δ 1,00 ou 1,00 ppm (SILVERSTEIN; BASSLER; MORRILL, 1991).

3.14.1 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear – NMR do Carbono 13 (^{13}C)

O núcleo do ^{12}C não é magneticamente ativo ($I = 0$), mas o núcleo do ^{13}C tem $I = 1/2$. Entretanto, desde que a abundância natural do ^{13}C é somente 1,1% do ^{12}C e sua sensibilidade somente cerca de 1,6% do ^{1}H, então a sensibilidade total do ^{13}C comparada com a do ^{1}H é cerca de 1/5700. As principais diferenças entre a NMR do ^{13}C e a NMR do ^{1}H são: - na comumente utilizada CDP (pulso composto desacoplado) ou no espectro ^{13}C próton

desacoplado de banda larga, os picos são únicos, a menos que a molécula contenha outros núcleos magneticamente ativos como o ^{2}H, ^{31}P ou o ^{19}F; - os picos do ^{13}C são distribuídos sobre uma faixa muito larga de deslocamento químico em comparação com a faixa de deslocamento químico do próton; a intensidade dos picos para o ^{13}C não está relacionada com o número de átomos de carbono em um dado pico de uma rotina espectral, devido aos grandes valores de T_1 (tempo de relaxação) e de ENO (efeito nuclear de overhauser); - os núcleos do ^{13}C são muito menos abundantes e muito menos sensíveis que o dos prótons, assim grandes amostras e muito mais tempo é necessário; - para um dado solvente deuterado, os picos do ^{13}C e ^{1}H do solvente diferem em multiplicidade. À primeira vista, o que foi resumido acima parece desencorajar o uso do espectro ^{13}C. Entretanto engenhosos recursos para estas dificuldades têm feito da NMR do ^{13}C uma ferramenta poderosa. De fato, lado a lado, a interpretação do espectro do ^{13}C e do ^{1}H fornece informações complementares (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2005).

O ^{13}C possui um spin nuclear de 1/2 e pode ser observado por NMR na freqüência de 10,705 MHz em um campo de 10.000 Gauss. Este tipo de análise é limitado devido à abundância isotrópica do ^{13}C ser somente 1,1% em relação ao ^{12}C, a ressonância do ^{13}C possuir uma sensibilidade de somente 1,6% da ressonância do ^{1}H e o tempo de relaxação ser maior para o ^{13}C que para o ^{1}H. Assim, para superar estas desvantagens são utilizadas amostras relativamente grandes e instrumentação de pulsos (utilizando transformadas de Fourier). Como o número de spin é o mesmo para o ^{13}C e o ^{1}H, as mesmas regras podem ser aplicadas na previsão da multiplicidade destas absorções. As constantes de acoplamento para $^{13}C—^{1}H$ são grandes (100 a 250 Hz) e por isto a interpretação do espectro pode ser dificultada pela superposição dos multipletes. Costuma-se simplificar o espectro pelo desacoplamento completo dos núcleos de ^{13}C de todos os núcleos de ^{1}H. Isto é feito por técnicas de dupla ressonância. O espectro obtido constitui-se em uma série de singletes, cada um correspondendo a cada variedade de átomo de carbono presente na molécula (SILVERSTEIN; BASSLER; MORRILL, 1991).

3.14.2 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear – NMR do Silício 29 (^{29}Si)

O silício, assim como o flúor, não ocorre naturalmente nos compostos orgânicos. O silício contido nos compostos orgânicos, entretanto está cada vez mais presente na química orgânica sintética e na química de polímeros. O núcleo do ^{29}Si é o único isótopo do silício que possui um momento magnético e uma abundância natural de 4,7%. Foi possível chegar ao

núcleo do ^{29}Si através do espectro NMR do próton no TMS (tetrametil-silano); um pequeno dublete com uma constante de acoplamento ($^{2}J_{SiH}$) de 6 Hz com uma intensidade de 2-3% de um pico amplificado de TMS. A sensibilidade do núcleo do ^{29}Si é cerca de duas vezes a sensibilidade do ^{13}C. A razão giromagnética para o ^{29}Si (γ_{Si}) é negativa (-5,319) de modo que para a rotina do espectro do próton desacoplado existe novamente a possibilidade do aumento do ENO (efeito nuclear de overhauser) do ^{29}Si ser negativo, dependendo naturalmente da importância relativa da relaxação bipolar do spin. Neste caso o ENO máximo é de -2,51. Esta situação é muito pior do que com os valores de ENO do ^{15}N porque somente valores de ENO entre -2,01 e o máximo de 2,51, efetivamente resultam em um "aumento". Todos os outros valores resultam em uma rede decrescente na intensidade do sinal, quando comparados ao que não tem o próton desacoplado. Ainda as condições experimentais devem ser cuidadosamente controladas para o máximo sinal, principalmente porque o núcleo ^{29}Si pode ter longas relaxações. O deslocamento químico para o ^{29}Si nos compostos orgânicos comuns é muito menor que para o ^{13}C nestes mesmos compostos. Esta faixa menor de deslocamento químico é provavelmente devido à ausência de múltiplas ligações com o silício (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2005).

3.15 ANÁLISE ELEMENTAR

A análise elementar, também chamada de microanálise, possibilita determinar os elementos que fazem parte de uma molécula, principalmente orgânica, através da pirólise do composto que se quer analisar e que contenha os elementos: O, C, S, N e H. Assim, analizando-se os gases resultantes de sua decomposição (exemplo: N_xO_x, SO_2, CO_2 e H_2O), pode-se determinar a composição percentual em massa desses elementos. O método analítico para o C consiste na combustão completa a 900 ºC da amostra de massa conhecida do material orgânico em estudo e a determinação da massa de CO_2 e H_2O formada. O vapor produzido pela reação é passado por um tubo contendo $CaCl_2$ para reter a umidade e depois por outro tubo contendo hidróxido de sódio, para reter o CO_2 em forma de $CaCO_3$, necessária para calcular a porcentagem de C e de H na amostra. Para a análise de N, os produtos são arrastados com um jato de He através de um forno a 750 ºC, no qual Cu aquecido reduz os óxidos de N ao elemento que é então separado e pesado. Para a análise do S, a amostra sofre combustão em uma atmosfera de O_2 em um tubo empacotado com WO_2 ou CuO; o SO_2 seco é absorvido por um reagente de Ag_2O, separado e determinado pelo detector; o O pode ser

determinado por diferença dos valores de C, H, N e S, e descontando o material inorgânico (cinzas), se houver (PAVIA; LAMPMAN; KRIZ, 2001).

3.16 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA-TGA

A cinética da termodegradação de um material pode ser estudada através da análise termogravimétrica, que é uma ferramenta muito útil, pois as informações podem ser obtidas a partir de um simples termograma. Com procedimentos experimentais, uma projeção do tempo de vida útil também pode ser obtida. O tempo de vida é considerado quando 5% de perda de massa é atingido (BARRAL, 2005).

No trabalho de Monier *et al*. (2010) os resultados da análise termogravimétrica mostraram que as primeiras cadeias de ligação cruzada do material CSIS, à base de quitosana, começaram sua degradação em cerca de 250 ºC e a temperatura final de decomposição foi de 650 ºC.

Pérez-Quintanilla *et al*. (2006) obtiveram as curvas termogravimétricas para a sílica mesoporosa modificada com 2-mercaptopirimidina, que permitiram informações relativas à estabilidade térmica, confirmando também a quantidade do composto imobilizado. Os perfis das curvas indicaram que a sílica não modificada teve uma perda em massa de 2,6% no primeiro estágio da decomposição, entre a temperatura ambiente e 120 ºC, devido à perda de água fisicamente adsorvida (processo endotérmico). Um segundo decréscimo de 0,1% na massa (entre 600 ºC e 800 ºC) foi atribuído ao aumento do número de pontes de siloxanos (Si-O-Si), devido à condensação isolada de grupos silanois (processo exotérmico). As curvas TGA do material modificado (funcionalizado) mostraram que o processo de degradação ocorreu entre 275 ºC e 700 ºC e a perda de peso em torno de 20%. Isto foi devido ao colapso de grupos pendentes ancorados sobre a superfície da sílica (processo exotérmico). Para a superfície ancorada, a suposição de um menor grau de condensação foi mascarada pela perda de matéria orgânica no segundo estágio da decomposição. A perda de massa observada para o material funcionalizado foi consistente com a quantidade do material modificador covalentemente ligado ao suporte, como calculado pela análise elementar (23%). A estabilidade térmica das amostras também ficou de acordo com os resultados prévios presentes na literatura para outras sílicas mesoporosas funcionalizadas.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 REAGENTES E SOLUÇÕES EMPREGADOS

4.1.1 Reagentes utilizados nas sínteses

a) Cloropropiltrietoxisilano, produto P.A. (Aldrich) sem tratamento.

b) Metanol, produto P.A. (Merck) sem tratamento.

c)Ácido Clorídrico (HCl) produto P.A. (Merck) sem tratamento.

d)ATD (2 - amino - 1,3,4 - tiadiazol) produto P.A. (Aldrich) sem tratamento.

e) 2-MCP (2 - mercaptopirimidina) produto P.A. (Aldrich) sem tratamento.

f) N, N - dimetilfornamida, produto P.A. (Aldrich), previamente colocado em peneira molecular de 4 Å ativada a 250ºC.

g)Tolueno, produto P.A. (Mallinckrodt) sem tratamento.

4.1.2 Soluções utilizadas na lavagem e purificação dos materiais sintetizados

a) Etanol, produto P.A. (Merck).

b) Água destilada e deionizada, utilizada também em toda a lavagem da vidraria.

4.1.3 Reagentes utilizados nas determinações dos cátions em solução

a) Ácido Etilenodiaminatetraacético (EDTA), produto P.A. (Merck), seco em estufa a 80ºC por um período de trinta minutos.

b) Cloreto de Cobre II dihidratado ($CuCl_2$. $2H_2O$), produto P.A. (Vetec), sem tratamento.

c)Brometo de Cobre II ($CuBr_2$), 99%, (Aldrich), sem tratamento.

d) Perclorato de Cobre II hexahidratado [$Cu(ClO_4)_2$. $6H_2O$], 98%, (Aldrich), sem tratamento.

e) Cloreto de Cobalto II hexahidratado [($CoCl_2$). $6H_2O$], produto P.A. (Vetec), sem tratamento.

f) Brometo de Cobalto II ($CoBr_2$), 99%, (Aldrich), sem tratamento.

g) Perclorato de Cobalto II hexahidratado [$Co(ClO_4)_2$. $6H_2O$], (Aldrich), sem tratamento.

h) Cloreto de Níquel hexahidratado ($NiCl_2$. $6H_2O$), produto P.A. (Vetec), sem tratamento.

i) Brometo de Níquel II ($NiBr_2$), 98%, (Aldrich), sem tratamento.

j) Perclorato de Níquel II hexahidratado [$Ni(ClO_4)_2$. $6H_2O$], (Aldrich), sem tratamento.

k) Cloreto de Amônio (NH_4Cl) produto P.A. (Merck), sem tratamento.
l) Hidróxido de Amônio (NH_4OH) produto P.A. (Vetec) sem tratamento.
m) Murexida, produto P.A. (Aldrich) sem tratamento.
n) Alaranjado de Xilenol, produto P.A. (Vetec) sem tratamento.
o) Acetona, produto P.A. (Merck) sem tratamento.
p)Água destilada e deionizada.
q) Etanol, produto P.A. (Merck) sem tratamento.

4.2 PREPARAÇÃO E FUNCIONALIZAÇÃO DOS MATERIAIS

Aqui é descrita a síntese da nanoplataforma de silsesquioxano (OCS) e suas funcionalizações com os grupos complexantes: 2-mercaptopirimidina (2-MCP) e o 2-amino-1,3,4-tiadiazol (ATD).

4.2.1 Síntese da nanoplataforma Octa (3-Cloropropil) silsesquioxano (OCS)

A nanoplataforma (OCS) foi sintetizada seguindo procedimento descrito na literatura (CHANGYOU; CHUNYE, 2000; LICKISS; RATABOUL, 2008).

Em um balão reacional com capacidade de 5 L foram adicionados inicialmente 4 L de Metanol e 135 ml de ácido clorídrico. O sistema foi colocado sob agitação mecânica e foi adicionado lentamente 226,5 ml (215 g, 95%) de 3-cloropropiltrietoxisilano. O sistema foi mantido em agitação mecânica à temperatura ambiente por um período de 8 semanas. Após o período reacional houve o aparecimento de um sólido branco, que foi filtrado a vácuo. O sólido foi lavado à temperatura ambiente com metanol (P.A.). O sólido foi seco em estufa a vácuo por 4 h a 120 ºC (393 K) e, posteriormente, lavado a quente em Soxhlet, com metanol (P.A.). O rendimento do octa (3-cloropropil) silsesquioxano foi de 35% (m/m). O sólido obtido foi o octa (3-cloropropil) silsesquioxano, abreviado como OCS e confirmado em técnicas analíticas.

4.2.2 Funcionalização do Octa (3-cloropropil) silsesquioxano com os complexantes

A nanoplataforma de Octa (3-cloropropil) silsesquioxano foi funcionalizada com dois grupos complexantes.

4.2.2.1 Funcionalização do OCS com o 2-MCP (2-mercaptopirimidina)

A síntese foi feita com base no trabalho de Costa (2009) com modificações. Em um frasco reacional foram adicionados 20 g de 2-mercaptopirimidina (2-MCP), 23,14 g de Octa (3-cloropropil) silsesquioxano (OCS), 90 ml de tolueno e 450 ml de dimetilformamida (DMF). A proporção de mols de OCS para 2-MCP foi de 1:8. O sistema reacional foi submetido a aquecimento e agitação mecânica por 7 dias. A temperatura foi elevada gradualmente da seguinte maneira: 70 ºC (343K) no primeiro dia, 120 ºC (393K) no segundo dia, 150 ºC (423K) no terceiro dia (começou a refluxar), 160 ºC (433K) no quarto dia até completar os 7 dias. A reação foi interrompida e o conteúdo do frasco reacional foi disperso em 10 litros de água destilada e deionizada. Um produto sólido precipitou (sólido, com coloração marrom escuro), em seguida foi filtrado em papel filtro de 8 μm e seco em estufa a 130 ºC (403 K) por 4 horas. O sólido seco foi então lavado em Soxhlet com etanol durante 48 horas e seco novamente em estufa a 130 ºC (403 K) por 4 horas. Foram sintetizados 29,08 g de 2-MCP-SSQ com rendimento de 67,4% (m/m). O material sintetizado resultante foi denominado de Octa (3-2-mercaptopirimidinapropil) silsesquioxano e abreviado como 2-MCP-SSQ.

4.2.2.2 Funcionalização do OCS com o ATD (2-amino-1,3,4-tiadiazol)

A síntese foi feita com base no trabalho de Costa (2009) com modificações. Em um frasco reacional foram adicionados 25 g de 2-amino-1,3,4- tiadiazol (ATD), 42,72 g de Octa (3-cloropropil) silsesquioxano (OCS) e 500 ml de dimetilformamida (DMF). A proporção de mols de OCS para ATD foi de 1:6. O sistema reacional foi submetido a aquecimento e agitação mecânica por 7 dias. A temperatura foi elevada gradualmente da seguinte maneira: 70 ºC (343K) no primeiro dia, 120 ºC (393K) no segundo dia, 150 ºC (423K) no terceiro dia (daquí em diante começou a refluxar), 160 ºC (433K) no quarto dia até completar os 7 dias. Então, a reação foi interrompida e o conteúdo do frasco reacional foi adicionado em 2,5 L de etanol, formando uma fase sólida de cor amarela (o sólido só apareceu após o material ter sido adicionado em etanol para que precipitasse). Em seguida o excesso de etanol foi removido e o material precipitado foi seco em estufa a 130 ºC (403 K) por 4 horas. O sólido seco foi então lavado em Soxhlet com etanol durante 48 horas e seco novamente em estufa a 130 ºC (403 K) por 4 horas. Foram sintetizados 31,22 g de ATD-SSQ com rendimento de 46,1% (m/m). O

material sintetizado resultante foi denominado de Octa (3-2-amino-1,3,4-tiadiazolpropil) silsesquioxano e abreviado como ATD-SSQ.

4.3 TÉCNICAS UTILIZADAS NAS CARACTERIZAÇÕES DOS MATERIAIS SINTETIZADOS

4.3.1 Técnica de Espectroscopia no Infravermelho - FTIR

O aparelho utilizado nas análises de espectroscopia de infravermelho para a caracterização dos materiais sintetizados neste trabalho foi o de marca e modelo NICOLET FTIR NEXUS ^{TM}670 com resolução de 4 cm^{-1}, 32 scan e software OMNIC®. As amostras foram preparadas em pastilhas com KBr.

4.3.2 Estudos de Ressonância Magnética Nuclear – NMR

Os espectros de ressonância magnética nuclear no estado sólido de ^{29}Si (59,5 MHz) e ^{13}C (75,4 MHz) foram obtidos em um espectrofotômetro INOVA 300-Varian com rotor de nitreto de silício. O experimento ^{29}Si foi realizado usando um tempo de aquisição de 0,005 s, pulso de 84,4°, com 156 repetições, uma razão de rotação de 2300 e um tempo médio de 2h. O ^{13}C foi realizado usando um tempo de aquisição de 0,005 s, pulso de 28,4°, com 13300 repetições e um tempo médio de 15h.

4.3.3 Microscopia eletrônica de varredura

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.

4.3.4 Análise elementar de nitrogênio

As amostras dos silsesquioxanos funcionalizados (2-MCP-SSQ e ATD-SSQ) foram submetidas às análises para a determinação do percentual de nitrogênio. Através desta porcentagem foi possível determinar quantitativamente o grau de funcionalização dos materiais sintetizados contendo o 2-mercaptopirimidina e o 2-amino-1,3,4-tiadiazol ancorados

no Octa (3-cloropropil) silsesquioxano. Essas análises foram realizadas em um aparelho *Perkin-Elmer*, modelo 2400 na Universidade de Campinas.

4.3.5 Análises Termogravimétricas (TGA)

As análises termogravimétricas das amostras foram realizadas utilizando o equipamento NETZSCH TG 209 do Laboratório de Análise Térmica da FCT/UNESP - Presidente Prudente/SP. As curvas termogravimétricas foram obtidas utilizando amostras com aproximadamente 8 mg colocadas em cadinhos do tipo Al_2O_3 e submetidas a um programa controlado de temperatura sob atmosfera de ar e nitrogênio com fluxo de 25 ml min^{-1}, com uma razão de aquecimento de 10°C min^{-1}. e abrangendo a faixa de 21°C até 950°C.

4.4 PROCEDIMENTOS UTILIZADOS NA ADSORÇÃO DOS ÍONS METÁLICOS

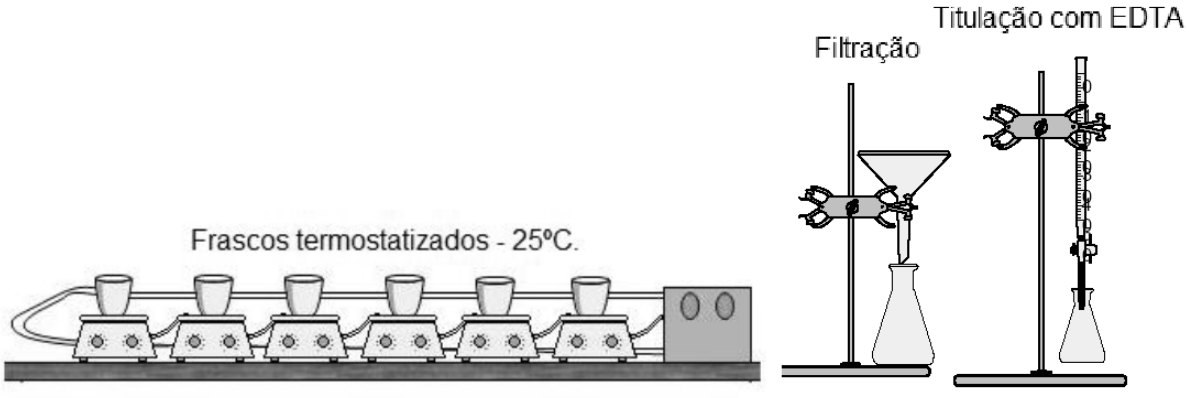
Foi utilizado o método de "Batch" (batelada). Cada experimento de adsorção proporcionou oito pontos experimentais que foram plotados em um gráfico chamado isoterma de adsorção. Os testes de adsorção foram dependentes de três parâmetros básicos: tipo de adsorvente (2-MCP-SSQ e ATD-SSQ), concentração do íon metálico (Cu^{+2}, Co^{+2} e Ni^{+2}) e contra-íon (Cl^-, Br^- e ClO_4^-), tipo de solvente (água, etanol e acetona) e temperatura do meio reacional. A adsorção do Ni^{+2} com o 2-MCP-SSQ e com o ATD-SSQ em meio cetônico não foi realizada, pois o sal $NiCl_2$ não é solúvel em acetona. Os testes de cinética e de termodinâmica de adsorção foram realizados para os cátions Cu^{+2}, Co^{+2} e Ni^{+2} e o contra íon Cl^-, com os adsorventes 2-MCP-SSQ e ATD-SSQ em meio aquoso e etanólico.

4.4.1 Metodologia para a realização dos testes de adsorção dos íons metálicos sobre a superfície dos materiais organofuncionalizados

Para a construção das isotermas de adsorção foram realizados os seguintes procedimentos. Soluções estoques dos sais de íons metálicos foram preparadas nos meios aquoso, alcoólico e cetônico com concentrações em torno de $5{,}0.10^{-3}$ mol L^{-1} (DIAS FILHO, 1994; BRITTO, 2005). Após a determinação da concentração por titulação complexométrica com solução padrão de EDTA $1{,}0.10^{-2}$ mol L^{-1}, a solução estoque foi diluída para obter soluções com concentrações diferentes que foram utilizadas no processo de adsorção. Assim, alíquotas da solução padrão (de 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40 e 50 ml) foram colocadas em balões

volumétricos de 50 ml, os quais foram completados até 50 ml com o solvente correspondente para cada teste. A alíquota de 50 ml obviamente não precisou ser completada com o solvente correspondente, pois foi a alíquota de concentração máxima, ou seja, a própria solução estoque. Em erlenmeyers de 100 ml foi adicionado aproximadamente 100 mg do material organofuncionalizado (2-MCP-SSQ ou ATD-SSQ) juntamente com os 50 ml das soluções de concentrações conhecidas. As adsorções em soluções aquosas foram realizadas em pH = 5. Os erlenmeyers com o material adsorvente e a solução de íon metálico ficaram sob agitação por 40 minutos (tempo de contato e número de rotações por minuto foram determinadas em testes preliminares) a 25ºC (298 K). Em seguida as soluções foram filtradas em papel de filtro de 8 μm (faixa azul). Foram retiradas três alíquotas (triplicata) de 10 ml das soluções filtradas para as determinações das concentrações dos cátions metálicos que não foram adsorvidos. Estas determinações foram feitas por titulação complexométrica com EDTA. As alíquotas com os solventes etanol e acetona foram evaporadas lentamente e em seguida foi adicionada água bidestilada para dissolver o sal. Foram adicionados tampão e indicador apropriado para a determinação do metal em cada alíquota, conforme Vogel (1981), e procedeu-se a titulação complexométrica com EDTA, adicionado por meio de uma microbureta de 10 ml (Metrohm-E457). A Figura 15 ilustra um exemplo do sistema onde foram realizados os experimentos de adsorção.

Figura 15 – Representação esquemática do sistema utilizado nos testes de adsorção



Fonte: Adaptado de Soares (2011)

4.4.2 Metodologia para a realização dos testes de cinética e de difusão dos processos de adsorção

Os testes de cinética e de difusão dos processos de adsorção foram realizados para os cátions Cu^{+2}, Co^{+2} e Ni^{+2} e o contra íon Cl^{-} com os adsorventes 2-MCP-SSQ e ATD-SSQ em meio aquoso e etanólico. Nos testes de adsorção cinco alíquotas de 50 ml de solução estoque (concentração máxima a ser testada) foram colocadas em erlenmeyers de 100 ml juntamente com 100 mg do adsorvente correspondente. As adsorções em soluções aquosas foram realizadas em pH = 5. Estes cinco testes de cinética de adsorção foram iterrompidos nos tempos de 10, 20, 25, 30, 40 e 50 minutos. As determinações das concentrações dos íons metálicos foram realizadas como descrito no item 4.4.1. Foram construídos as tabelas e gráficos de cinética de adsorção possibilitando a determinação dos modelos cinéticos e de difusão que se ajustaram aos dados experimentais.

4.4.3 Metodologia para a realização dos testes de adsorção para obtenção dos parâmetros termodinâmicos

Os testes de adsorção para determinação dos parâmetros termodinâmicos de adsorção foram realizados para os cátions Cu^{+2}, Co^{+2} e Ni^{+2} e o contra íon Cl^{-}, com os adsorventes 2-MCP-SSQ e ATD-SSQ em meio aquoso e etanólico.

Nesses testes, 100 mg do adsorvente foram adicionados a cinco erlenmeyers de 100 ml com amostras de 50 ml da solução estoque do íon metálico. As adsorções em soluções aquosas foram realizadas em pH = 5. As soluções foram mantidas sob agitação mecânica por 40 minutos, em temperaturas de 25, 35, 45, 55 e 62ºC. As concentrações dos íons metálicos foram determinadas conforme procedimento descrito no item 4.4.1. Foram construídos as tabelas e gráficos que possibilitaram obter informações se o processo de adsorção é exotérmico ou endotérmico, se é espontâneo ou não-espontâneo e se é químico ou físico.

4.5 PREPARO DAS SOLUÇÕES UTILIZADAS NOS PROCESSOS DE ADSORÇÃO

4.5.1 Preparo da solução de ácido etilenodiaminatetraacético (EDTA) 0,01 mol.L^{-1}

A uma massa de 3,72 g de EDTA, desidratado em estufa, foi disperso em água destilada e o volume foi completado para 1000 ml em um balão volumétrico, obtendo assim uma solução 0,01 mol L^{-1}.

4.5.2 Preparo do Indicador de Murexida

Uma massa de 0,2 g de murexida com 100 g de cloreto de sódio P.A. foi triturada em almofariz e o material foi estocado em local seco e escuro. (VOGEL, 1981).

4.5.3 Preparo de Indicador Alaranjado de Xilenol

Uma quantidade de 0.5 g do indicador alaranjado de xilenol foi dissolvida em 100 ml de água (VOGEL, 1981).

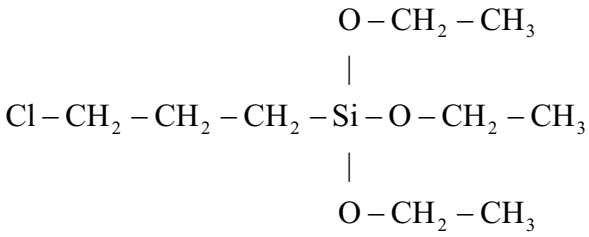
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO OCTA (3-CLOROPROPIL) SILSESQUIOXANO (OCS)

5.1.1 Síntese do octa (3-cloropropil) silsesquioxano (OCS)

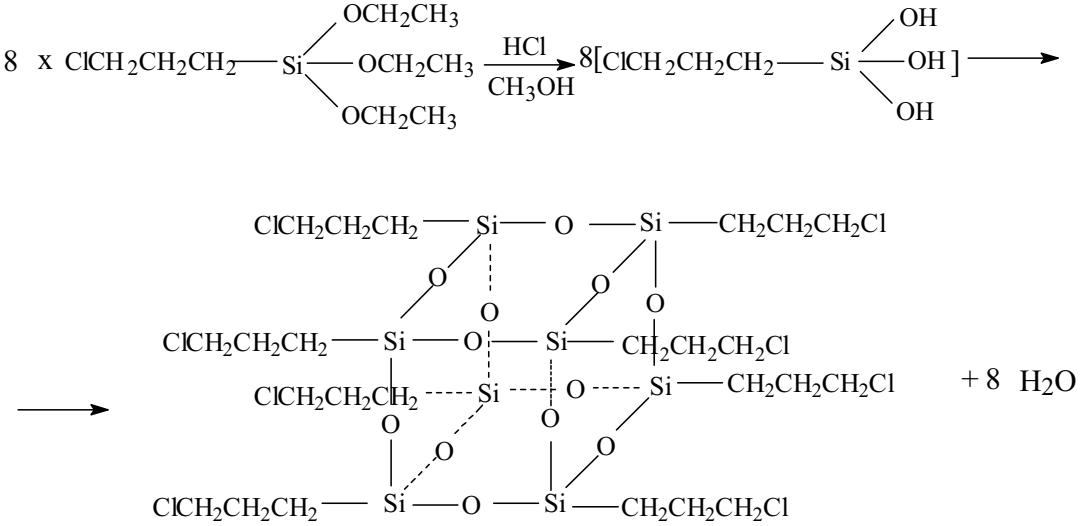
A síntese do octa (3-cloropropil) silsesquioxano (OCS), foi efetuada por meio da condensação hidrolítica (hidrólise ácida) do 3-cloropropiltrietoxisilano (Figura 16) com o ácido clorídrico (HCl) como catalisador e o metanol como solvente (Figura 17) (CHANGYOU; CHUNYE, 2000; LICKISS; RATABOUL, 2008; ZHANG *et al*., 2010).

Figura 16 – Molécula do 3-cloropropiltrietoxisilano



Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 17 – Representação esquemática da síntese do octa (3-cloropropil) silsesquioxano partindo do 3-cloropropiltrietoxisilano



Fonte: Dados da pesquisa do autor

O 3-cloropropiltrietoxisilano (Figura 16) é um monômero de silício trifuncional. Na reação de síntese do OCS (Figura 17), os grupos Si–OH (derivados dos grupos Si–OCH_2–CH_3 presentes no 3-cloropropiltrietoxisilano que reagiram) tendem a sofrer reação de condensação e eliminar água (SHRIVER; ATKINS, 2003). Os grupos Si–OH (silanóis) condensam com outros grupos Si–OH, formando grupos Si–O–Si (silóxidos), que são agrupados de modo a construírem a estrutura semelhante à de um cubo.

5.1.2 Espectros de FTIR do octa (3-cloropropil) silsesquioxano (OCS)

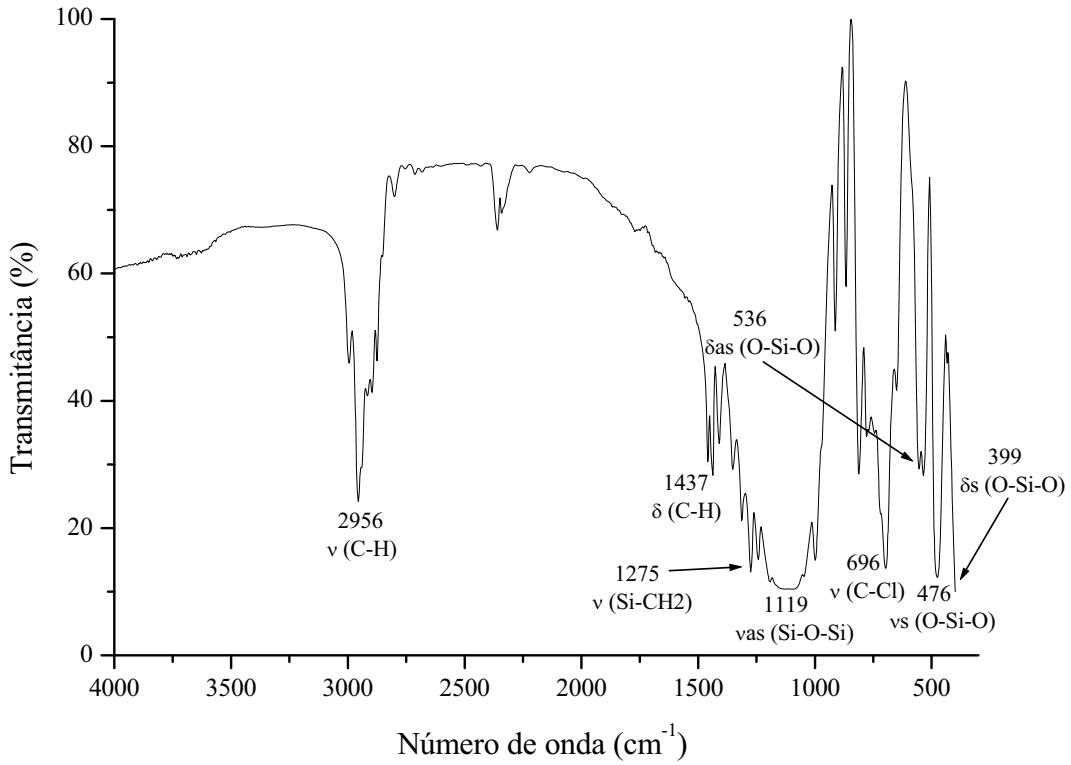
Os números de ondas das freqüências vibracionais fundamentais do espectro infravermelho para o octa (3-cloropropil) silsesquioxano (OCS) estão listados na Tabela 5 e ilustrados na Figura 18.

Tabela 5 - Atribuições para as principais bandas do espectro no infravermelho do OCS

Atribuição*	Número de onda (cm^{-1})
δ_s (O–Si–O)	399
ν_s (O–Si–O)	476
δ_{as} (O–Si–O)	536
ν (C–Cl)	696
ν_{as} (Si–O–Si)	1119
ν (Si–CH_2)	1275
δ (C–H)	1437
ν (C–H)	2956

*ν (deformação axial); δ (deformação angular); as (assimétrica); s (simétrica).
Fonte: Dados da pesquisa do autor; Bärtsch *et al*. (1994); Bornhauser, Calzaferri e Spectrochim (1990); Frye e Collins (1970) apud Lickiss e Rataboul (2008); Silverstein, Webster e Kiemle (2005).

Figura 18 – Espectro na região do infravermelho de octa (3-cloropropil) silsesquioxano



*ν (deformação axial); δ (deformação angular); as (assimétrica); s (simétrica).
Fonte: Dados da pesquisa do autor; Bärtsch *et al*. (1994); Bornhauser, Calzaferri e Spectrochim (1990); Frye e Collins (1970) apud Lickiss e Rataboul (2008); Silverstein, Webster e Kiemle (2005).

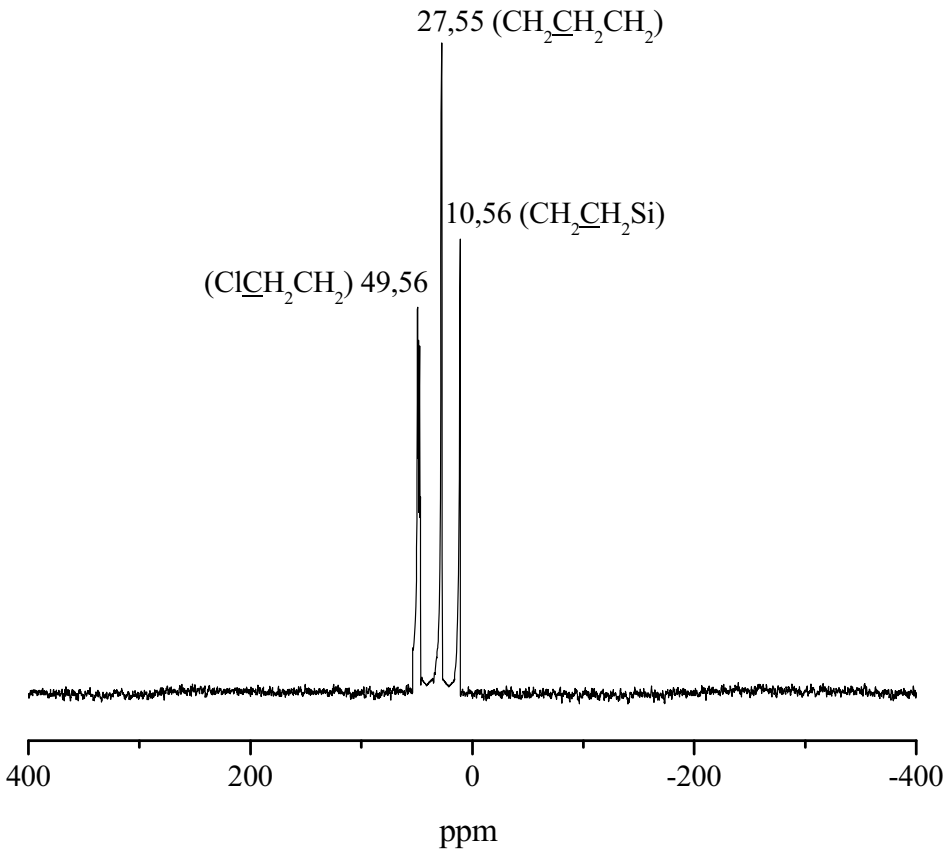
As vibrações com bandas em torno de 399 cm^{-1}, 476 cm^{-1}, 536 cm^{-1} e 1119 cm^{-1} foram atribuídas, respectivamente, à deformação angular simétrica δ_s (O–Si–O), ao estiramento simétrico ν_s (O–Si–O), à deformação angular assimétrica δ_{as} (O–Si–O) e ao estiramento assimétrico ν_{as} (Si–O–Si) (BÄRTSCH *et al*., 1994; BORNHAUSER; CALZAFERRI; SPECTROCHIM, 1990; FRYE; COLLINS, 1970 apud LICKISS; RATABOUL, 2008).

A banda em aproximadamente 2956 cm^{-1} foi atribuída à deformação axial ν (C–H) no grupo CH_2. Em uma região de aproximadamente 696 cm^{-1} existe a banda que foi atribuída às vibrações de deformação axial ν (C–Cl). A banda na região próxima a 1275 cm^{-1} foi atribuída à deformação axial ν (Si–CH_2). A vibração referente à banda de 1437 cm^{-1} foi atribuída à deformação angular δ (C–H) da ligação entre o carbono e o hidrogênio no grupo CH_2 (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2005).

5.1.3 NMR do octa (3-cloropropil) silsesquioxano

A análise do espectro de NMR ^{13}C do octa (3-cloropropil) silsesquioxano está ilustrada na Figura 19.

Figura 19 – Espectro de NMR ^{13}C no estado sólido do octa (3-cloropropil) silsesquioxano

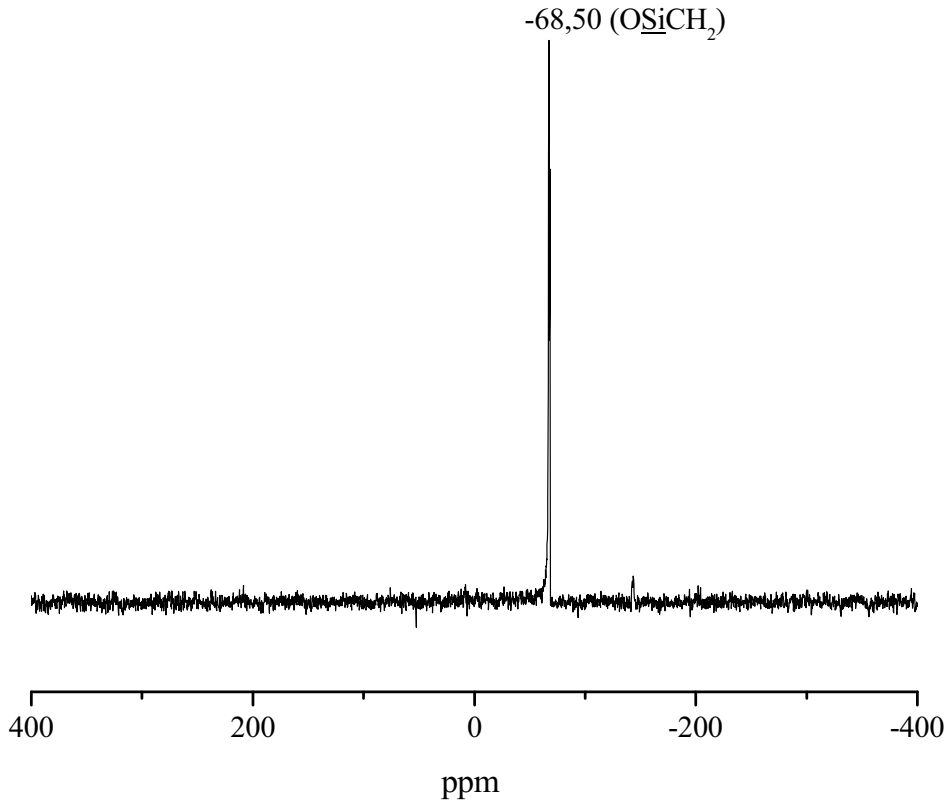


Fonte: Dados da pesquisa do autor; Changyou e Chunye (2000); Silverstein, Webster e Kiemle (2005)

São observados três picos situados em 10,56, 27,55 e 49,56 ppm, foram atribuídos respectivamente, aos átomos de carbono ($CH_2\underline{C}H_2Si$), ($CH_2\underline{C}H_2CH_2$) e ($Cl\underline{C}H_2CH_2$), do grupo cloropropil ligado à caixa do oligosilsesquioxano (CHANGYOU; CHUNYE, 2000; SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2005).

O espectro de NMR ^{29}Si no estado sólido do octa (3-cloropropil) silsesquioxano está ilustrado na Figura 20.

Figura 20 – Espectro de NMR ^{29}Si no estado sólido do octa (3-cloropropil) silsesquioxano



Fonte: Dados da pesquisa do autor; Changyou e Chunye (2000)

No espectro de NMR ^{29}Si, a presença de apenas um pico em -68,50 ppm, foi atribuído ao silício ($O\underline{Si}CH_2$). Este átomo de silício está presente na estrutura do oligômero poliédrico de silsesquioxano (CHANGYOU; CHUNYE, 2000). Assim, os espectros de NMR ^{13}C e NMR ^{29}Si contribuem para a confirmação de que o octa (3-cloropropil) silsesquioxano foi sintetizado com sucesso.

5.2 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO OCTA (3-2-MERCAPTOPIRIMIDINAPROPIL) SILSESQUIOXANO (2-MCP-SSQ)

5.2.1 Espectro FTIR do 2-MCP

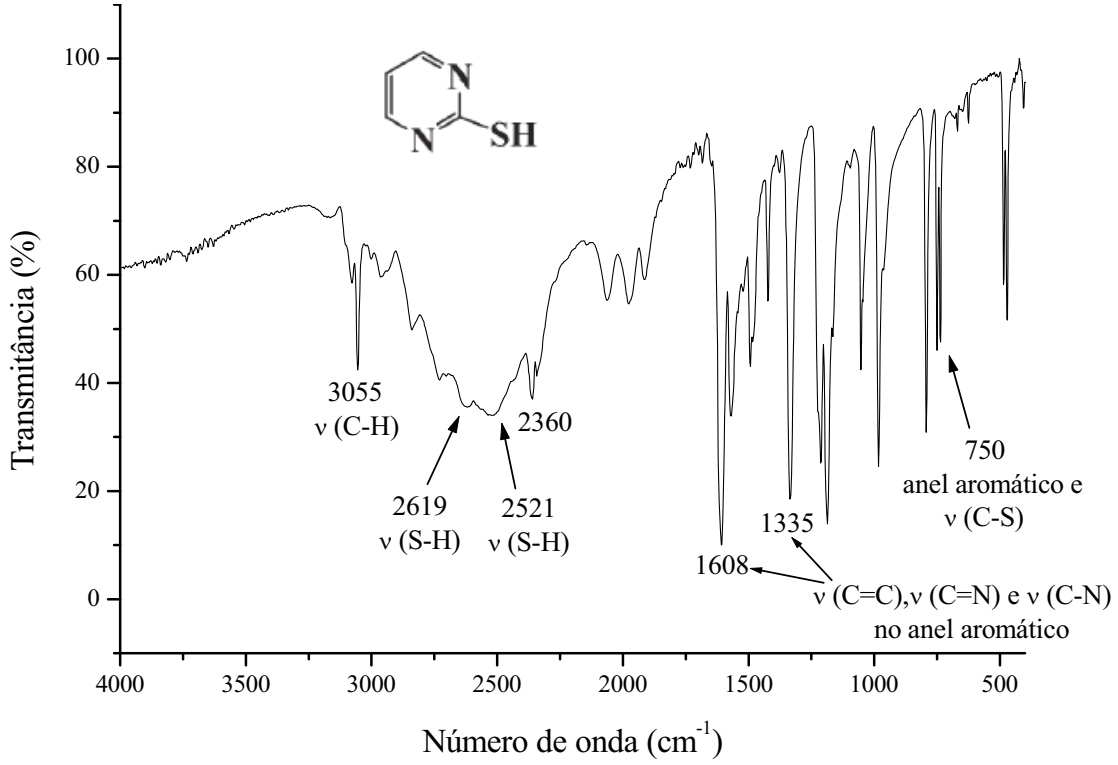
As atribuições dos principais números de onda do espectro na região do infravermelho do 2-mercaptopirimidina (2-MCP) estão listadas na Tabela 6 e ilustradas na Figura 21.

Tabela 6 - Atribuições para as principais bandas do espectro no infravermelho do 2-MCP

Atribuição*	Número de onda (cm^{-1})
Distorsão no anel aromático e ν (C–S)	750
ν (C=C), ν (C=N) e ν (C–N) no anel aromático	1335 até 1608
ν (S–H)	2521 até 2619
ν (C–H)	3055

*ν (deformação axial)
Fonte: Dados do próprio autor; Silverstein; Bassler; Morrill (1991); Britto (2005)

Figura 21 – Espectro na região do infravermelho do 2-mercaptopirimidina (2-MCP)



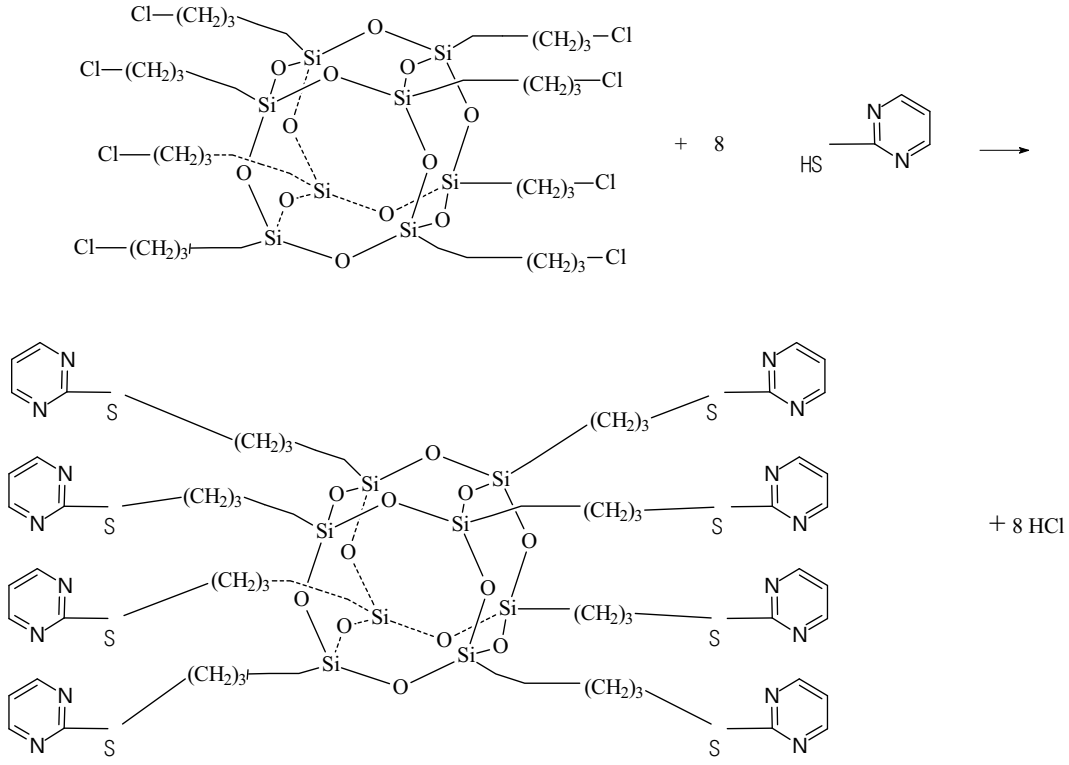
*ν (deformação axial)
Fonte: Dados da pesquisa do autor; Silverstein, Bassler e Morrill (1991); Britto (2005)

A vibração com número de onda de 3055 cm^{-1} foi atribuída à deformação axial ν (C–H) no anel aromático. As vibrações entre 2521 cm^{-1} e 2619 cm^{-1} foram atribuídas à deformação axial ν (S–H). As vibrações entre 1335 cm^{-1} e 1608 cm^{-1} foram atribuídas às deformações axiais ν (C=C), ν (C=N) e ν (C–N) no anel aromático e bandas do esqueleto. A vibração em 750 cm^{-1} foi atribuíada à uma distorsão no plano do anel aromático e a deformação axial ν (C–S) (BRITTO, 2005; SILVERSTEIN; BASSLER; MORRILL, 1991).

5.2.2 Síntese do octa (3-2-mercaptopirimidinapropil) silsesquioxano (2-MCP-SSQ)

A reação entre o OCS e 2-MCP, pode ser representada esquemáticamente conforme a Figura 22.

Figura 22 – Representação esquemática da síntese do octa (3-2-mercaptopirimidinapropil) silsesquioxano (2-MCP-SSQ)



Fonte: Dados da pesquisa do autor

Devido à eletronegatividade, o átomo de carbono ligado ao cloro é um centro eletrofílico. Portanto é susceptível ao ataque por um nucleófilo. Assim o átomo de cloro (Cl) ligado covalentemente no octa (3-cloropropil) silsesquioxano, representa um centro susceptível ao ataque nucleofílico (TUNDO; VENTURELLO, 1981). A ligação da molécula organofuncional 2-MCP com o OCS deve ocorrer por meio do átomo de enxofre exocíclico, conforme descrito na literatura (CESTARI; AIROLDI, 1995; SIMONOVA *et al*., 1987). Ainda com relação à funcionalização, Moreira *et al*. (1990) sintetizaram a sílica gel com o grupo 3-cloropropil, funcionalizaram com o 2-mercaptobenzimidazol e o espectro na região do infravermelho da sílica modificada indicou também que a ligação do grupo funcional ocorreu por meio do átomo de enxofre exocíclico. Além disso, se a ligação do grupo funcional fosse através do átomo de nitrogênio, o anel aromático não seria mantido. O 2-MCP, que é o agente modificador, possui a vibração ν (C–S) em 750 cm^{-1} e o 2-MCP-SSQ apresenta uma

vibração próxima a este número de onda, sugerindo ser relativa à mesma ν (C–S) presente no 2-MCP que se ligou ao OCS. As vibrações entre 2521 cm^{-1} e 2619 cm^{-1} que foram atribuídas à deformação axial ν (S–H) no 2-MCP (Figura 21) não estão presentes no 2-MCP-SSQ (Figura 23), confirmando a ligação do S ao carbono. Isto contribui para a confirmação de que a estrutura do 2-MCP-SSQ foi sintetizada com sucesso.

5.2.3 Caracterização do octa (3-2-mercaptopirimidinapropil) silsesquioxano (2-MCP-SSQ) por meio do espectro infravermelho (FTIR)

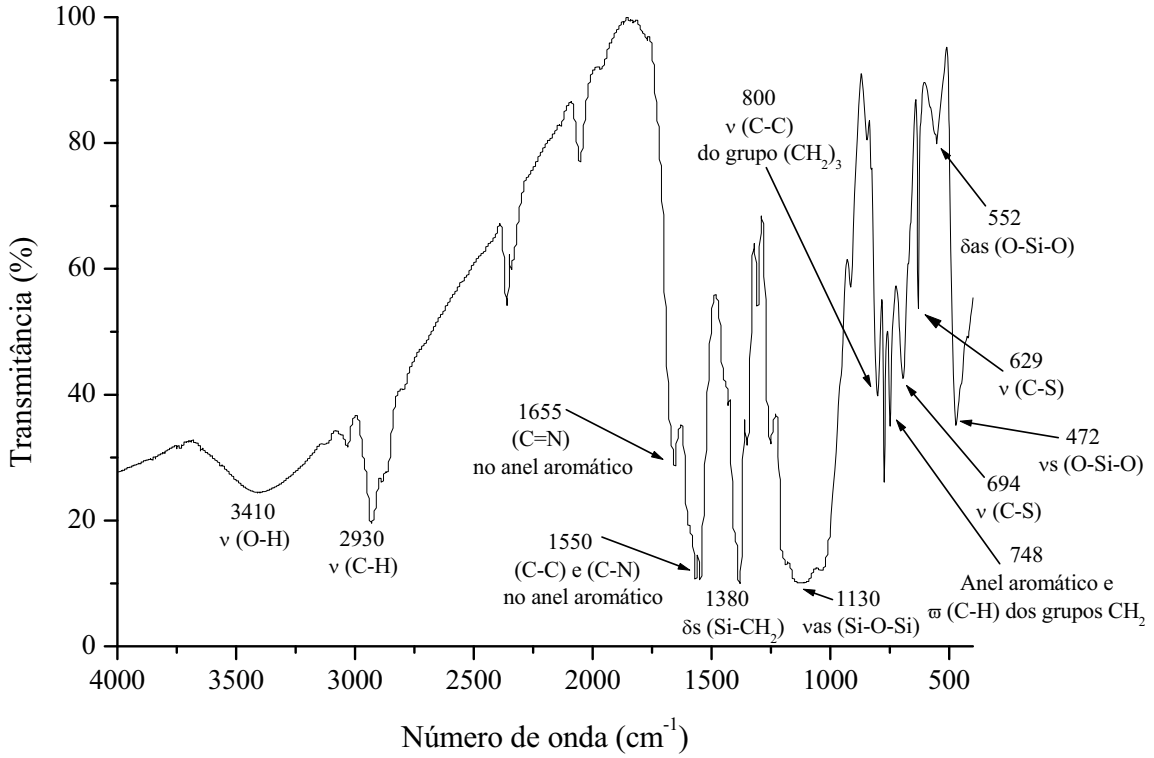
As atribuições dos números de onda vibracionais fundamentais do espectro na região do infravermelho para o octa (3-2-mercaptopirimidinapropil) silsesquioxano (2-MCP-SSQ) (Figura 23) estão listados na Tabela 7.

Tabela 7 - Atribuições para as principais bandas do espectro no infravermelho do octa (3-2-mercaptopirimidinapropil) silsesquioxano (2-MCP-SSQ)

Atribuição*	Número de onda (cm^{-1})
ν_s (O–Si–O)	472
δ_{as} (O–Si–O)	552
ν (C–S)	629 ou 694
Anel aromático e ω (C–H) dos grupos CH_2	748
ν (C–C) do grupo $(CH_2)_3$	800
ν_{as} (Si–O–Si)	1130
δ_s (Si–CH_2)	1380
Ligações C–C e C–N no anel aromático	1550
Ligação C=N no anel aromático	1655
ν (C–H)	2930
ν (O-H)	3300 até 3650

*ν (deformação axial); δ (deformação angular); ω (deformação angular fora do plano); as (assimétrica); s (simétrica).
Fonte: Dados da pesquisa do autor; Bärtsch *et el*. (1994); Bornhauser *et al*. (1990); Frye e Collins (1970) apud Lickiss e Rataboul (2008); Silverstein *et al*. (1991); Silverstein *et al*. (2005)

Figura 23 – Espectro na região do infravermelho do octa (3-2-mercaptopirimidinapropil) silsesquioxano (2-MCP-SSQ)



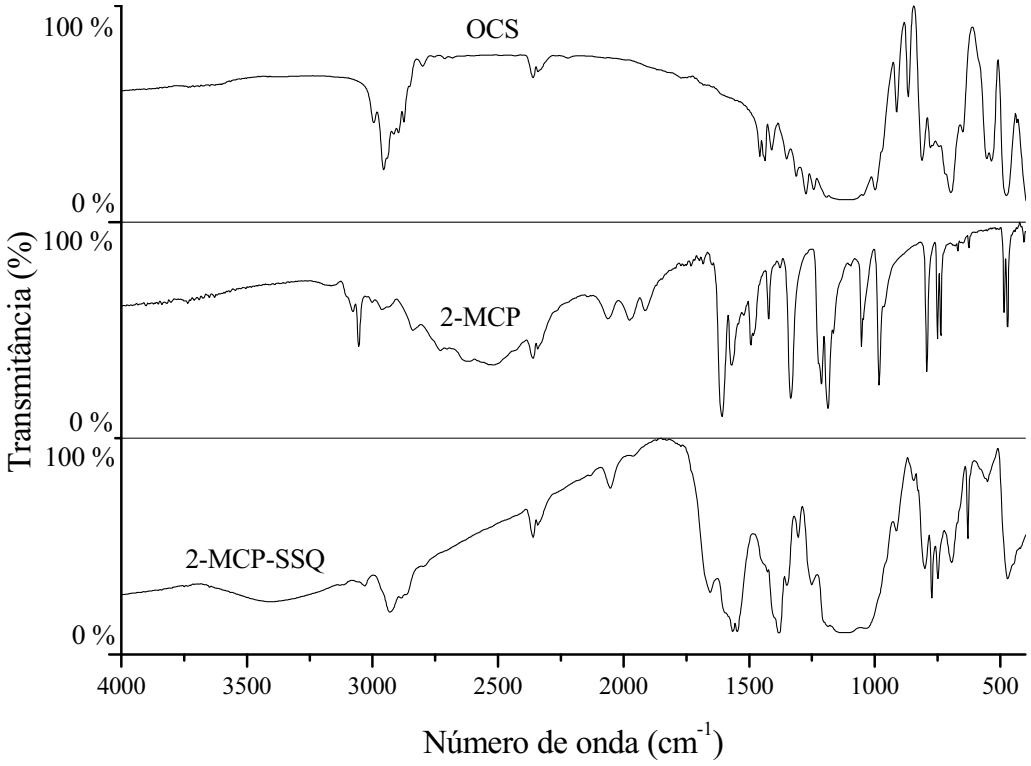
*ν (deformação axial); δ (deformação angular); ω (deformação angular fora do plano); as (assimétrica); s (simétrica).
Fonte: Dados da pesquisa do autor; Bärtsch *et el*. (1994); Bornhauser *et al*. (1990); Frye e Collins (1970) apud Lickiss e Rataboul (2008); Silverstein *et al*. (1991); Silverstein *et al*. (2005)

As vibrações com números de onda de 472 cm^{-1} e 552 cm^{-1} foram atribuídas, respectivamente, ao estiramento simétrico ν_s (O–Si–O) e à deformação angular assimétrica δ_{as} (O–Si–O) (BÄRTSCH *et al*., 1994; BORNHAUSER *et al*., 1990; FRYE; COLLINS, 1970 apud LICKISS; RATABOUL, 2008). As vibrações com números de onda de 629 cm^{-1} ou de 694 cm^{-1} foram atribuídas à deformação axial da ligação ν (C–S). A vibração com número de onda de 748 cm^{-1} foi atribuída à deformação angular fora do plano ω (C–H) dos grupos CH_2 e ao anel do grupo funcionalizador 2-MCP (SILVERSTEIN *et al*., 1991). A vibração com número de onda de 800 cm^{-1} foi atribuída à deformação axial da ligação ν (C–C) do grupo $(CH_2)_3$ (SILVERSTEIN *et al*., 2005). As bandas em 1130 cm^{-1} e 1380 cm^{-1} foram atribuídas, respectivamente, ao estiramento assimétrico ν_{as} (Si–O–Si) e à deformação angular simétrica da ligação δ_s (Si–CH_2). A vibração com número de onda de 1550 cm^{-1} foi atribuída à vibração do anel do grupo funcionalizador 2-MCP que contém as ligações C–C e C–N. A vibração com número de onda de 1655 cm^{-1} foi atribuída ao anel do grupo funcionalizador 2-MCP que contém a ligação C=N. As vibrações entre 2521 cm^{-1} e 2619 cm^{-1} que foram atribuídas à deformação axial ν (S–H) no 2-MCP (Figura 21) não estão presentes no 2-MCP-SSQ (Fíguras

23 e 24), confirmando a ligação do S (presente no 2-MCP) ao carbono. A vibração com número de onda de 2930 cm^{-1} foi atribuída à deformação axial ν (C–H) do grupo CH_2. A larga faixa de frequências com números de onda de entre 3650 cm^{-1} e 3300 cm^{-1} foi atribuída à deformação axial ν (O-H) devido à H_2O (SILVERSTEIN *et al*., 1991).

Na Figura 24 estão ilustrados sobrepostos os espectros na região do infravermelho dos materiais OCS, 2-MCP e 2-MCP-SSQ.

Figura 24 – Espectros na região do infravermelho do OCS, do 2-MCP e do 2-MCP-SSQ

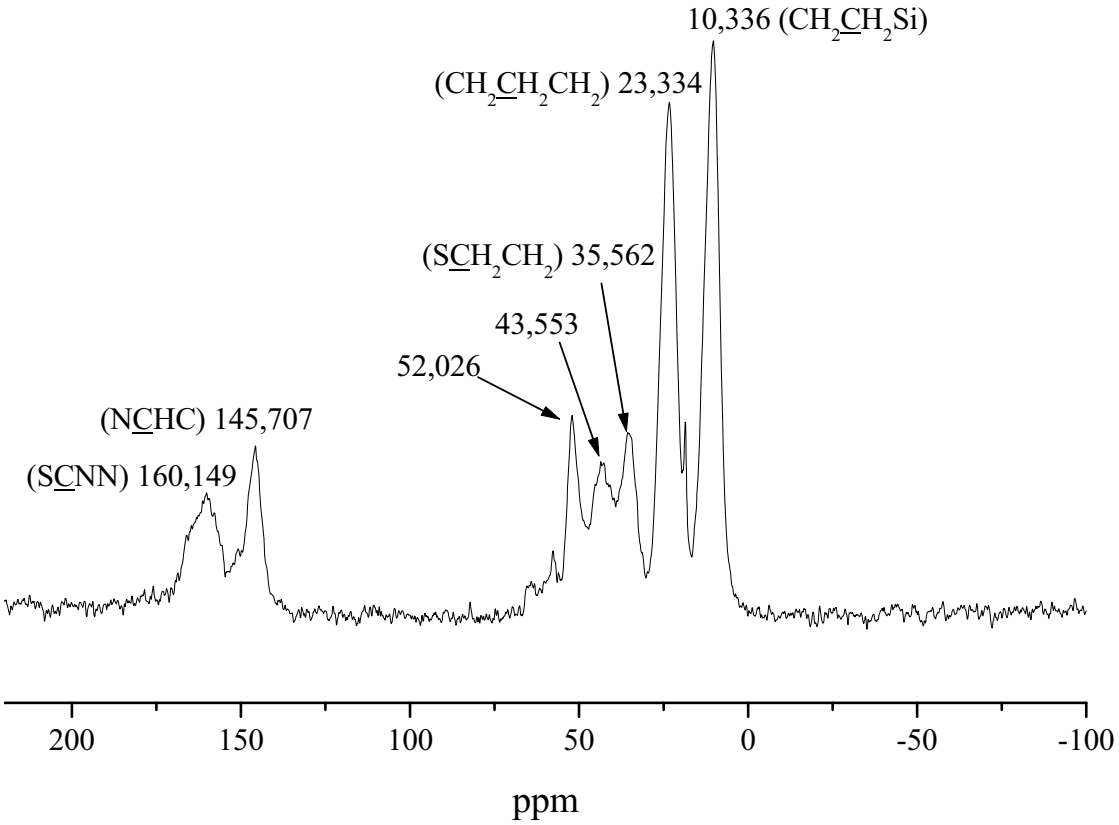


Fonte: Dados da pesquisa do autor

5.2.4 Caracterização do octa (3-2-mercaptopirimidinapropil) silsesquioxano (2-MCP-SSQ) por meio do espectro de ressonância magnética nuclear (NMR)

A análise do espectro de NMR ^{13}C do octa (3-2-mercaptopirimidinapropil) silsesquioxano (2-MCP-SSQ) está ilustrada na Figura 25.

Figura 25 – Espectro de NMR ^{13}C no estado sólido do 2-MCP-SSQ



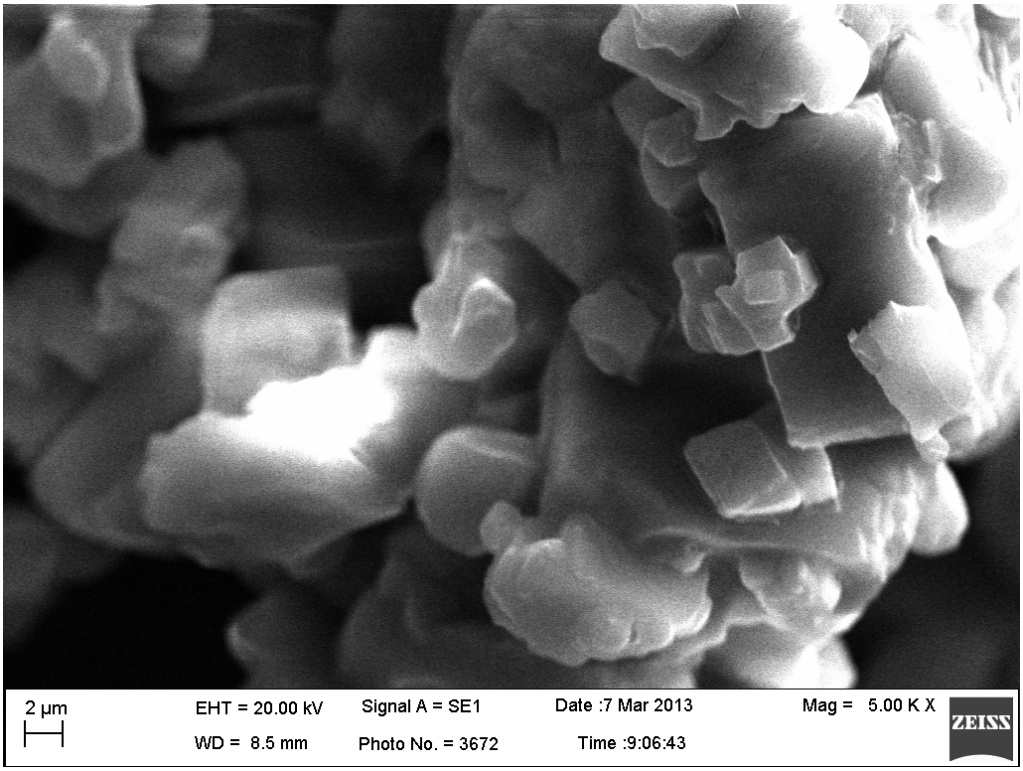
Fonte: Dados da pesquisa do autor; Changyou e Chunye (2000); Silverstein *et al*. (2005); Spectral (2013)

São observados sete picos situados em 10,336; 23,334; 35,562; 43,553; 52,026; 145,707 e 160,149 ppm. Os picos em 10,336 e 23,334 ppm foram atribuídos, respectivamente, aos átomos de carbono ($CH_2\underline{C}H_2Si$) e ($CH_2\underline{C}H_2CH_2$), que eram do OCS e continuam na molécula após a síntese do 2-MCP-SSQ. O pico em 35,562 ppm foi atribuído ao átomo de carbono ($S\underline{C}H_2CH_2$). O pico em 145,707 ppm foi atribuído aos átomos de carbono (N<u>C</u>HC) e (C<u>C</u>HN), sendo que no caso a diferença entre estes é que um tem ligação simples com o nitrogênio e o outro tem ligação dupla. O pico em 160,149 ppm foi atribuído ao átomo de carbono (S<u>C</u>NN) (CHANGYOU; CHUNYE, 2000; SILVERSTEIN *et al*., 2005; SPECTRAL, 2013). Assim, o NMR ^{13}C no estado sólido contribui para a confirmação de que o octa (3-2-mercaptopirimidinapropil) silsesquioxano (2-MCP-SSQ) foi sintetizado com sucesso.

5.2.5 Microscopia eletrônica de varredura do OCS e do 2-MCP-SSQ

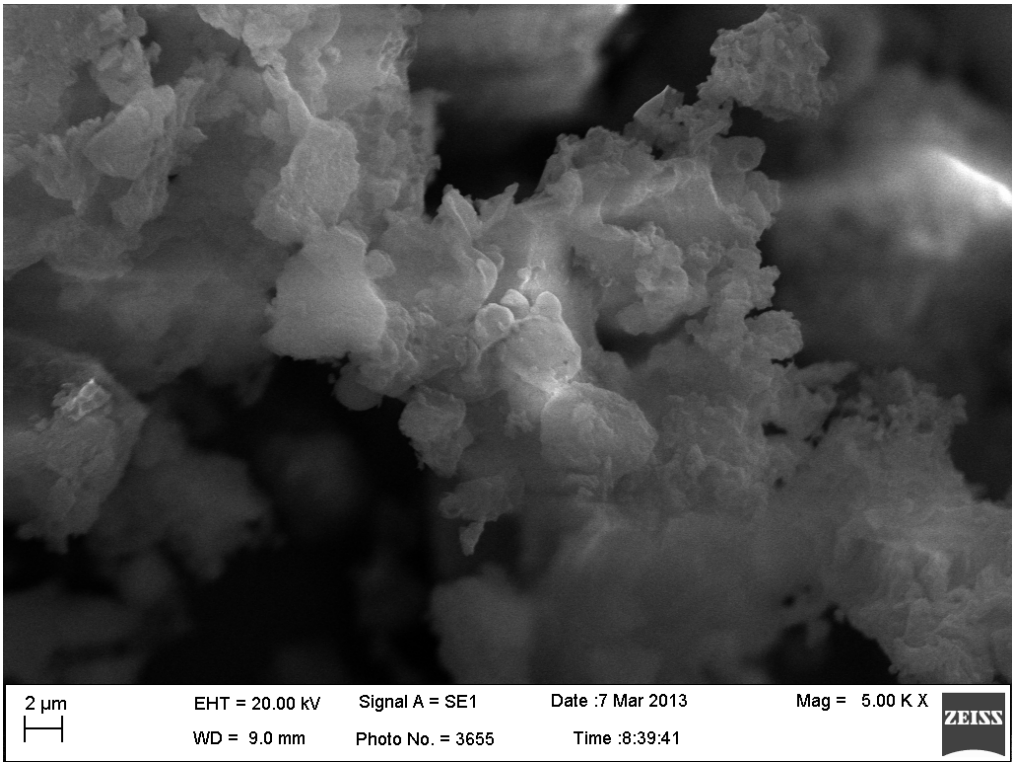
As Figuras 26 e 27 ilustram as micrografias (SEM) do octa (3-cloropropil) silsesquioxano (OCS) e do octa (3-2-mercaptopirimidinapropil) silsesquioxano (2-MCP-SSQ) respectivamente.

Figura 26 – Micrografia (SEM) do octa (3-cloropropil) silsesquioxano (OCS)



Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 27 – Micrografia (SEM) do octa (3-2-mercaptopirimidinapropil) silsesquioxano (2-MCP-SSQ)



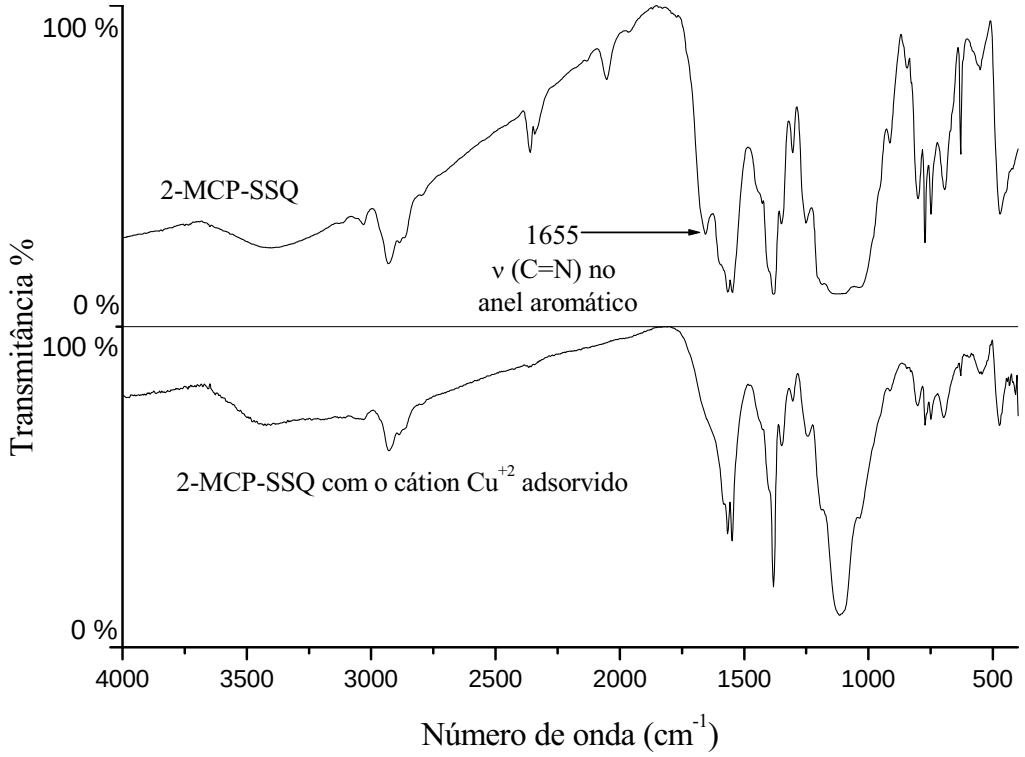
Fonte: Dados da pesquisa do autor

As micrografias (Figuras 26 e 27) mostram que ocorreu mudança na textura após a reação de organofuncionalização do octa (3-cloropropil) silsesquioxano (OCS) com o 2-mercaptopirimidina (2-MCP) resultando o octa (3-2-mercaptopirimidinapropil) silsesquioxano (2-MCP-SSQ). O OCS apresenta uma aparência de cubos relativamente uniformes com superfícies praticamente planas. Após a reação de organofuncionalização o material mostrou mudanças significativas na sua morfologia apresentando uma forma aglomerada e mais rugosa.

5.2.6 Espectros de infravermelho do octa (3-2-mercaptopirimidinapropil) silsesquioxano (2-MCP-SSQ) com os cátions Cu^{+2} e Co^{+2} adsorvidos

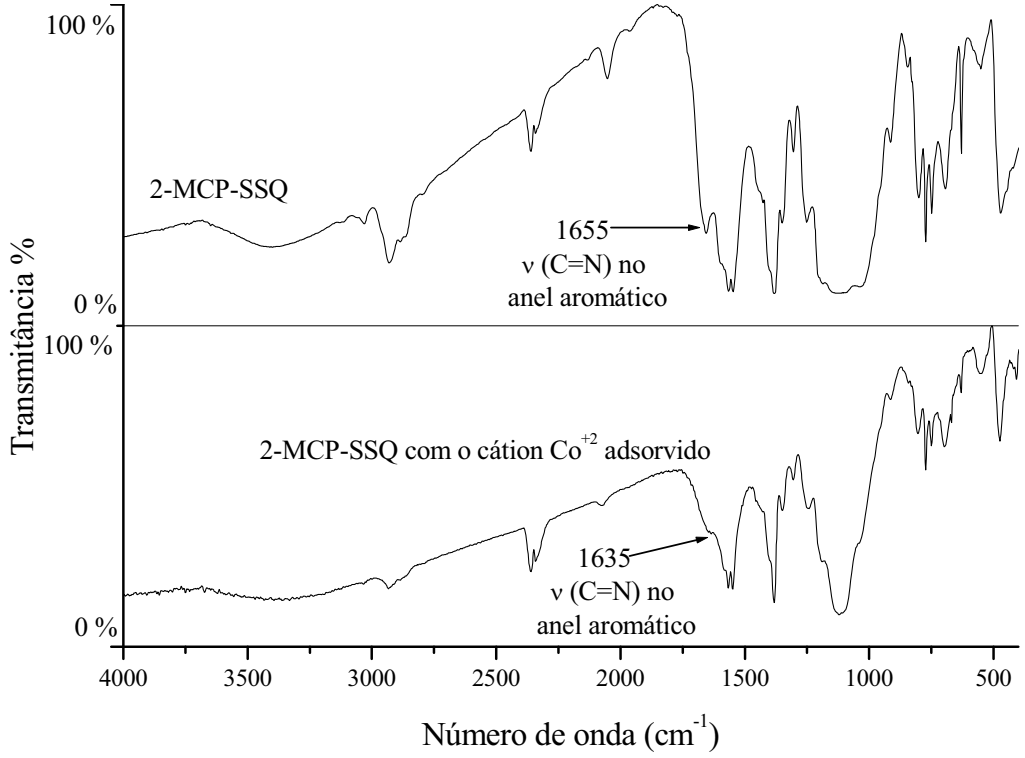
Nas Figuras 28 e 29 estão ilustrados os espectros na região do infravermelho do 2-MCP-SSQ antes e após a adsorção dos cátions Cu^{+2} e Co^{+2}, respectivamente.

Figura 28 – Espectros na região do infravermelho do 2-MCP-SSQ antes e após a adsorção do cátion Cu^{+2}



Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 29 – Espectros na região do infravermelho do 2-MCP-SSQ antes e após a adsorção do cátion Co^{+2}



Fonte: Dados da pesquisa do autor

Observando as Figuras 28 e 29, a absorção no número de onda de 1655 cm^{-1} em ambos os espectros foi atribuída à vibração da deformação axial da ligação C=N no anel do grupo funcionalizador 2-MCP, que contém o átomo de nitrogênio. A coordenação do cátion Cu^{+2} ou Co^{+2} ao átomo de nitrogênio, que dispõe de um par de elétrons livres, provoca um deslocamento, desaparecimento e/ou redução dessa banda.

5.2.7 Análise Elementar de nitrogênio do 2-MCP-SSQ

A análise elementar do nitrogênio (12,38%) realizada para o 2-MCP-SSQ: $Si_8O_{12}C_{56}H_{72}S_8N_{16}$ (cuja massa molecular é de 1642,45 g) permitiu avaliar a quantidade de grupos (2-MCP) substituintes por unidade de massa do material e também uma média do número desses grupos substituintes por unidade de silsesquioxano organofuncionalizado (oligômero poliédrico de silsesquioxano). Cada grupo 2-MCP (2-mercaptopirimidina) ancorado nos oito vértices do "cubo" de silsesquioxano (em forma de gaiola) tem dois átomos de nitrogênio em sua estrutura, conclui-se estarem fixos ($12{,}38.10^{-2}/28{,}02 = 4{,}418.10^{-3}$) $4{,}418.10^{-3}$ mols de grupos nitrogenados por grama de material funcionalizado (N_0), denominado de capacidade máxima de adsorção (N_0 = 4,418 mmol g^{-1} para o 2-MCP-SSQ). O

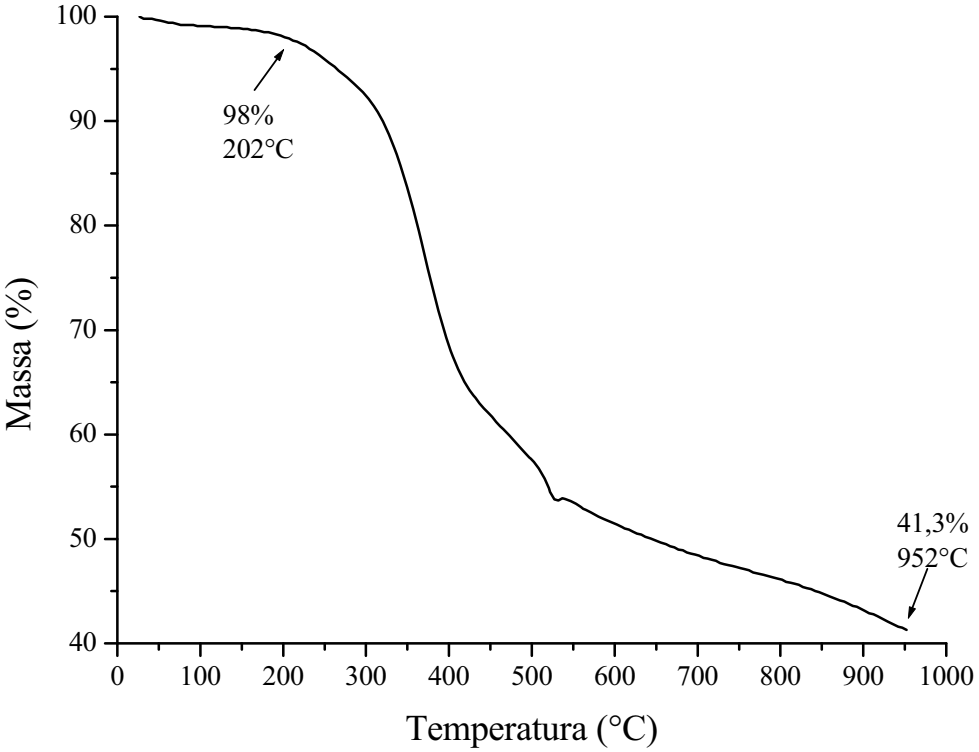
número de grupos substituintes por nanoplataforma de silsesquioxano organofuncionalizado é de 7,261 grupos 2-MCP (valor que representa uma média), sendo que poderia ser 8 no máximo. Portanto o grau de funcionalização chegou perto do máximo.

Ao serem comparados os valores experimentais e teóricos das porcentagens obtidas para o nitrogênio (N) na composição do 2-MCP-SSQ (12,38% e 13,64% respectivamente), fica claro a proximidade entre estes valores. Este fato contribui fortemente para a confirmação de que o 2-MCP-SSQ foi sintetizado com sucesso. A análise elementar indica que uma média de 7,26 grupos de 2-MCP estão ancorados na estrutura do 2-MCP-SSQ.

5.2.8 Análise Termogravimétrica do 2-MCP-SSQ

A análise termogravimétrica do octa (3-2-mercaptopirimidinapropil) silsesquioxano (2-MCP-SSQ) está ilustrada na Figura 30.

Figura 30 – Análise termogravimétrica do octa (3-2-mercaptopirimidinapropil) silsesquioxano (2-MCP-SSQ)



Fonte: Dados da pesquisa do autor

Baseado na Figura 30 é possível observar que o material é estável termicamente até uma temperatura aproximada de 200ºC.

5.3 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO OCTA (3-2-AMINO-1,3,4-TIADIAZOLPROPIL) SILSESQUIOXANO (ATD-SSQ)

5.3.1 Espectros de FTIR do 2-amino-1,3,4-tiadiazol (ATD)

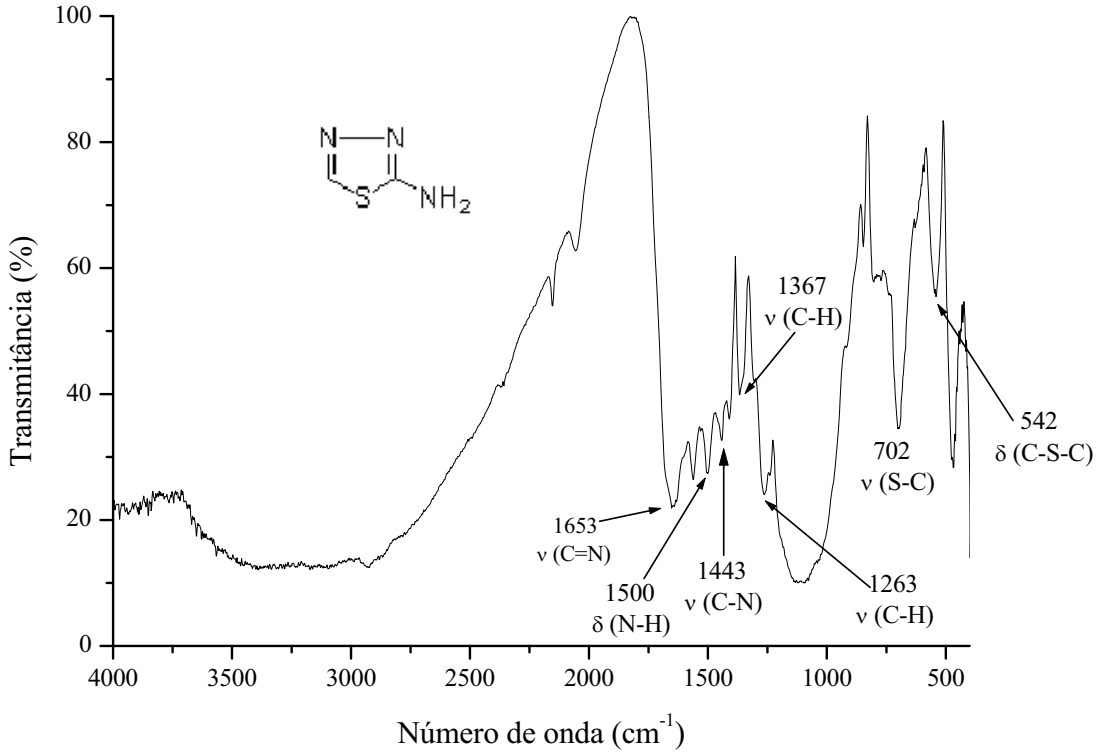
As atribuições dos principais números de onda do espectro na região do infravermelho do 2-amino-1,3,4-tiadiazol (ATD) estão listadas na Tabela 8 e ilustradas na Figura 31.

Tabela 8 - Atribuições para as principais bandas na região do espectro no infravermelho do ATD

Atribuição*	Número de onda (cm^{-1})
δ (C-S-C)	542
ν (S–C)	702
ν (C-H)	1263 e 1367
ν (C-N)	1443
δ (N-H)	1500
ν (C=N)	1653

*ν (deformação axial); δ (deformação angular); ω (deformação angular fora do plano).
Fonte: Dados da pesquisa do autor; Silverstein *et al*. (1991)

Figura 31 – Espectro de infravermelho obtido para o 2-amino-1,3,4-tiadiazol



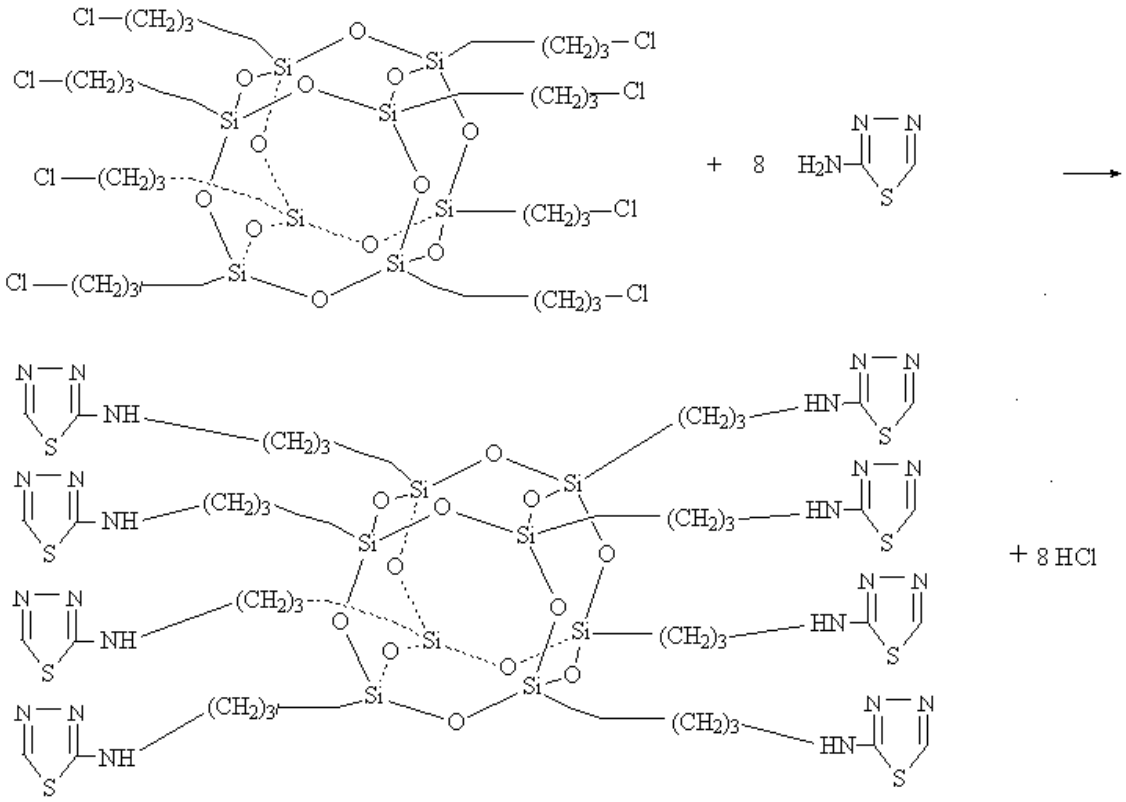
*ν (deformação axial); δ (deformação angular); ω (deformação angular fora do plano).
Fonte: Dados da pesquisa do autor; Silverstein *et al*. (1991)

As frequências com números de onda em aproximadamente 1443 cm^{-1}, 1500 cm^{-1} e 1653 cm^{-1} foram atribuídas, respectivamente, à deformação axial ν (C–N), à deformação angular δ (N–H) e a deformação axial ν (C=N). A frequência com número de onda de 702 cm^{-1} foi atribuída à deformação axial ν (S–C) do grupo funcionalizador 2-amino-1,3,4-tiadiazolpropil. As bandas em aproximadamente 1263 cm^{-1} e 1367 cm^{-1}, foram atribuídas à deformação axial ν (C-H). Em uma região próxima a 542 cm^{-1} tem-se a deformação angular δ (C-S-C) (SILVERSTEIN *et al*., 1991).

5.3.2 Síntese do octa (3-2-amino-1,3,4-tiadiazolpropil) silsesquioxano (ATD-SSQ)

A representação esquemática da reação é ilustrada na Figura 32.

Figura 32 – Representação esquemática da síntese do octa (3-2-amino-1,3,4-tiadiazolpropil) silsesquioxano (ATD-SSQ)



Fonte: Dados da pesquisa do autor

O processo de organofuncionalização do ATD-SSQ é similar ao processo descrito para o 2-MCP-SSQ, ou seja, ocorre uma reação de substituição nucleofílica. A reação entre o OCS e o grupo ligante 2-amino-1,3,4-tiadiazol (ATD) provavelmente envolveu o átomo de nitrogênio exocíclico do ATD e o átomo de cloro do OCS. Esta conclusão está apoiada no trabalho de Dias Filho, Marangoni e Costa (2007), onde o OCS foi funcionalizado com o 3-amino-1,2,4-triazol por intermédio do nitrogênio exocíclico (Figura 33).

Figura 33 – Representação das moléculas de 3-Amino-1,2,4-triazol (esquerda) e de 2-amino-1,3,4-tiadiazol (direita)

Fonte: Dados da pesquisa do autor

5.3.3 Caracterização do octa (3-2-amino-1,3,4-tiadiazolpropil) silsesquioxano (ATD-SSQ) na região do infravermelho (FTIR)

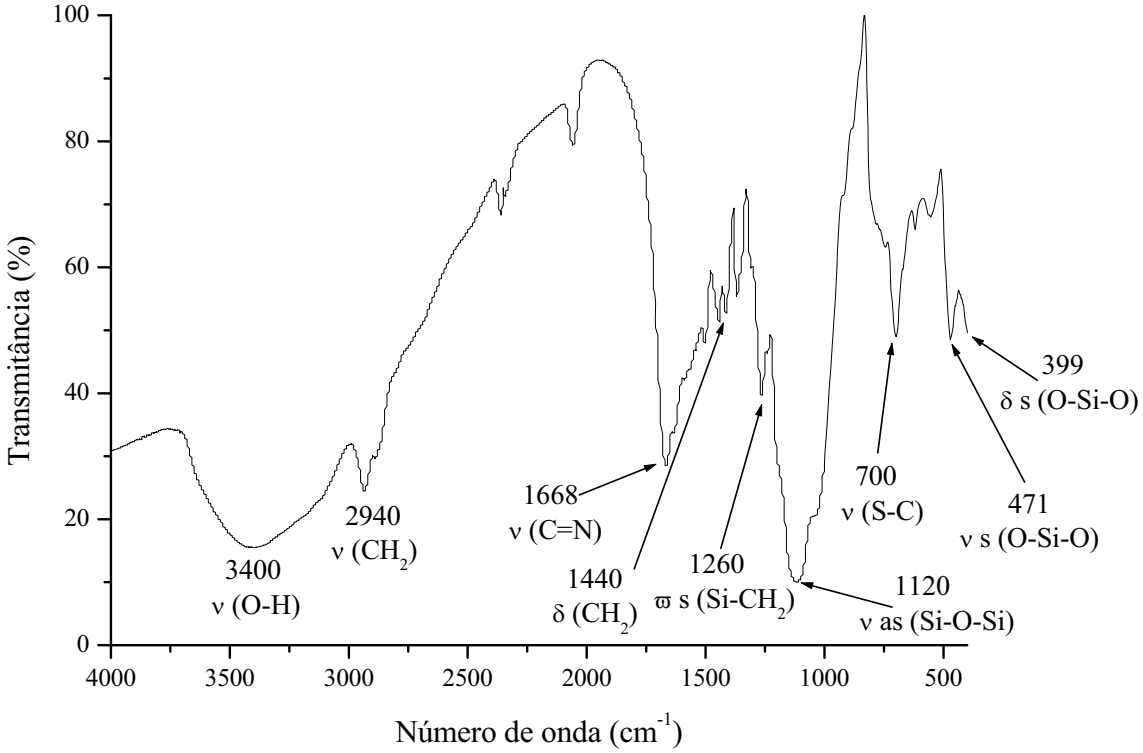
O espectro na região do infravermelho do octa (3-2-amino-1,3,4-tiadiazolpropil) silsesquioxano (ATD-SSQ) está ilustrado na Figura 34 e as atribuições das bandas estão listadas na Tabela 9.

Tabela 9 - Atribuições para as principais bandas do espectro no infravermelho do ATD–SSQ

Atribuição*	Número de onda (cm^{-1})
δ_s (O–Si–O)	399
ν_s (O–Si–O)	471
ν (S–C)	700
ν_{as} (Si–O–Si)	1120
ν (C–N)	1020 até 1250
ω_s (Si–CH_2)	1260
δ (CH_2)	1440
ν (C=N)	1668
ν (CH_2)	2940
ν (O-H)	3300 até 3650

*ν (deformação axial); δ (deformação angular); ω (deformação angular fora do plano);
as (assimétrica); s (simétrica)
Fonte: Dados da pesquisa do autor; Bärtsch *et al*. (1994); Bornhauser *et al*. (1990); Frye e Collins (1970) apud Lickiss e Rataboul (2008); Rocha (1999); Silverstein *et al*. (1991)

Figura 34 – Espectro na região do infravermelho do octa (3-2-amino-1,3,4-tiadiazolpropil) silsesquioxano (ATD-SSQ)

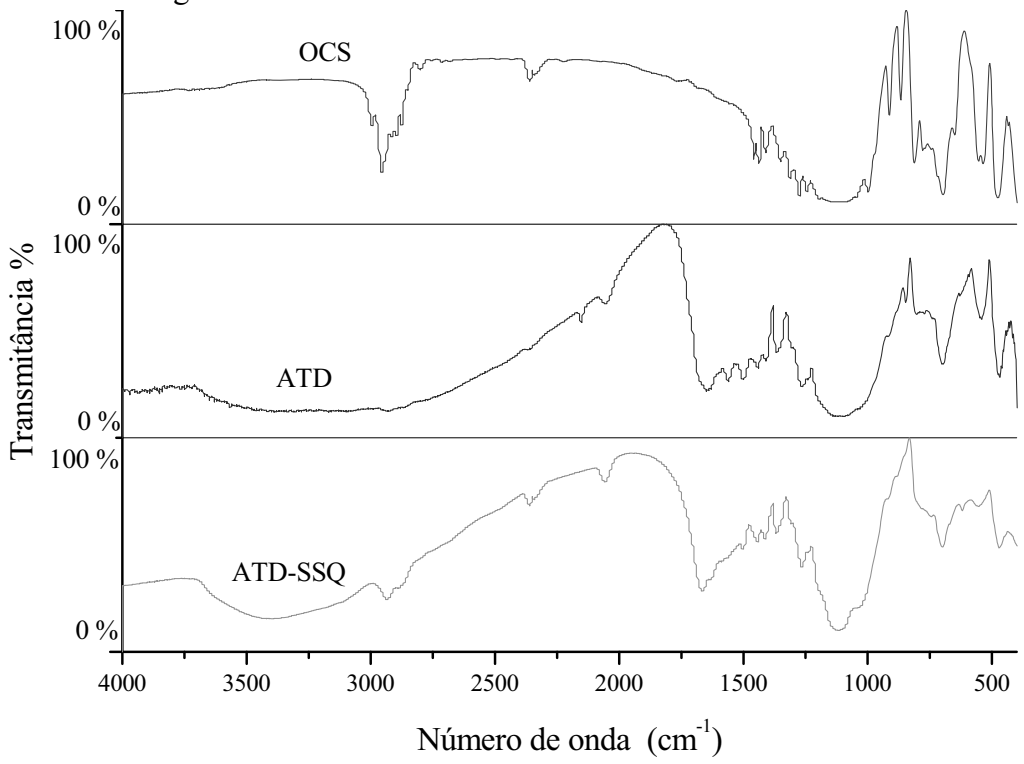


*ν (deformação axial); δ (deformação angular); ω (deformação angular fora do plano); as (assimétrica); s (simétrica)
Fonte: Dados da pesquisa do autor; bärtsch *et al*. (1994); Bornhauser *et al*. (1990); Frye; Collins (1970) apud Lickiss; Rataboul (2008); Rocha (1999); Silverstein *et al*. (1991)

As vibrações com números de onda de 399 cm^{-1}, 471 cm^{-1} e 700 cm^{-1} foram atribuídas, respectivamente, à deformação angular simétrica δ_s (O–Si–O), ao estiramento simétrico ν_s (O–Si–O) e à deformação axial ν (S–C) do grupo funcionalizador 2-amino-1,3,4-tiadiazolpropil (BÄRTSCH *et al*., 1994; BORNHAUSER *et al*., 1990; FRYE; COLLINS, 1970 apud LICKISS; RATABOUL, 2008). No intervalo de 1020 cm^{-1} até 1250 cm^{-1} estão as vibrações que foram atribuídas à deformação axial ν (C–N); a vibração com número de onda de 1260 cm^{-1} foi atribuída à deformação angular simétrica fora do plano ω_s (Si–CH_2). A vibração com número de onda de 1120 cm^{-1} foi atribuída ao estiramento assimétrico ν_{as} (Si–O–Si). A vibrações com os números de onda de 1440 cm^{-1} e 1668 cm^{-1} foram atribuídas, respectivamente, à deformação angular da ligação entre o carbono e o hidrogênio δ (CH_2) e à deformação axial ν (C=N). A vibração com número de onda de 2940 cm^{-1} foi atribuída à deformação axial ν (CH_2) (ROCHA, 1999). A larga faixa de frequências com números de onda de entre 3650 cm^{-1} e 3300 cm^{-1} foi atribuída à deformação axial ν (O-H) devido à H_2O (SILVERSTEIN *et al*., 1991).

Na Figura 35 estão ilustrados sobrepostos os espectros na região do infravermelho dos materiais OCS, ATD e ATD-SSQ.

Figura 35 – Espectros na região do infravermelho do OCS, do ATD e do ATD-SSQ no mesmo gráfico

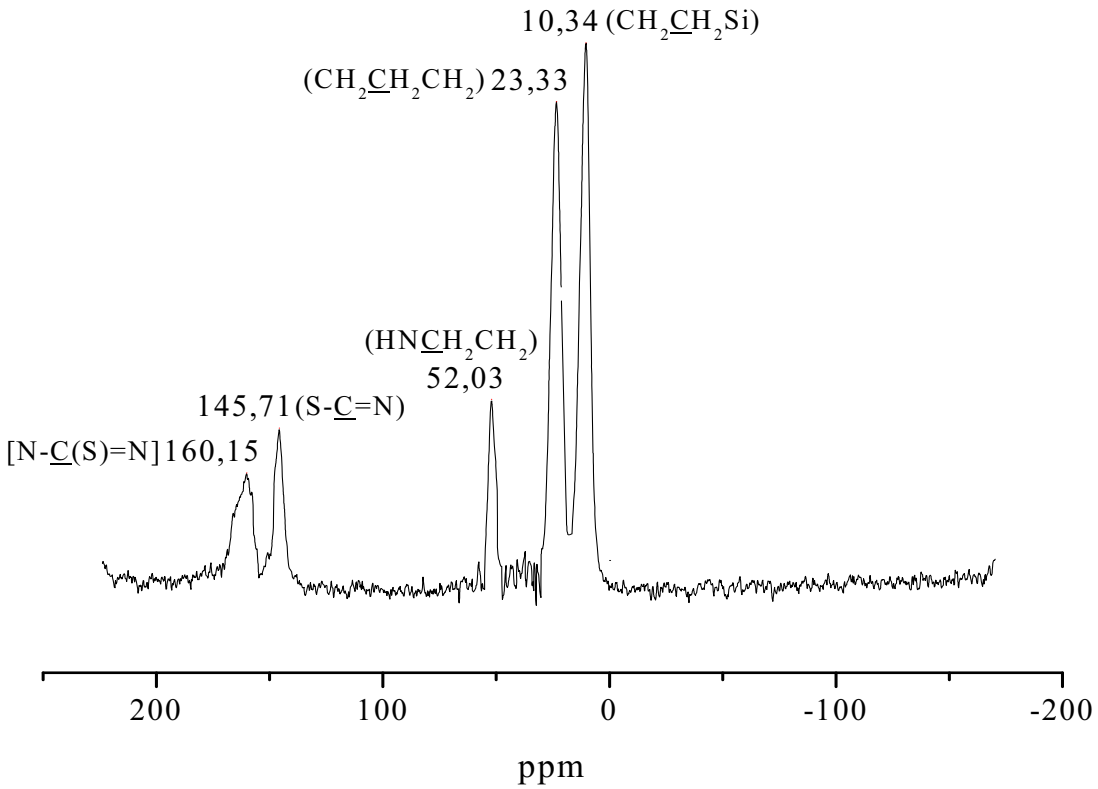


Fonte: Dados da pesquisa do autor

5.3.4 Caracterização do octa (3-2-amino-1,3,4-tiadiazolpropil) silsesquioxano (ATD-SSQ) por meio do espectro de ressonância magnética (NMR)

O espectro de NMR ^{13}C no estado sólido do octa (3-2-amino-1,3,4-tiadiazolpropil) silsesquioxano (ATD-SSQ) está ilustrado na Figura 36.

Figura 36 – Espectro de NMR ^{13}C no estado sólido do ATD-SSQ

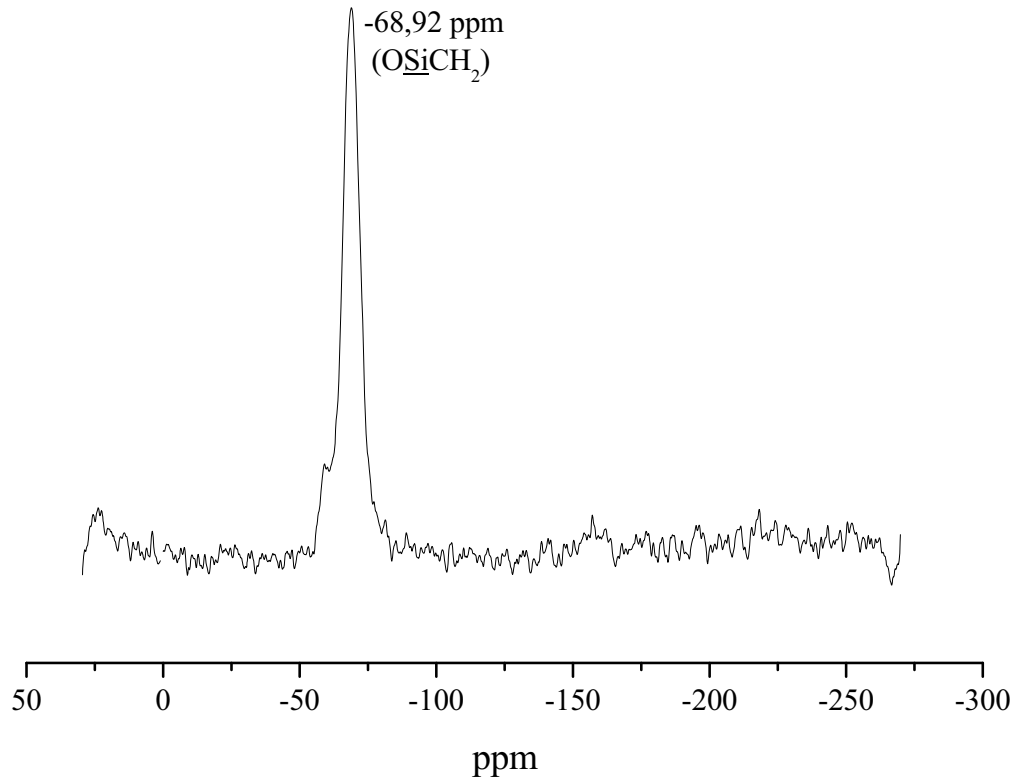


Fonte: Dados da pesquisa do autor; Costa (2009); Spectral (2013)

São observados cinco picos, que podem ser relacionados aos cinco diferentes átomos de carbonos presentes na estrutura do ATD-SSQ. Os dois picos em campo mais baixo, 10,34 e 23,33, foram atribuídos, respectivamente, aos átomos de carbono ($CH_2\underline{C}H_2Si$), ($CH_2\underline{C}H_2CH_2$), que eram do OCS e continuam na molécula após a síntese do ATD-SSQ. O pico em 52,03 ppm foi atribuído ao átomo de carbono ($HN\underline{C}H_2CH_2$) pelo qual ocorre a ligação do OCS com a molécula do ATD. Em um campo mais alto dois picos são observados, um em 145,71 ppm que foi atribuído ao átomo de carbono do grupo quelante heterocíclico (S–C=N). O outro pico em campo mais alto, 160,15 ppm, foi atribuído ao átomo de carbono heterocíclico [N–C(S)=N], devido ao deslocamento químico causado pelos átomos eletronegativos ligados a este átomo e a menor intensidade explicada pela ausência de hidrogênio ligado diretamente ao seu núcleo (COSTA, 2009; SPECTRAL, 2013).

O espectro de NMR ^{29}Si no estado sólido do octa (3-2-amino-1,3,4-tiadiazolpropil) silsesquioxano (ATD-SSQ) está ilustrado na Figura 37.

Figura 37 – Espectro de NMR ^{29}Si no estado sólido do ATD-SSQ



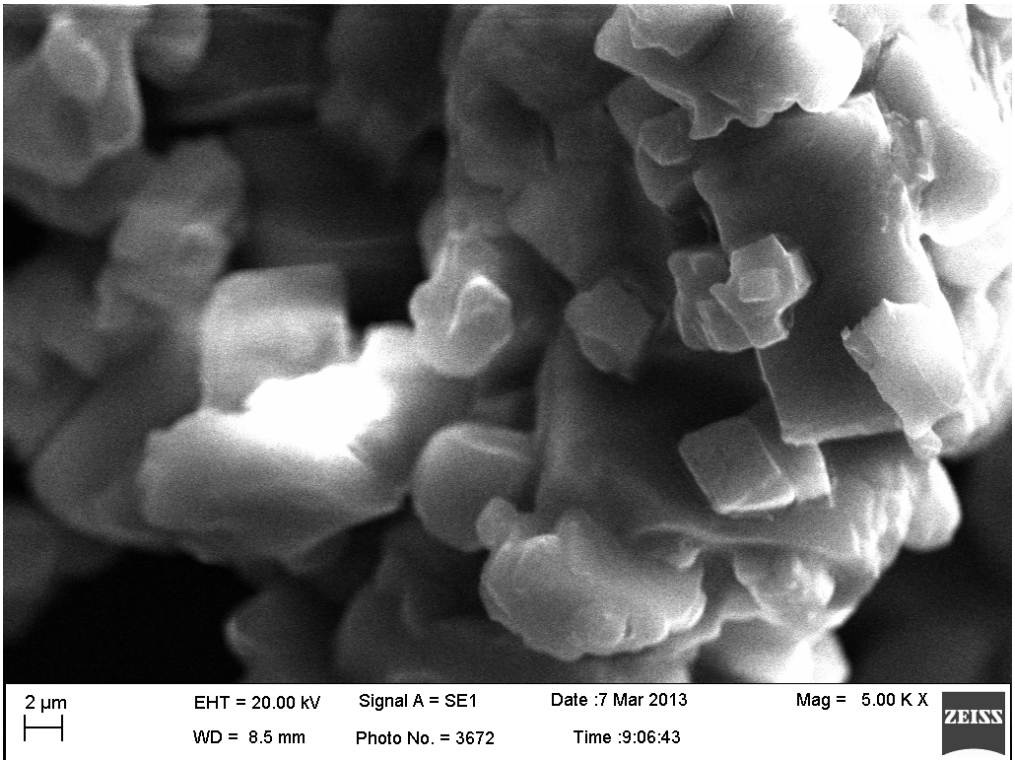
Fonte: Dados da pesquisa do autor; Changyou e Chunye (2000)

No espectro de NMR ^{29}Si no estado sólido do octa (3-2-amino-1,3,4-tiadiazolpropil) silsesquioxano (ATD-SSQ) é registrada a presença de apenas um pico em -68,92 ppm, é atribuído ao silício (O<u>Si</u>CH$_2$). Este átomo de silício está presente na estrutura do oligômero poliédrico de silsesquioxano, o octa (3-cloropropil) silsesquioxano (CHANGYOU; CHUNYE, 2000) e se mantém no ATD-SSQ. Assim, os espectros de NMR ^{13}C e NMR ^{29}Si contribuem para a confirmação de que o octa (3-2-amino-1,3,4-tiadiazolpropil) silsesquioxano (ATD-SSQ) foi sintetizado com sucesso.

5.3.5 Microscopia eletrônica de varredura do OCS e do ATD-SSQ

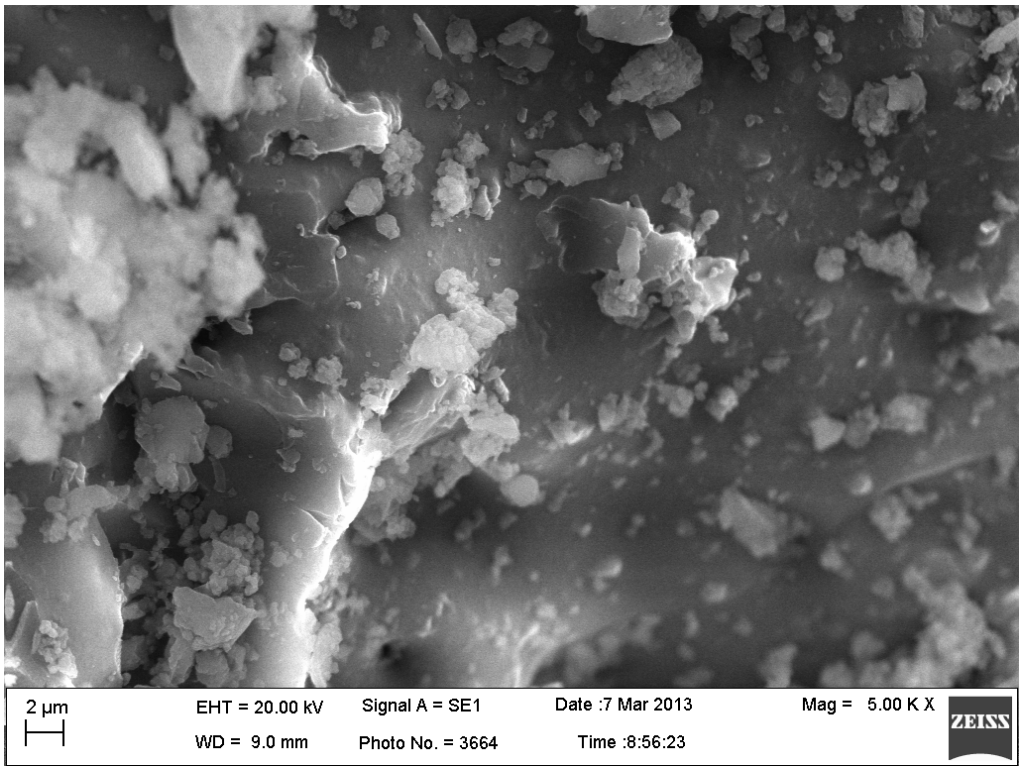
As Figuras 38 e 39 ilustram as micrografias (SEM) do octa (3-cloropropil) silsesquioxano (OCS) e do octa (3-2-amino-1,3,4-tiadiazolpropil) silsesquioxano (ATD-SSQ) respectivamente.

Figura 38 – Micrografia (SEM) do octa (3-cloropropil) silsesquioxano (OCS)



Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 39 – Micrografia (SEM) octa (3-2-amino-1,3,4-tiadiazolpropil) silsesquioxano (ATD-SSQ)



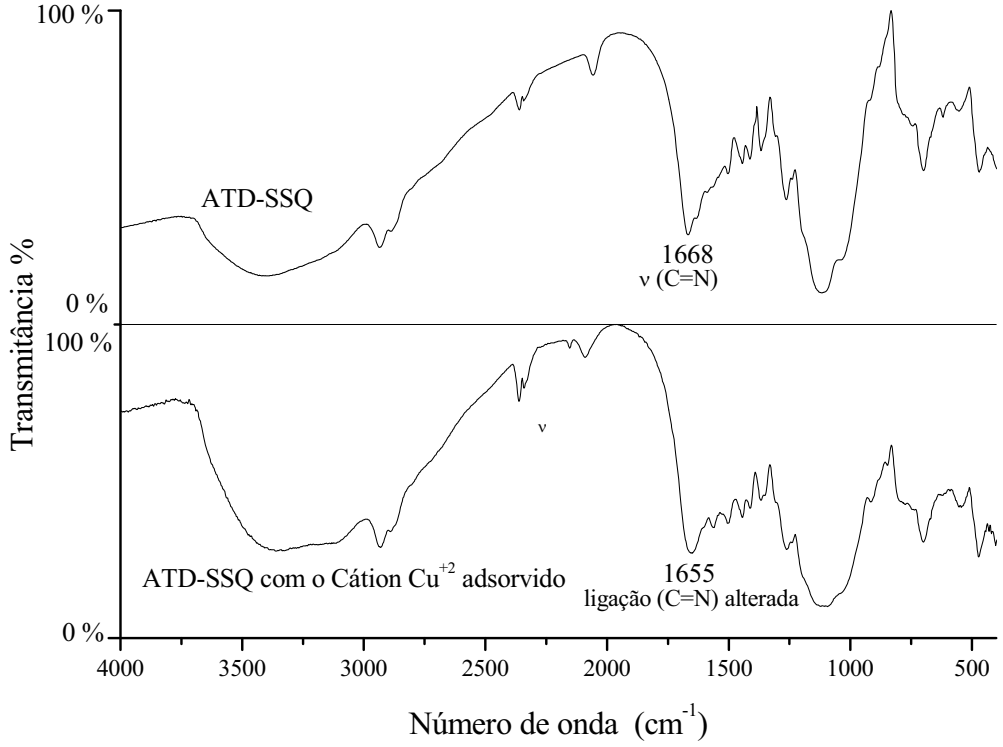
Fonte: Dados da pesquisa do autor

As micrografias (Figuras 38 e 39) mostram que ocorreu mudança na textura após a reação de organofuncionalização do octa (3-cloropropil) silsesquioxano (OCS) com o 2-amino-1,3,4-tiadiazol (ATD) resultando o octa (3-2-amino-1,3,4-tiadiazolpropil) silsesquioxano (ATD-SSQ). O OCS com uma aparência uniforme e praticamente plana, após a reação de organofuncionalização mostrou mudanças significativas na sua morfologia apresentando-se de forma aglomerada e mais rugosa.

5.3.6 Espectros de FTIR do octa (3-2-amino-1,3,4-tiadiazolpropil) silsesquioxano (ATD-SSQ) com os cátions Cu^{+2} e Co^{+2} e adsorvidos

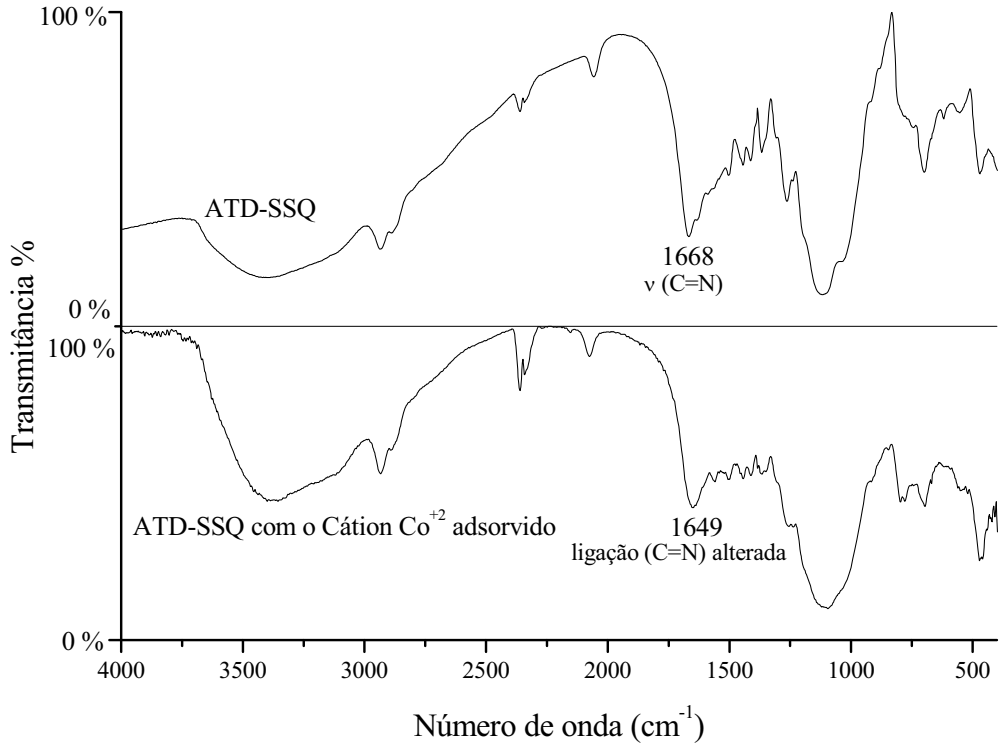
Nas Figuras 40 e 41 estão ilustrados os espectros na região do infravermelho do ATD-SSQ antes e após a adsorção dos cátions Cu^{+2} e Co^{+2}, respectivamente.

Figura 40 – Espectros na região do infravermelho do ATD-SSQ antes e após a adsorção do cátion Cu^{+2}



Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 41 – Espectros na região do infravermelho do ATD-SSQ antes e após a adsorção do cátion Co^{+2}



Fonte: Dados da pesquisa do autor

A vibração da deformação axial da ligação dupla do nitrogênio com o carbono (C=N) no anel do grupo funcional 2-amino-1,3,4-tiadiazol (ATD) aparece com um número de onda de 1668 cm^{-1} no ATD-SSQ (Figuras 40 e 41). A coordenação dos cátions Cu^{+2} e Co^{+2} a esse átomo de nitrogênio (que dispõe de um par de elétrons livres), provoca um deslocamento dessa banda para os números de onda de 1655 cm^{-1} e 1649 cm^{-1}, respectivamente.

5.3.7 Análise Elementar de nitrogênio do ATD-SSQ

A análise elementar de nitrogênio (15,16%) realizada para o ATD-SSQ ($Si_8O_{12}C_{40}H_{64}S_8N_{24}$, mol = 1554,27 g) permitiu avaliar a quantidade de grupos (ATD) substituintes por unidade de massa do material e também uma média do número desses grupos substituintes por unidade de silsesquioxano organofuncionalizado (oligômero poliédrico de silsesquioxano). Cada grupo ATD (2-amino-1,3,4-tiadiazol) ancorado nos oito vértices do "cubo" de silsesquioxano (em forma de gaiola) tem três átomos de nitrogênio em sua estrutura, conclui-se estarem fixos ($15{,}16.10^{-2}/42{,}02 = 3{,}61.10^{-3}$) $3{,}61.10^{-3}$ mols de grupos nitrogenados por grama de material funcionalizado (N_0), denominado de capacidade máxima de adsorção (N_0 = 3,610 mmol g^{-1} para o ATD-SSQ). A quantidade de nitrogênio que

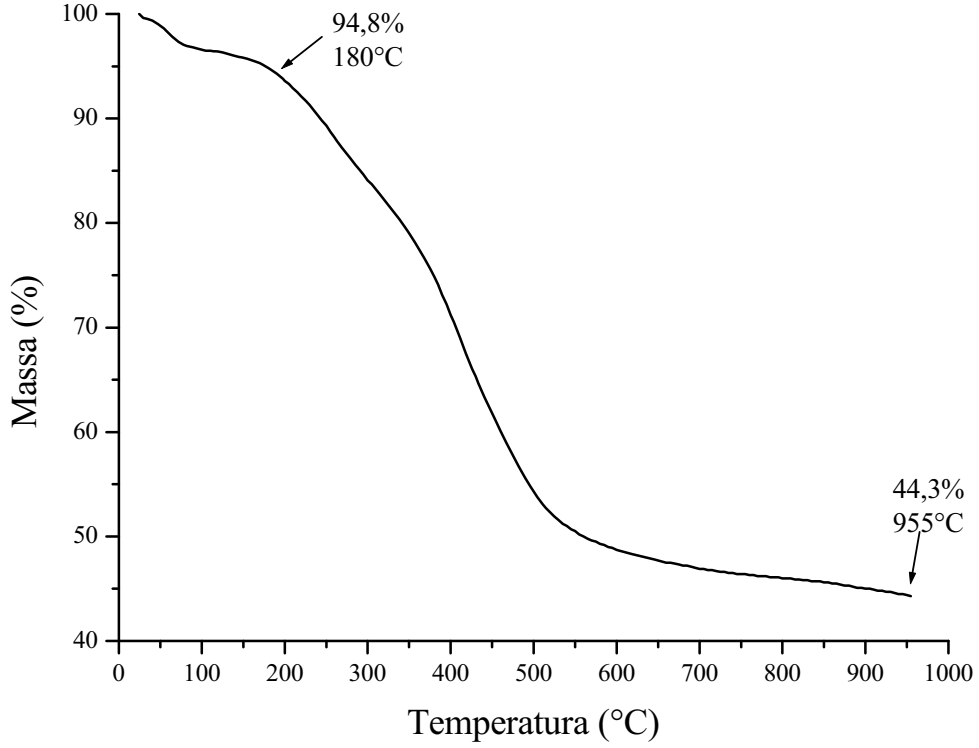
teoricamente deveria ocorrer no ATD-SSQ é 21,63%, mas o valor experimental obtido foi de 15,16%, assim o número de grupos substituintes por nanoplataforma de silsesquioxano organofuncionalizado é de 5,607 grupos ATD (valor que representa uma média), sendo que poderia ser 8 no máximo.

Ao serem comparados os valores experimentais e teóricos das porcentagens obtidas para o nitrogênio (N) na composição do ATD-SSQ (15,16% e 21,63% respectivamente), fica claro a proximidade entre estes valores. Este fato contribui fortemente para a confirmação de que a estrutura do ATD-SSQ foi sintetizada com sucesso. A análise elementar indica que uma média de 5,6 grupos de ATD estão ancorados na estrutura do ATD-SSQ.

5.3.8 Análise Termogravimétrica do ATD-SSQ

A análise termogravimétrica do octa (3-2-amino-1,3,4-tiadiazolpropil) silsesquioxano (ATD-SSQ) está ilustrada na Figura 42.

Figura 42 – Análise termogravimétrica do Octa (3-2-amino-1,3,4-tiadiazolpropil) silsesquioxano (ATD-SSQ)



Fonte: Dados da pesquisa do autor

Baseado na Figura 42 é possível observar que o material é estável termicamente até uma temperatura aproximada de 180ºC.

5.4 CINÉTICA DA ADSORÇÃO DE ÍONS METÁLICOS SOBRE A SUPERFÍCIE DOS MATERIAIS ORGANOFUNCIONALIZADOS DE SILSESQUIOXANOS

Os resultados da cinética de adsorção para os cátions Cu^{+2}, Co^{+2} e Ni^{+2} e contra íon Cl^{-}, com os adsorventes 2-MCP-SSQ e ATD-SSQ em meio aquoso e etanólico, estão listados nas Tabelas 10 e 11 e ilustrados nas Figuras 43 até 54.

No apêndice, as Figuras 126 até 161 ilustram as respectivas linearizações ajustadas aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich, como também nas Figuras 162 até 185, as linearizações relativas aos modelos de difusão intrapartícula e de Boyd & Reichenberg.

Tabela 10 - Resultados da cinética de adsorção do $CuCl_2$, $CoCl_2$ e $NiCl_2$ sobre o octa (3-2-mercaptopirimidinapropil) silsesquioxano (2-MCP-SSQ) em Água e Etanol

Tempo de exposição (minuto)	$CuCl_2$		$CoCl_2$		$NiCl_2$	
	Água	Etanol	Água	Etanol	Água	Etanol
	N_f (mmol g^{-1})	N_f (mmol g^{-1})	N_f (mmol g^{-1})	N_f (mmol g^{-1})	N_f (mmol g^{-1})	N_f (mmol g^{-1})
10	0,056	0,399	0,117	0,195	0,008	0,060
20	0,064	0,484	0,156	0,230	0,056	0,090
25	0,065	0,546	0,180	0,239	0,070	0,103
30	0,066	0,570	0,194	0,245	0,076	0,105
40	0,067	0,570	0,194	0,270	0,086	0,150
50	0,067	0,570	0,194	0,270	0,086	0,150

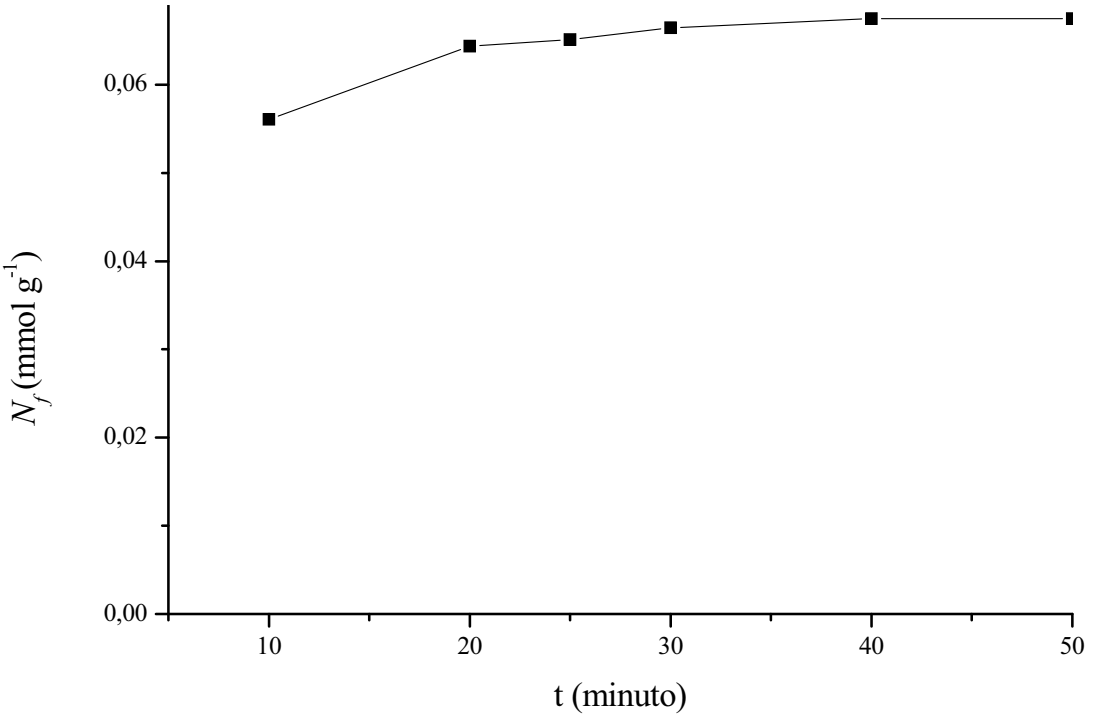
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Tabela 11 - Resultados da cinética de adsorção do $CuCl_2$, $CoCl_2$ e $NiCl_2$ sobre o octa (3-2-amino-1,3,4-tiadiazolpropil)silsesquioxano (ATD-SSQ) em Água e Etanol

Tempo de exposição (minuto)	$CuCl_2$		$CoCl_2$		$NiCl_2$	
	Água	Etanol	Água	Etanol	Água	Etanol
	N_f (mmol g^{-1})	N_f (mmol g^{-1})	N_f (mmol g^{-1})	N_f (mmol g^{-1})	N_f (mmol g^{-1})	N_f (mmol g^{-1})
10	0,008	0,324	0,030	0,387	0,017	0,039
20	0,026	0,449	0,075	0,445	0,039	0,068
25	0,032	0,504	0,082	0,445	0,046	0,071
30	0,037	0,538	0,090	0,445	0,056	0,073
40	0,037	0,553	0,150	0,484	0,122	0,100
50	0,037	0,553	0,150	0,484	0,122	0,100

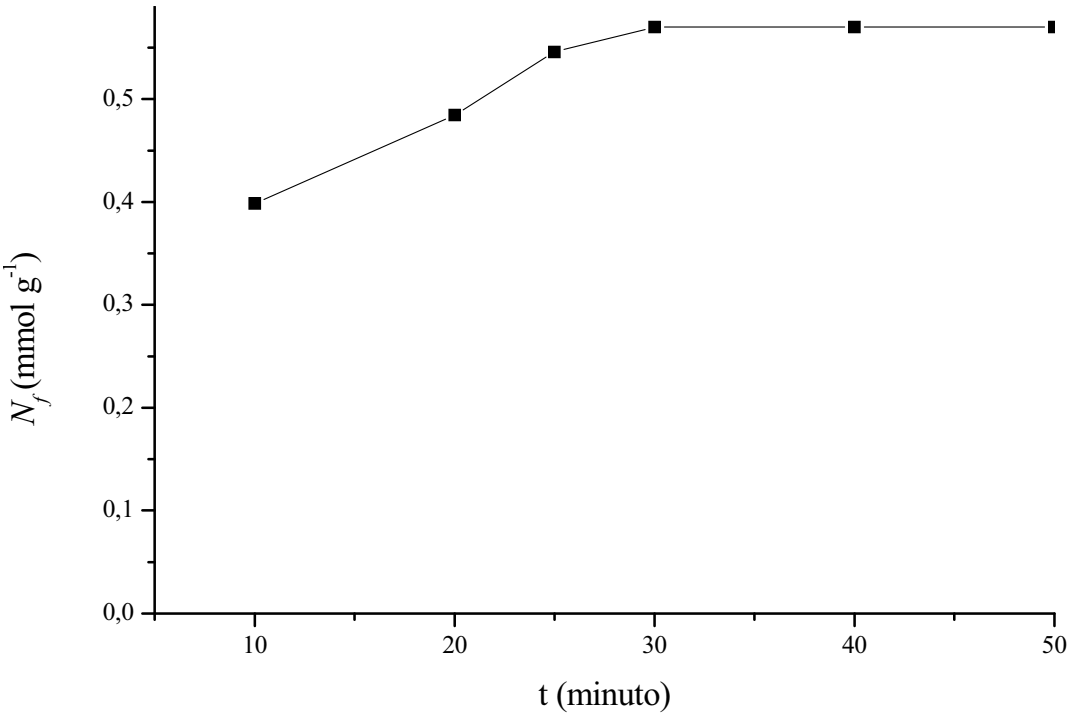
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 43 – Gráfico da cinética de adsorção do $CuCl_2$ sobre o 2-MCP-SSQ em meio aquoso



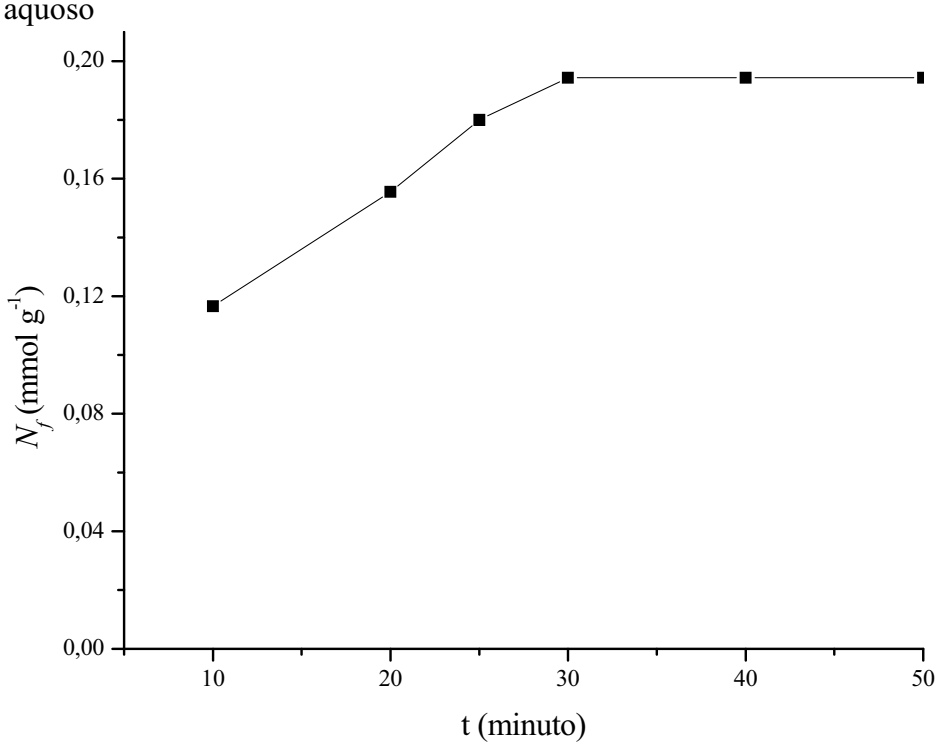
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 44 – Gráfico da cinética de adsorção do $CuCl_2$ sobre o 2-MCP-SSQ em meio etanólico



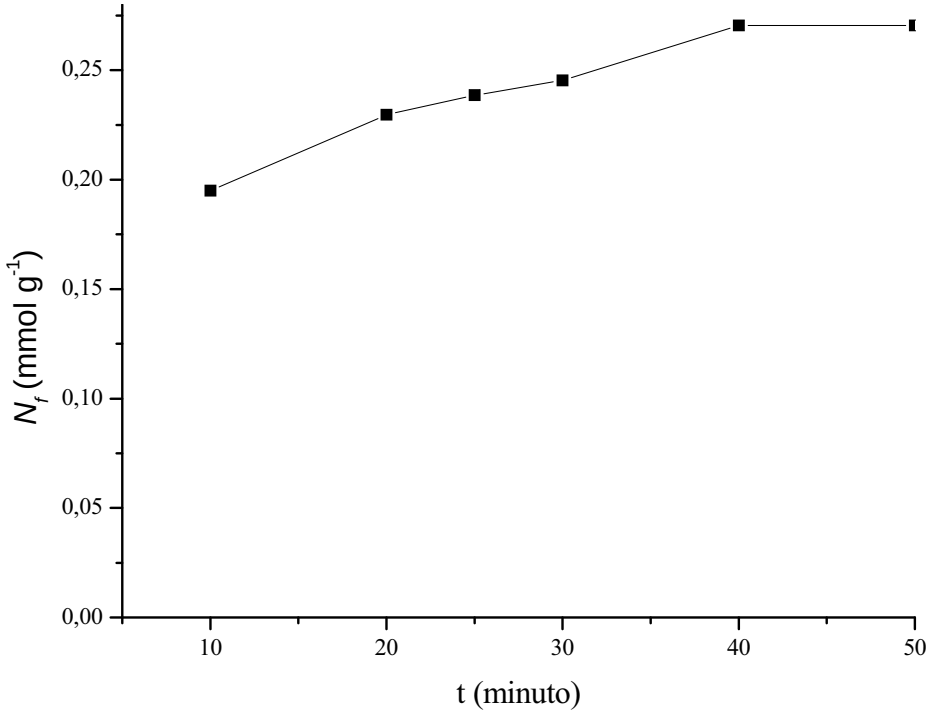
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 45 – Gráfico da cinética de adsorção do $CoCl_2$ sobre o 2-MCP-SSQ em meio aquoso



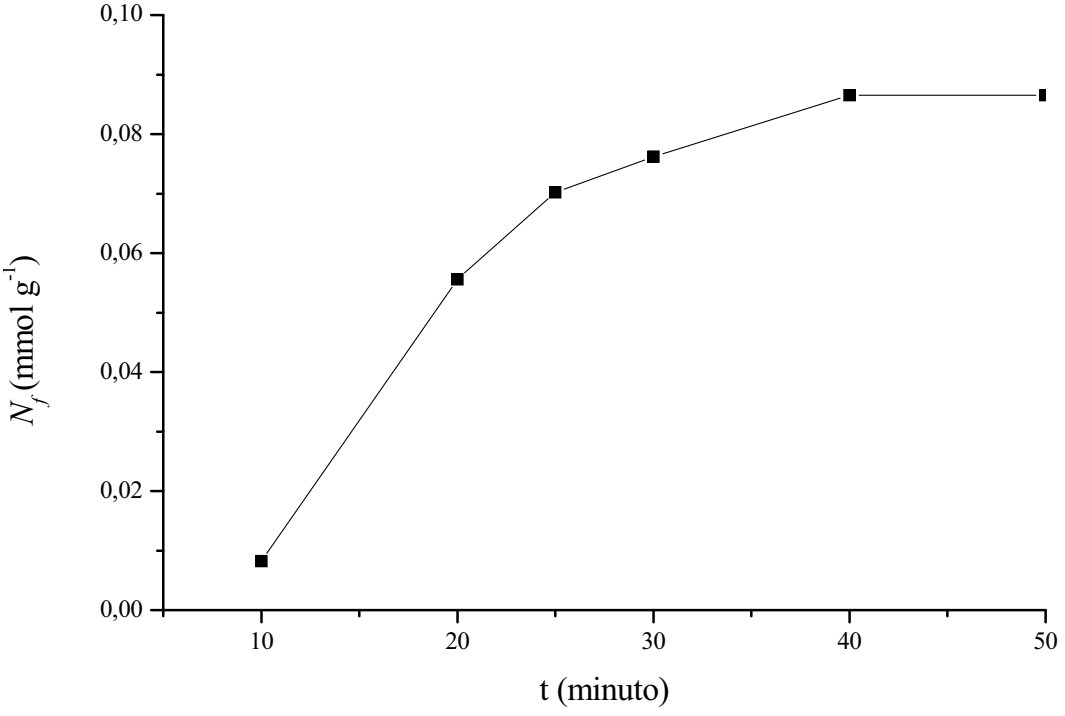
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 46 – Gráfico da cinética de adsorção do $CoCl_2$ sobre o 2-MCP-SSQ em meio etanólico



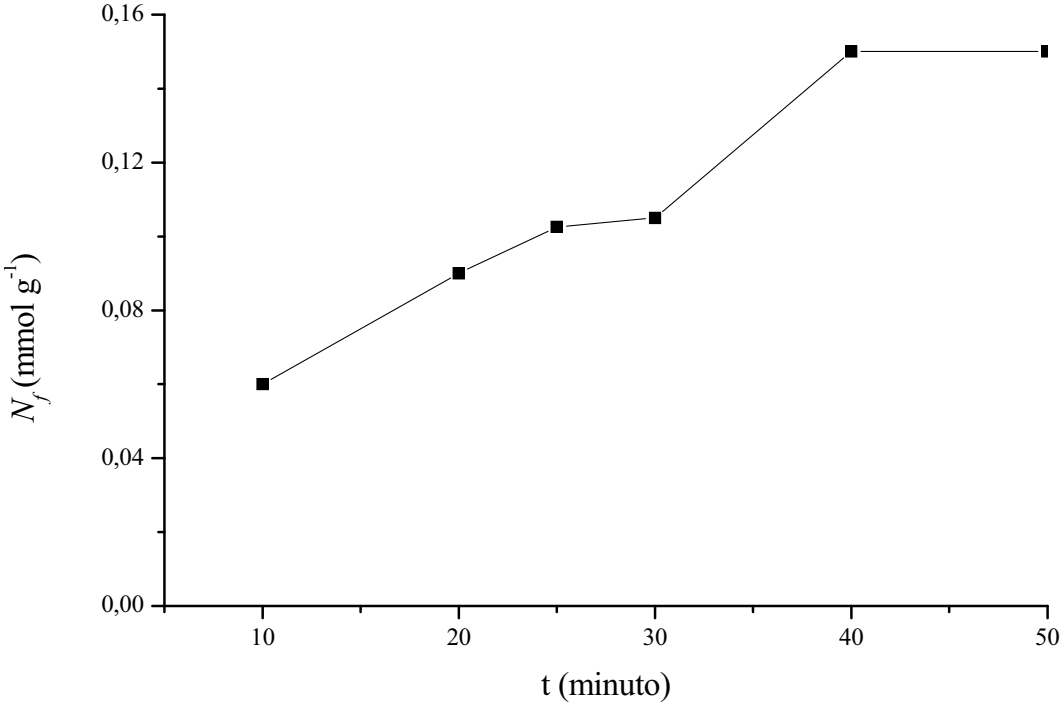
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 47 – Gráfico da cinética de adsorção do $NiCl_2$ sobre o 2-MCP-SSQ em meio aquoso



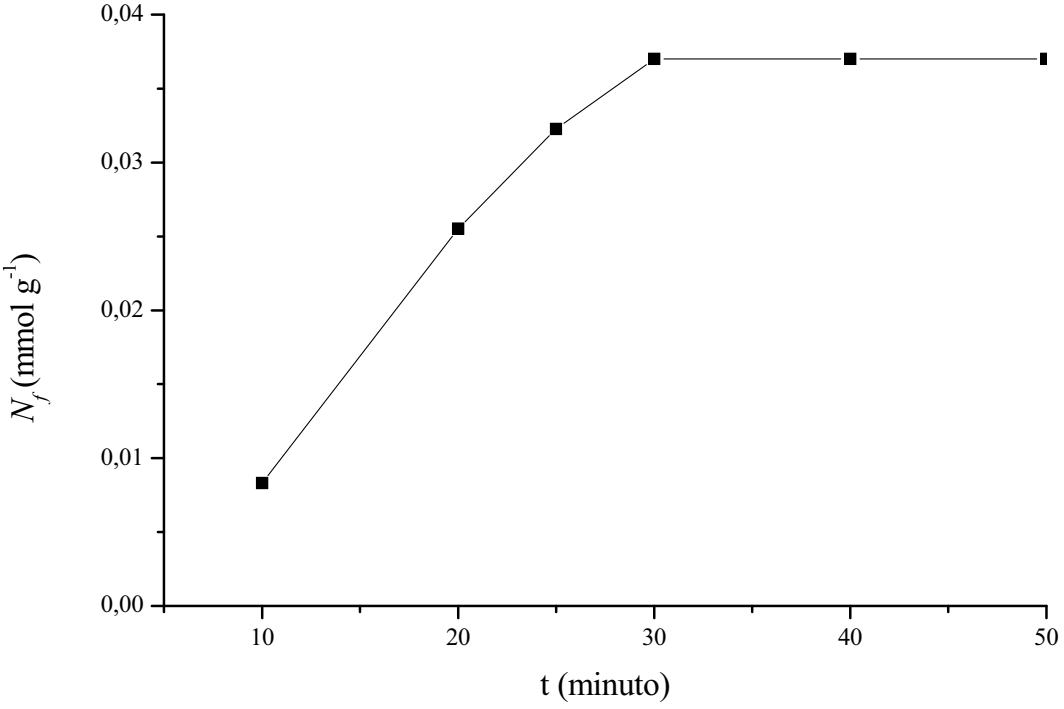
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 48 – Gráfico da cinética de adsorção do $NiCl_2$ sobre o 2-MCP-SSQ em meio etanólico



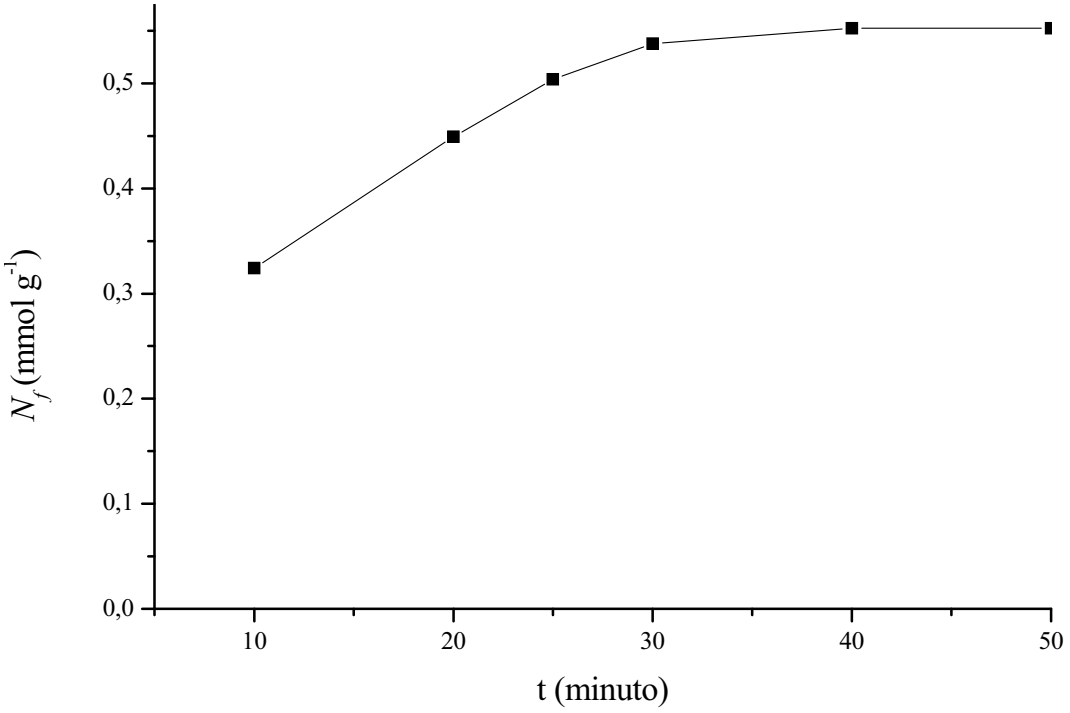
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 49 – Gráfico da cinética de adsorção do $CuCl_2$ sobre o ATD-SSQ em meio aquoso



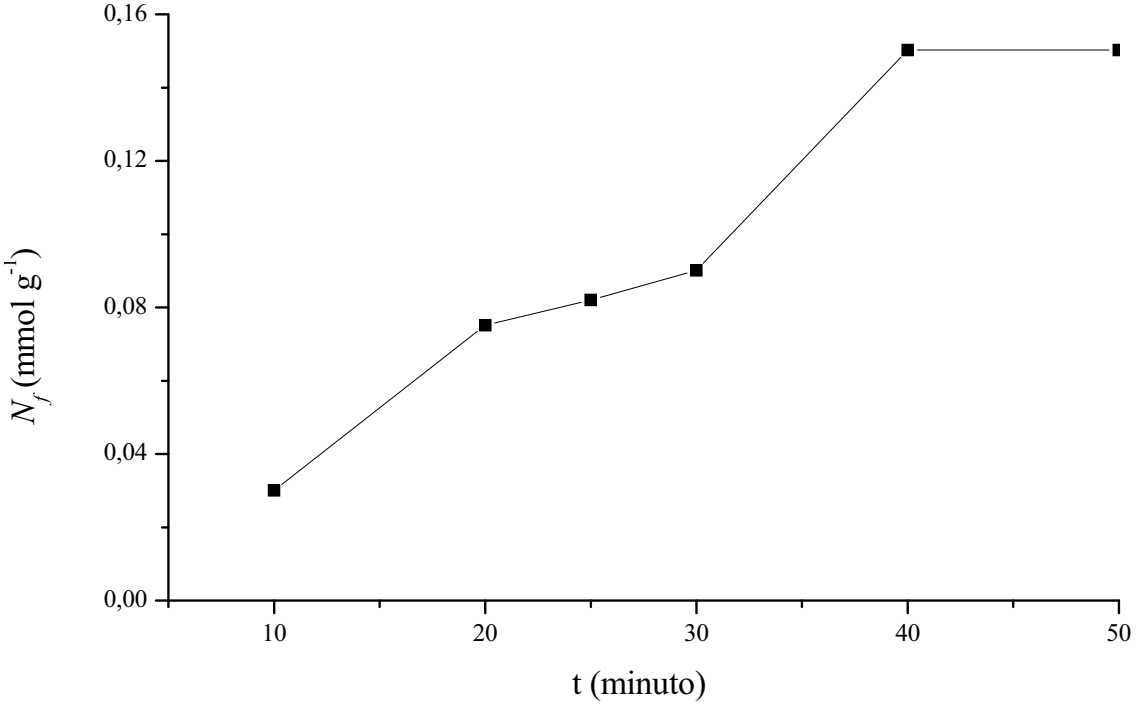
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 50 – Gráfico da cinética de adsorção do $CuCl_2$ sobre o ATD-SSQ em meio etanólico



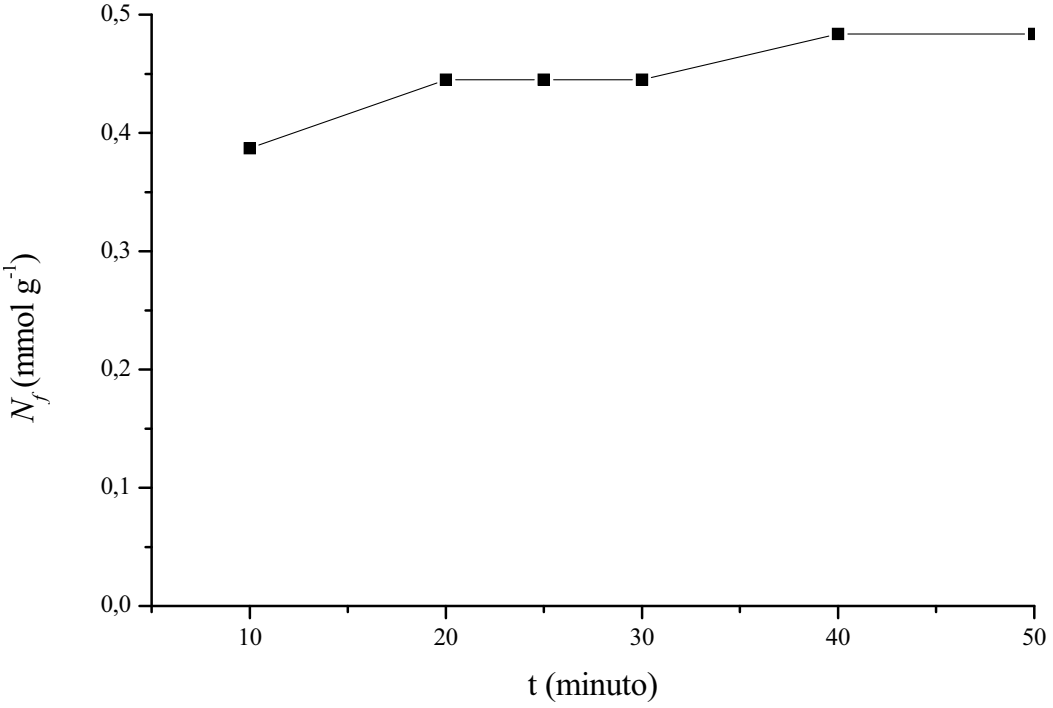
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 51 – Gráfico da cinética de adsorção do $CoCl_2$ sobre o ATD-SSQ em meio aquoso



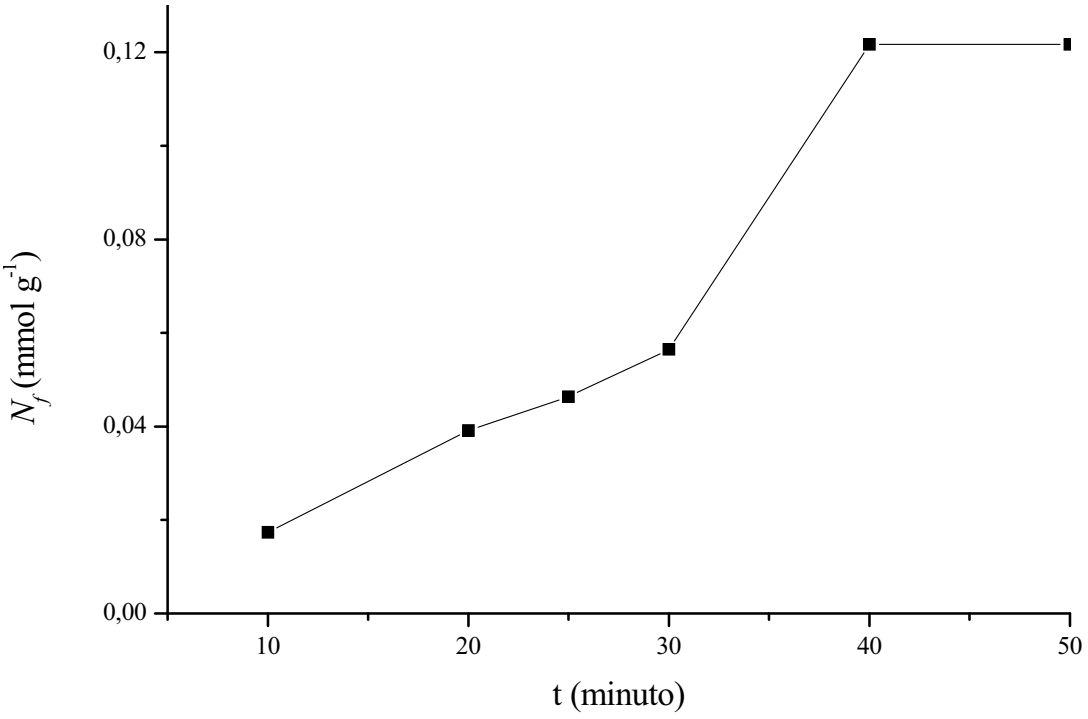
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 52 – Gráfico da cinética de adsorção do $CoCl_2$ sobre o ATD-SSQ em meio etanólico



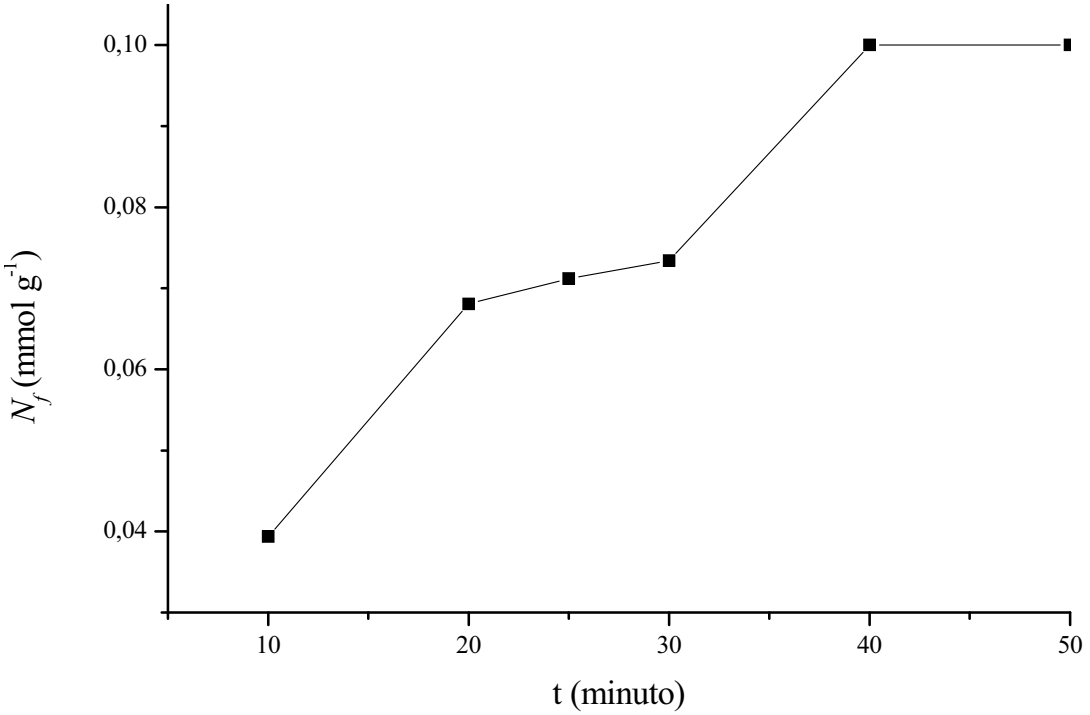
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 53 – Gráfico da cinética de adsorção do $NiCl_2$ sobre o ATD-SSQ em meio aquoso



Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 54 – Gráfico da cinética de adsorção do $NiCl_2$ sobre o ATD-SSQ em meio etanólico



Fonte: Dados da pesquisa do autor

Observando as Tabelas 10 e 11 e as Figuras 43 até 54 foi possível verificar que em nove experimentos cinéticos de adsorção o equilíbrio ($N_f^{máx}$) foi alcançado no tempo de contato de 40 minutos dos íons com o adsorvente. Em três deles o equilíbrio foi alcançado em 30 minutos. Assim, para todos os experimentos de adsorção foi adotado o tempo de 40 minutos para que o sistema entre em equilíbrio.

A taxa de adsorção em relação ao tempo, de modo geral, foi mais rápida nos primeiros 25 minutos, provavelmente devido ao maior número de sítios de adsorção disponíveis inicialmente, conforme Djeribi (2008).

Os valores de $N_f^{máx}$ analíticos obtidos nos experimentos de adsorção e os valores dos diferentes parâmetros dos modelos cinéticos propostos estão listados nas Tabelas 12 e 13.

Tabela 12 - Valores de $N_f^{máx}$ analíticos e dos diferentes parâmetros dos modelos cinéticos propostos para o sistema de adsorção dos íons de metal Cu^{+2}, Co^{+2} e Ni^{+2} e contra íon Cl^-, com o adsorvente 2-MCP-SSQ em meio aquoso e etanólico

Modelos Cinéticos	**Parâmetros**	**Adsorvente 2-MCP-SSQ**					
		$CuCl_2$		**$CoCl_2$**		**$NiCl_2$**	
		Água	Etanol	Água	Etanol	Água	Etanol
	$N_f^{máx}$ (analítico) (mmol g^{-1})	0,067	0,570	0,194	0,270	0,086	0,150
pseudo-primeira ordem	$N_f^{máx}$ (mmol g^{-1})	0,036	0,658	0,247	0,128	0,224	0,126
	K_1 (min^{-1})	0,266	0,280	0,245	0,127	0,237	0,084
	R^2	0,982	0,878	0,917	0,996	**0,996**	**0,969**
pseudo-segunda ordem	$N_f^{máx}$ (mmol g^{-1})	0,071	0,646	0,237	0,306	-0,096	0,267
	K_2 (g $mmol^{-1}$ min^{-1})	6,083	0,279	0,465	0,508	0,126	0,098
	R^2	**1,000**	**0,994**	**0,986**	**0,997**	0,204	0,884
Elovich	**α** (mmol g^{-1} min^{-1})	-0,031	-0,308	-0,109	-0,138	-0,051	-0,078
	β (g $mmol^{-1}$)	-15,060	-0,953	-2,103	-2,319	-2,175	-1,983
	R^2	0,970	0,937	0,944	0,950	0,988	0,843

Em negrito o maior valor de R^2 que determina qual o modelo que melhor se ajusta à adsorção.
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Tabela 13 - Valores de $N_f^{máx}$ analíticos e dos diferentes parâmetros dos modelos cinéticos propostos para o sistema de adsorção dos íons de metal Cu^{+2}, Co^{+2} e Ni^{+2} e contra íon Cl^-, com o adsorvente ATD-SSQ em meio aquoso e etanólico

Modelos Cinéticos	**Parâmetros**	**Adsorvente ATD-SSQ**					
		$CuCl_2$		**$CoCl_2$**		**$NiCl_2$**	
		Água	Etanol	Água	Etanol	Água	Etanol
	$N_f^{máx}$ (analítico) (mmol g^{-1})	0,037	0,552	0,150	0,484	0,122	0,100
Pseudo - primeira ordem	$N_f^{máx}$ (mmol g^{-1})	0,097	1,050	0,163	0,132	0,132	0,085
	K_1 (min^{-1})	0,267	0,303	0,080	0,108	0,053	0,097
	R^2	**0,968**	0,928	**0,963**	0,771	**0,996**	0,913
Pseudo - segunda ordem	$N_f^{máx}$ (mmol g^{-1})	0,144	0,676	172,414	0,520	-0,189	0,168
	K_2 (g $mmol^{-1}$ min^{-1})	0,060	0,155	$1,10x10^{-7}$	0,508	0,044	0,181
	R^2	0,162	**0,991**	$6,00x10^{-6}$	**0,997**	0,652	**0,927**
Elovich	α (mmol g^{-1} min^{-1})	-0,022	-0,309	-0,076	-0,225	-0,057	-0,053
	β (g $mmol^{-1}$)	-5,777	-0,731	-1,497	-1,871	-1,739	-2,961
	R^2	0,958	0,975	0,839	0,929	0,695	0,904

Em negrito o maior valor de R^2 que determina qual o modelo que melhor se ajusta à adsorção
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Nas Tabelas 12 e 13 os valores de R^2 (coeficiente de determinação) correspondentes aos doze experimentos registrados mostraram que o modelo cinético de pseudo-segunda ordem foi o que melhor se ajustou em sete experimentos. O modelo cinético de pseudo-primeira ordem foi o que melhor se ajustou em cinco experimentos. O modelo Elovich não foi o que melhor se ajustou a nenhum dos experimentos. Explicando melhor, mesmo quando o modelo Elovich se ajustou bem (valor de R^2 próximo de 1), como no experimento de adsorção do $NiCl_2$ sobre o 2-MCP-SSQ em meio aquoso com $R^2 = 0,988$, outro modelo melhor se ajustou, no caso o modelo pseudo-primeira ordem com $R^2 = 0,996$.

Conforme Azizian (2004), nos experimentos em que o modelo cinético de pseudo-segunda ordem é o que melhor se ajusta, a concentração inicial do metal na solução é baixa, e nos experimentos onde o modelo cinético pseudo-primeira ordem é o que melhor se ajusta, a concentração inicial do metal é alta.

A equação do modelo cinético de pseudo-segunda ordem, que melhor se ajustou a sete dos doze experimentos de cinética de adsorção, foi proposta por Ho e McKay (1998b) e foi baseada em reação de adsorção de metais pesados. Portanto, os resultados relativos aos modelos cinéticos obtidos no presente trabalho, estão coerêntes com Ho e McKay (1998b).

Os valores dos parâmetros dos modelos de difusão de adsorção propostos estão listados nas Tabelas 14 e 15.

Tabela 14 - Valores dos parâmetros dos modelos de difusão intrapartícula e de Boyd & Reichenberg dos experimentos cinéticos para o adsorvente 2-MCP-SSQ

Adsorvente 2-MCP-SSQ		**Modelos de Difusão de Adsorção**				
		difusão intrapartícula			**Boyd & Reichenberg**	
		Parâmetros			**Parâmetros**	
		kp ($mmol\ g^{-1}\ min^{-1/2}$)	**C** ($mmol\ g^{-1}$)	$\mathbf{R^2}$	***Bt***	$\mathbf{R^2}$
$\mathbf{CuCl_2}$	**Água**	0,003	0,050	0,798	0,143 + 0,115*t	**0,982**
	Etanol	0,045	0,286	0,806	-0,641 + 0,121*t	**0,878**
$\mathbf{CoCl_2}$	**Água**	0,021	0,065	0,823	-0,736 + 0,106*t	**0,917**
	Etanol	0,020	0,136	**0,962**	0,249 + 0,055*t	0,917
$\mathbf{NiCl_2}$	**Água**	0,020	-0,040	0,857	-1,448 + 0,103*t	**0,996**
	Etanol	0,025	-0,020	0,948	-0,325 + 0,036*t	**0,969**

Em negrito o maior valor de R^2 determinando qual o modelo que melhor se ajusta à adsorção.
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Tabela 15 - Valores dos parâmetros dos modelos de difusão intrapartícula e de Boyd & Reichenberg dos experimentos cinéticos para o adsorvente ATD-SSQ

Adsorvente ATD-SSQ		**Modelos de Difusão de Adsorção**				
		difusão intrapartícula			**Boyd & Reichenberg**	
		Parâmetros			**Parâmetros**	
		kp (mmol g^{-1} $min^{-1/2}$)	**C** (mmol g^{-1})	**R^2**	***Bt***	**R^2**
$CuCl_2$	**Água**	0,007	-0,009	**0,802**	-21,032 + 1,421*t	0,509
	Etanol	0,059	0,175	0,853	-1,140 + 0,132*t	**0,928**
$CoCl_2$	**Água**	0,033	-0,076	0,942	-0,581 + 0,035*t	**0,963**
	Etanol	0,024	0,320	**0,904**	0,798 + 0,047*t	0,771
$NiCl_2$	**Água**	0,030	-0,090	0,880	-0,576 + 0,023*t	**0,996**
	Etanol	0,016	-0,009	**0,946**	-0,339 + 0,042*t	0,913

Em negrito o maior valor de R^2 determinando qual o modelo que melhor se ajusta à adsorção.
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Nas Tabelas 14 e 15, os valores de R^2 (coeficiente de determinação) dos doze experimentos registrados mostraram que o modelo de difusão relativo à Boyd & Reichenberg foi o que melhor se ajustou em oito experimentos. O modelo de difusão intrapartícula foi o que melhor se ajustou a quatro experimentos. A análise dos parâmetros e das equações constantes nas Tabelas 15 e 16 permitiu concluir que tanto nos processos de adsorção que melhor se ajustaram ao modelo de difusão intrapartícula, como naqueles que melhor se ajustaram ao modelo de difusão relativo à Boyd & Reichenberg, a difusão intrapartícula não foi a etapa determinante da velocidade da adsorção e sim a difusão filme. Esta conclusão foi possível, pois nos dois modelos propostos, a reta da equação não passa pela origem (parâmetro **C** do modelo de difusão intrapartícula diferente de zero e ***Bt*** do modelo Boyd & Reichenberg com o coeficiênte linear diferente de zero). Este fato pode ser verificado também por meio das Figuras 162 até 185 constantes no apêndice, onde são mostrados os gráficos com as retas não passando pela origem. É interessante ressaltar que a difusão filme foi a etapa determinante da velocidade da adsorção, o que está de acordo com o fato de que os dois adsorventes deste trabalho (2-MCP-SSQ e ATD-SSQ) não são porosos. Ou melhor, apresentam nanoporos que, praticamente, tem pouca ou nenhuma influência na adsorção, pois os grupamentos orgânicos com os grupos funcionais coordenantes (sítios de adsorção) estão posicionados na parte externa do cubo, junto aos oito vértices. A difusão intrapartícula pode

ser determinante da velocidade da adsorção no caso de adsorventes mesoporosos, como a sílica gel, onde a maior parte dos sítios de adsorção estão localizados no interior dos poros, e não na superfície externa (SANTILLI *et al*., 1996)

5.5 ADSORÇÃO DE ÍONS METÁLICOS SOBRE A SUPERFÍCIE DOS MATERIAIS ORGANOFUNCIONALIZADOS DE SILSESQUIOXANOS

Os grupos orgânicos 2-amino-1,3,4-tiadiazol e 2-mercaptopirimidina ligados de forma covalente aos vértices do oligômero poliédrico de silsesquioxano, formam complexos com os íons metálicos Cu^{+2}, Co^{+2} e Ni^{+2} nos meios aquoso, etanólico e cetônico, preferencialmente por meio de coordenação com os átomos de nitrogênio presentes em sua estrutura.

As isotermas de adsorção, que são apresentadas, foram construídas a partir dos resultados obtidos nos experimentos de adsorção conforme descrito anteriormente (ver seção 4.4), onde:

- N_f representa o número de mols de soluto adsorvido por unidade de massa do adsorvente (mol g^{-1});

- *Nc* representa a concentração do soluto (cátion metálico) em solução quando se estabelece o equilíbrio de adsorção, ou seja, ao final do processo de adsorção efetuado pelo material organofuncionalizado (mol L^{-1});

- $N_f{}^{máx}$ é a quantidade máxima de mols de íons metálicos adsorvidos ou a capacidade específica de adsorção (DIAS FILHO *et al*., 2007), ou seja:

$$Nf^{máx} = \left| Nf \right|_{c\to\infty} \tag{58}$$

Os valores de N_f e *Nc* utilizados na construção das isotermas de adsorção dos cátions Cu^{+2}, Co^{+2} e Ni^{+2} em meio aquoso, etanólico e cetônico estão listados nas Tabelas 16 a 33.

Estes valores são obtidos a partir das seguintes equações (DIAS FILHO *et al*., 2007, 2008; DIAS FILHO; COSTA; OKAJIMA, 2008; DIAS FILHO; MARANGONI; COSTA, 2007):

$$Nf = \frac{(Na - Ns)}{W} = \sum_{m} \frac{\{(R - SSQ)_m (MX_Z)\}}{W} \tag{59}$$

onde,

- *Na* é o número de mols do íon metálico adicionado antes do equilíbrio.
- *Ns* é o número de mols do íon metálico em solução não adsorvido após o equilíbrio.
- *W* é a massa do silsesquioxano (LESSI, 1995).
- $\sum_{m}\{(R-SSQ)_m MX_z\}$ é a somatória do número de mol de metal adsorvido, estendida a

todas as espécies complexas formadas sobre os materiais. Sendo que *R* representa os grupos adsorventes ligados covalentemente ao silsesquioxano.

- $R-SSQ$ representa o oligômero de silsesquioxano (SSQ) organofuncionalizado com os grupos adsorventes.

A razão $\phi = N_f / N_0$ representa a fração dos sítios de adsorção na superfície do 2-MCP-SSQ e ATD-SSQ ligado ao íon metálico.

Após a apresentação das Tabelas 16 a 33, são apresentados os resultados dos experimentos de adsorção realizados com os adsorventes 2-MCP-SSQ e ATD-SSQ para os cátions Cu^{+2}, Co^{+2} e Ni^{+2} derivados dos sais $CuCl_2$, $CuBr_2$, $Cu(ClO_4)_2.6H_2O$, $CoCl_2$, $CoBr_2$, $Co(ClO_4)_2.6H_2O$, $NiCl_2$, $NiBr_2$ e $Ni(ClO_4)_2.6H_2O$ em meio aquoso, etanólico e cetônico. O experimento de adsorção do $NiCl_2$ em acetona não foi realizado, pois não foi observada a sua solubilidade em meio cetônico.

Os valores de N_f e *Nc*, listados nas Tabelas 16 a 33, foram utilizados na construção das isotermas de adsorção, sendo N_f em função de *Nc*, ilustradas nas Figuras 55 a 106.

Os valores de N_f experimentais listados nas Tabelas 16 a 33 e constantes nas Figuras 55 a 106 possuem um desvio médio de 6,85 %.

Tabela 16 - Resultados da adsorção de $CuCl_2$ sobre o octa (3-2-mercaptopirimidinapropil) silsesquioxano (2-MCP-SSQ) em Água, Etanol e Acetona

$CuCl_2$ adsorvido sobre o 2-MCP-SSQ								
Água			**Etanol**			**Acetona**		
Nc (mmol L^{-1})	N_f (mmol g^{-1})	ϕ (N_f/N_0)	Nc (mmol L^{-1})	N_f (mmol g^{-1})	ϕ (N_f/N_0)	Nc (mmol L^{-1})	N_f (mmol g^{-1})	ϕ (N_f/N_0)
0,000	0,049	0,011	0,100	0,207	0,047	0,000	0,254	0,057
0,080	0,059	0,013	0,430	0,299	0,068	0,040	0,489	0,111
0,170	0,063	0,014	0,780	0,381	0,086	0,095	0,716	0,162
0,266	0,065	0,015	1,200	0,428	0,097	0,330	0,853	0,193
0,365	0,065	0,015	1,627	0,471	0,107	0,605	0,970	0,220
0,563	0,065	0,015	2,070	0,507	0,115	1,075	0,989	0,224
0,760	0,065	0,015	3,000	0,556	0,126	1,810	1,131	0,256
0,855	0,067	0,015	4,000	0,570	0,129	2,825	1,132	0,256

Fonte: Dados da pesquisa do autor

Tabela 17 - Resultados da adsorção de $CuBr_2$ sobre o octa (3-2-mercaptopirimidinapropil) silsesquioxano (2-MCP-SSQ) em Água, Etanol e Acetona

$CuBr_2$ adsorvido sobre o 2-MCP-SSQ								
Água			**Etanol**			**Acetona**		
Nc (mmol L^{-1})	N_f (mmol g^{-1})	ϕ (N_f/N_0)	Nc (mmol L^{-1})	N_f (mmol g^{-1})	ϕ (N_f/N_0)	Nc (mmol L^{-1})	N_f (mmol g^{-1})	ϕ (N_f/N_0)
0,150	0,027	0,006	0,040	0,235	0,053	0,000	0,217	0,049
0,435	0,038	0,009	0,250	0,386	0,087	0,000	0,434	0,098
0,720	0,049	0,011	0,570	0,481	0,109	0,000	0,652	0,148
0,920	0,051	0,012	0,950	0,547	0,124	0,040	0,849	0,192
1,115	0,056	0,013	1,400	0,577	0,131	0,080	1,046	0,237
1,410	0,061	0,014	1,840	0,613	0,139	0,150	1,228	0,278
1,600	0,069	0,016	2,740	0,674	0,153	0,300	1,588	0,359
1,905	0,069	0,016	3,760	0,675	0,153	0,455	1,945	0,440

Fonte: Dados do próprio autor

Tabela 18 - Resultados da adsorção de $Cu(ClO_4)_2$ sobre o octa (3-2-mercaptopirimidinapropil) silsesquioxano (2-MCP-SSQ) em Água, Etanol e Acetona

$Cu(ClO_4)_2$ adsorvido sobre o 2-MCP-SSQ								
Água			**Etanol**			**Acetona**		
Nc (mmol L^{-1})	N_f (mmol g^{-1})	ϕ (N_f/N_0)	*Nc* (mmol L^{-1})	N_f (mmol g^{-1})	ϕ (N_f/N_0)	*Nc* (mmol L^{-1})	N_f (mmol g^{-1})	ϕ (N_f/N_0)
0,050	0,026	0,006	0,360	0,077	0,017	0,040	0,235	0,053
0,130	0,037	0,008	0,830	0,099	0,022	0,530	0,245	0,055
0,220	0,043	0,010	1,300	0,121	0,027	1,020	0,255	0,058
0,320	0,044	0,010	1,810	0,124	0,028	1,470	0,285	0,064
0,420	0,044	0,010	2,320	0,126	0,029	1,950	0,300	0,068
0,520	0,045	0,010	2,830	0,128	0,029	2,430	0,315	0,071
0,720	0,047	0,011	3,815	0,150	0,034	3,450	0,315	0,071
0,923	0,047	0,011	4,840	0,151	0,034	4,460	0,320	0,072

Fonte: Dados da pesquisa do autor

Tabela 19 - Resultados da adsorção de $CoCl_2$ sobre o octa (3-2-mercaptopirimidinapropil) silsesquioxano (2-MCP-SSQ) em Água, Etanol e Acetona

$CoCl_2$ adsorvido sobre o 2-MCP-SSQ								
Água			**Etanol**			**Acetona**		
Nc (mmol L^{-1})	N_f (mmol g^{-1})	ϕ (N_f/N_0)	*Nc* (mmol L^{-1})	N_f (mmol g^{-1})	ϕ (N_f/N_0)	*Nc* (mmol L^{-1})	N_f (mmol g^{-1})	ϕ (N_f/N_0)
0,080	0,008	0,002	0,301	0,083	0,019	0,477	0,000	0
0,200	0,045	0,010	0,642	0,145	0,033	0,662	0,147	0,033
0,350	0,066	0,015	1,053	0,173	0,039	0,732	0,351	0,079
0,480	0,097	0,022	1,474	0,195	0,044	0,862	0,525	0,119
0,700	0,132	0,030	1,895	0,218	0,049	1,273	0,558	0,126
0,840	0,158	0,036	2,336	0,231	0,052	1,644	0,611	0,138
1,020	0,165	0,037	3,193	0,268	0,061	2,531	0,646	0,146
1,250	0,194	0,044	4,120	0,270	0,061	3,398	0,690	0,156

Fonte: Dados da pesquisa do autor

Tabela 20 - Resultados da adsorção de $CoBr_2$ sobre o octa (3-2-mercaptopirimidinapropil) silsesquioxano (2-MCP-SSQ) em Água, Etanol e Acetona

$CoBr_2$ adsorvido sobre o 2-MCP-SSQ								
Água			**Etanol**			**Acetona**		
Nc (mmol L^{-1})	N_f (mmol g^{-1})	ϕ (N_f/N_0)	Nc (mmol L^{-1})	N_f (mmol g^{-1})	ϕ (N_f/N_0)	Nc (mmol L^{-1})	N_f (mmol g^{-1})	ϕ (N_f/N_0)
0,080	0,054	0,012	0,480	0,012	0,003	0,160	0,283	0,064
0,260	0,059	0,013	0,900	0,054	0,012	0,637	0,407	0,092
0,400	0,083	0,019	1,380	0,066	0,015	1,280	0,449	0,102
0,570	0,093	0,021	1,840	0,088	0,020	1,980	0,462	0,105
0,750	0,097	0,022	2,300	0,110	0,025	2,553	0,538	0,122
1,025	0,101	0,023	2,720	0,152	0,034	3,270	0,543	0,123
1,310	0,100	0,023	3,700	0,166	0,038	4,720	0,544	0,123
1,680	0,104	0,024	4,700	0,170	0,038	6,170	0,545	0,123

Fonte: Dados da pesquisa do autor

Tabela 21 - Resultados da adsorção de $Co(ClO_4)_2$ sobre o octa (3-2-mercaptopirimidinapropil) silsesquioxano (2-MCP-SSQ) em Água, Etanol e Acetona

$Co(ClO_4)_2$ adsorvido sobre o 2-MCP-SSQ								
Água			**Etanol**			**Acetona**		
Nc (mmol L^{-1})	N_f (mmol g^{-1})	ϕ (N_f/N_0)	Nc (mmol L^{-1})	N_f (mmol g^{-1})	ϕ (N_f/N_0)	Nc (mmol L^{-1})	N_f (mmol g^{-1})	ϕ (N_f/N_0)
0,008	0,097	0,022	0,490	0,005	0,001	0,460	0,024	0,005
0,181	0,111	0,025	0,950	0,025	0,006	0,880	0,068	0,015
0,354	0,125	0,028	1,440	0,030	0,007	1,360	0,082	0,019
0,493	0,157	0,036	1,900	0,050	0,011	1,855	0,088	0,020
0,654	0,177	0,040	2,390	0,055	0,012	2,350	0,095	0,022
0,954	0,178	0,040	2,850	0,075	0,017	2,850	0,099	0,022
1,256	0,178	0,040	3,820	0,090	0,020	3,860	0,102	0,023
1,589	0,213	0,048	4,650	0,175	0,040	4,876	0,102	0,023

Fonte: Dados da pesquisa do autor

Tabela 22 - Resultados da adsorção de $NiCl_2$ sobre o octa (3-2-mercaptopirimidinapropil) silsesquioxano (2-MCP-SSQ) em Água e Etanol

$NiCl_2$ adsorvido sobre o 2-MCP-SSQ					
Água			**Etanol**		
Nc (mmol L^{-1})	N_f (mmol g^{-1})	ϕ (N_f/N_0)	*Nc* (mmol L^{-1})	N_f (mmol g^{-1})	ϕ (N_f/N_0)
0,474	0,018	0,004	0,450	0,037	0,008
0,946	0,039	0,009	0,925	0,056	0,013
1,440	0,043	0,010	1,350	0,111	0,025
1,900	0,071	0,016	1,840	0,120	0,027
2,391	0,078	0,018	2,320	0,136	0,031
2,890	0,079	0,018	2,820	0,137	0,031
3,886	0,082	0,019	3,810	0,147	0,033
4,879	0,086	0,019	4,810	0,150	0,034

Fonte: Dados da pesquisa do autor

Tabela 23 - Resultados da adsorção de $NiBr_2$ sobre o octa (3-2-mercaptopirimidinapropil) silsesquioxano (2-MCP-SSQ) em Água, Etanol e Acetona

$NiBr_2$ adsorvido sobre o 2-MCP-SSQ								
Água			**Etanol**			**Acetona**		
Nc (mmol L^{-1})	N_f (mmol g^{-1})	ϕ (N_f/N_0)	*Nc* (mmol L^{-1})	N_f (mmol g^{-1})	ϕ (N_f/N_0)	*Nc* (mmol L^{-1})	N_f (mmol g^{-1})	ϕ (N_f/N_0)
0,440	0,033	0,007	0,280	0,019	0,004	0,000	0,105	0,024
0,920	0,037	0,008	0,580	0,024	0,005	0,000	0,210	0,048
1,395	0,045	0,010	0,850	0,051	0,012	0,060	0,272	0,062
1,870	0,053	0,012	1,125	0,074	0,017	0,100	0,349	0,079
2,350	0,057	0,013	1,420	0,082	0,019	0,170	0,404	0,091
2,820	0,069	0,016	1,710	0,094	0,021	0,270	0,437	0,099
3,780	0,077	0,017	2,270	0,133	0,030	0,550	0,447	0,101
4,750	0,079	0,018	2,883	0,134	0,030	0,760	0,507	0,115

Fonte: Dados da pesquisa do autor

Tabela 24 - Resultados da adsorção de $Ni(ClO_4)_2$ sobre o octa (3-2-mercaptopirimidinapropil) silsesquioxano (2-MCP-SSQ) em Água, Etanol e Acetona

$Ni(ClO_4)_2$ adsorvido sobre o 2-MCP-SSQ								
Água			**Etanol**			**Acetona**		
Nc (mmol L^{-1})	N_f (mmol g^{-1})	ϕ (N_f/N_0)	Nc (mmol L^{-1})	N_f (mmol g^{-1})	ϕ (N_f/N_0)	Nc (mmol L^{-1})	N_f (mmol g^{-1})	ϕ (N_f/N_0)
0,416	0,044	0,010	0,470	0,025	0,006	0,339	0,174	0,039
0,852	0,075	0,017	0,940	0,050	0,011	0,906	0,184	0,042
1,188	0,176	0,040	1,410	0,075	0,017	1,470	0,197	0,045
1,380	0,381	0,086	1,910	0,079	0,019	2,050	0,199	0,045
1,629	0,545	0,123	2,400	0,089	0,020	2,630	0,200	0,045
2,044	0,591	0,134	2,890	0,100	0,023	3,180	0,223	0,050
2,780	0,749	0,170	3,890	0,107	0,024	4,259	0,283	0,064
3,764	0,729	0,165	4,900	0,107	0,024	5,420	0,286	0,065

Fonte: Dados da pesquisa do autor

Tabela 25 - Resultados da adsorção de $CuCl_2$ sobre o octa (3-2-amino-1,3,4-tiadiazolpropil) silsesquioxano (ATD-SSQ) em Água, Etanol e Acetona

$CuCl_2$ adsorvido sobre o ATD-SSQ								
Água			**Etanol**			**Acetona**		
Nc (mmol L^{-1})	N_f (mmol g^{-1})	ϕ (N_f/N_0)	Nc (mmol L^{-1})	N_f (mmol g^{-1})	ϕ (N_f/N_0)	Nc (mmol L^{-1})	N_f (mmol g^{-1})	ϕ (N_f/N_0)
0,060	0,020	0,006	0,000	0,252	0,070	0,250	0,129	0,036
0,155	0,023	0,006	0,190	0,410	0,114	0,660	0,178	0,049
0,250	0,026	0,007	0,520	0,497	0,138	1,140	0,192	0,053
0,340	0,031	0,009	0,930	0,545	0,151	1,640	0,196	0,054
0,433	0,034	0,009	1,420	0,552	0,153	2,140	0,200	0,055
0,630	0,036	0,010	1,890	0,570	0,158	2,610	0,219	0,061
0,830	0,037	0,010	2,750	0,645	0,179	3,600	0,232	0,064
0,930	0,037	0,010	3,700	0,675	0,187	4,560	0,260	0,072

Fonte: Dados da pesquisa do autor

Tabela 26 - Resultados da adsorção de $CuBr_2$ sobre o octa (3-2-amino-1,3,4-tiadiazolpropil) silsesquioxano (ATD-SSQ) em Água, Etanol e Acetona

$CuBr_2$ adsorvido sobre o ATD-SSQ								
Água			**Etanol**			**Acetona**		
Nc (mmol L^{-1})	N_f (mmol g^{-1})	ϕ (N_f/N_0)	Nc (mmol L^{-1})	N_f (mmol g^{-1})	ϕ (N_f/N_0)	Nc (mmol L^{-1})	N_f (mmol g^{-1})	ϕ (N_f/N_0)
0,080	0,011	0,003	0,000	0,254	0,070	0,000	0,188	0,052
0,240	0,032	0,009	0,230	0,393	0,109	0,210	0,272	0,075
0,430	0,038	0,011	0,490	0,517	0,143	0,350	0,390	0,108
0,730	0,040	0,011	0,970	0,531	0,147	0,550	0,479	0,133
0,920	0,046	0,013	1,360	0,590	0,163	0,700	0,592	0,164
1,120	0,047	0,013	1,840	0,604	0,167	0,950	0,656	0,182
1,420	0,049	0,014	2,800	0,632	0,175	1,440	0,788	0,218
1,715	0,053	0,015	3,755	0,662	0,183	2,100	0,835	0,231

Fonte: Dados da pesquisa do autor

Tabela 27 - Resultados da adsorção de $Cu(ClO_4)_2$ sobre o octa (3-2-amino-1,3,4-tiadiazolpropil) silsesquioxano (ATD-SSQ) em Água, Etanol e Acetona

$Cu(ClO_4)_2$ adsorvido sobre o ATD-SSQ								
Água			**Etanol**			**Acetona**		
Nc (mmol L^{-1})	N_f (mmol g^{-1})	ϕ (N_f/N_0)	Nc (mmol L^{-1})	N_f (mmol g^{-1})	ϕ (N_f/N_0)	Nc (mmol L^{-1})	N_f (mmol g^{-1})	ϕ (N_f/N_0)
0,040	0,029	0,008	0,020	0,147	0,041	0,000	0,106	0,029
0,180	0,058	0,016	0,040	0,241	0,067	0,000	0,265	0,073
0,345	0,074	0,020	0,225	0,253	0,070	0,200	0,271	0,075
0,540	0,075	0,021	0,420	0,260	0,072	0,510	0,275	0,076
0,735	0,076	0,021	0,520	0,262	0,073	0,910	0,287	0,079
1,030	0,076	0,021	0,725	0,264	0,073	1,330	0,289	0,080
1,325	0,076	0,021	0,933	0,264	0,073	1,650	0,288	0,080
1,620	0,076	0,021	1,030	0,268	0,074	2,070	0,290	0,080

Fonte: Dados da pesquisa do autor

Tabela 28 - Resultados da adsorção de $CoCl_2$ sobre o octa (3-2-amino-1,3,4-tiadiazolpropil) silsesquioxano (ATD-SSQ) em Água, Etanol e Acetona

$CoCl_2$ adsorvido sobre o ATD-SSQ								
Água			**Etanol**			**Acetona**		
Nc (mmol L^{-1})	N_f (mmol g^{-1})	ϕ (N_f/N_0)	Nc (mmol L^{-1})	N_f (mmol g^{-1})	ϕ (N_f/N_0)	Nc (mmol L^{-1})	N_f (mmol g^{-1})	ϕ (N_f/N_0)
0,040	0,031	0,009	0,442	0,021	0,006	0,355	0,049	0,014
0,147	0,079	0,022	0,850	0,059	0,016	0,622	0,142	0,039
0,320	0,093	0,026	1,250	0,100	0,028	0,980	0,190	0,053
0,497	0,106	0,029	1,650	0,142	0,039	1,306	0,253	0,070
0,665	0,124	0,034	1,934	0,242	0,067	1,655	0,305	0,084
0,923	0,147	0,041	2,311	0,295	0,082	2,000	0,359	0,099
1,120	0,150	0,042	2,923	0,473	0,131	2,900	0,362	0,100
1,423	0,150	0,042	3,869	0,484	0,134	3,800	0,365	0,101

Fonte: Dados da pesquisa do autor

Tabela 29 - Resultados da adsorção de $CoBr_2$ sobre o octa (3-2-amino-1,3,4-tiadiazolpropil) silsesquioxano (ATD-SSQ) em Água, Etanol e Acetona

$CoBr_2$ adsorvido sobre o ATD-SSQ								
Água			**Etanol**			**Acetona**		
Nc (mmol L^{-1})	N_f (mmol g^{-1})	ϕ (N_f/N_0)	Nc (mmol L^{-1})	N_f (mmol g^{-1})	ϕ (N_f/N_0)	Nc (mmol L^{-1})	N_f (mmol g^{-1})	ϕ (N_f/N_0)
0,160	0,014	0,004	0,170	0,148	0,041	0,470	0,001	0,000
0,330	0,023	0,006	0,580	0,177	0,049	0,940	0,003	0,001
0,500	0,032	0,009	0,990	0,205	0,057	1,400	0,009	0,002
0,680	0,036	0,010	1,430	0,219	0,061	1,760	0,066	0,018
0,850	0,045	0,012	1,870	0,232	0,064	2,200	0,082	0,023
1,100	0,061	0,017	2,280	0,261	0,072	2,660	0,089	0,025
1,380	0,062	0,017	3,190	0,273	0,076	3,605	0,089	0,025
1,756	0,062	0,017	4,120	0,275	0,076	4,550	0,090	0,025

Fonte: Dados da pesquisa do autor

Tabela 30 - Resultados da adsorção de $Co(ClO_4)_2$ sobre o octa (3-2-amino-1,3,4-tiadiazolpropil) silsesquioxano (ATD-SSQ) em Água, Etanol e Acetona

$Co(ClO_4)_2$ adsorvido sobre o ATD-SSQ								
Água			**Etanol**			**Acetona**		
Nc (mmol L^{-1})	N_f (mmol g^{-1})	ϕ (N_f/N_0)	*Nc* (mmol L^{-1})	N_f (mmol g^{-1})	ϕ (N_f/N_0)	*Nc* (mmol L^{-1})	N_f (mmol g^{-1})	ϕ (N_f/N_0)
0,058	0,072	0,020	0,325	0,110	0,030	0,497	0,020	0,006
0,250	0,078	0,022	0,800	0,145	0,040	0,577	0,248	0,069
0,430	0,089	0,025	1,338	0,148	0,041	1,049	0,281	0,078
0,563	0,124	0,034	1,883	0,148	0,041	1,580	0,284	0,079
0,747	0,133	0,037	2,428	0,148	0,041	2,064	0,310	0,086
0,969	0,175	0,048	2,930	0,170	0,047	2,600	0,311	0,086
1,260	0,181	0,050	4,007	0,177	0,049	3,665	0,315	0,087
1,646	0,191	0,053	5,095	0,177	0,049	4,737	0,316	0,088

Fonte: Dados da pesquisa do autor

Tabela 31 - Resultados da adsorção de $NiCl_2$ sobre o octa (3-2-amino-1,3,4-tiadiazolpropil) silsesquioxano (ATD-SSQ) em Água e Etanol

$NiCl_2$ adsorvido sobre o ATD-SSQ					
Água			**Etanol**		
Nc (mmol L^{-1})	N_f (mmol g^{-1})	ϕ (N_f/N_0)	*Nc* (mmol L^{-1})	N_f (mmol g^{-1})	ϕ (N_f/N_0)
0,453	0,031	0,009	0,450	0,036	0,010
0,940	0,039	0,011	0,930	0,050	0,014
1,425	0,047	0,013	1,410	0,064	0,018
1,920	0,049	0,014	1,890	0,079	0,022
2,400	0,061	0,017	2,380	0,086	0,024
2,887	0,068	0,019	2,870	0,093	0,026
3,850	0,090	0,025	3,860	0,100	0,028
4,800	0,122	0,034	4,860	0,100	0,028

Fonte: Dados da pesquisa do autor

Tabela 32 - Resultados da adsorção de $NiBr_2$ sobre o octa (3-2-amino-1,3,4-tiadiazolpropil) silsesquioxano (ATD-SSQ) em Água, Etanol e Acetona

$NiBr_2$ adsorvido sobre o ATD-SSQ								
Água			**Etanol**			**Acetona**		
Nc (mmol L^{-1})	N_f (mmol g^{-1})	ϕ (N_f/N_0)	Nc (mmol L^{-1})	N_f (mmol g^{-1})	ϕ (N_f/N_0)	Nc (mmol L^{-1})	N_f (mmol g^{-1})	ϕ (N_f/N_0)
0,393	0,066	0,018	0,210	0,031	0,009	0,000	0,097	0,027
0,870	0,071	0,020	0,445	0,044	0,012	0,135	0,099	0,027
1,350	0,075	0,021	0,680	0,056	0,016	0,255	0,110	0,030
1,820	0,086	0,024	0,910	0,073	0,020	0,360	0,133	0,037
2,149	0,197	0,055	1,160	0,075	0,021	0,490	0,137	0,038
2,500	0,293	0,081	1,410	0,077	0,021	0,625	0,139	0,039
3,453	0,305	0,084	1,915	0,078	0,022	0,880	0,151	0,042
4,423	0,305	0,084	2,421	0,078	0,022	1,070	0,211	0,058

Fonte: Dados da pesquisa do autor

Tabela 33 - Resultados da adsorção de $Ni(ClO_4)_2$ sobre o octa (3-2-amino-1,3,4-tiadiazolpropil) silsesquioxano (ATD-SSQ) em Água, Etanol e Acetona

$Ni(ClO_4)_2$ adsorvido sobre o ATD-SSQ								
Água			**Etanol**			**Acetona**		
Nc (mmol L^{-1})	N_f (mmol g^{-1})	ϕ (N_f/N_0)	Nc (mmol L^{-1})	N_f (mmol g^{-1})	ϕ (N_f/N_0)	Nc (mmol L^{-1})	N_f (mmol g^{-1})	ϕ (N_f/N_0)
0,421	0,026	0,007	0,450	0,036	0,010	0,502	0,099	0,027
0,874	0,030	0,008	0,948	0,037	0,010	1,113	0,119	0,033
1,327	0,034	0,009	1,440	0,043	0,012	1,692	0,163	0,045
1,769	0,045	0,012	1,914	0,061	0,017	2,300	0,186	0,052
2,222	0,049	0,014	2,400	0,071	0,020	2,893	0,219	0,061
2,674	0,053	0,015	2,895	0,075	0,021	3,430	0,293	0,081
3,538	0,090	0,025	3,890	0,079	0,022	4,705	0,297	0,082
4,422	0,113	0,031	4,890	0,079	0,022	5,964	0,311	0,086

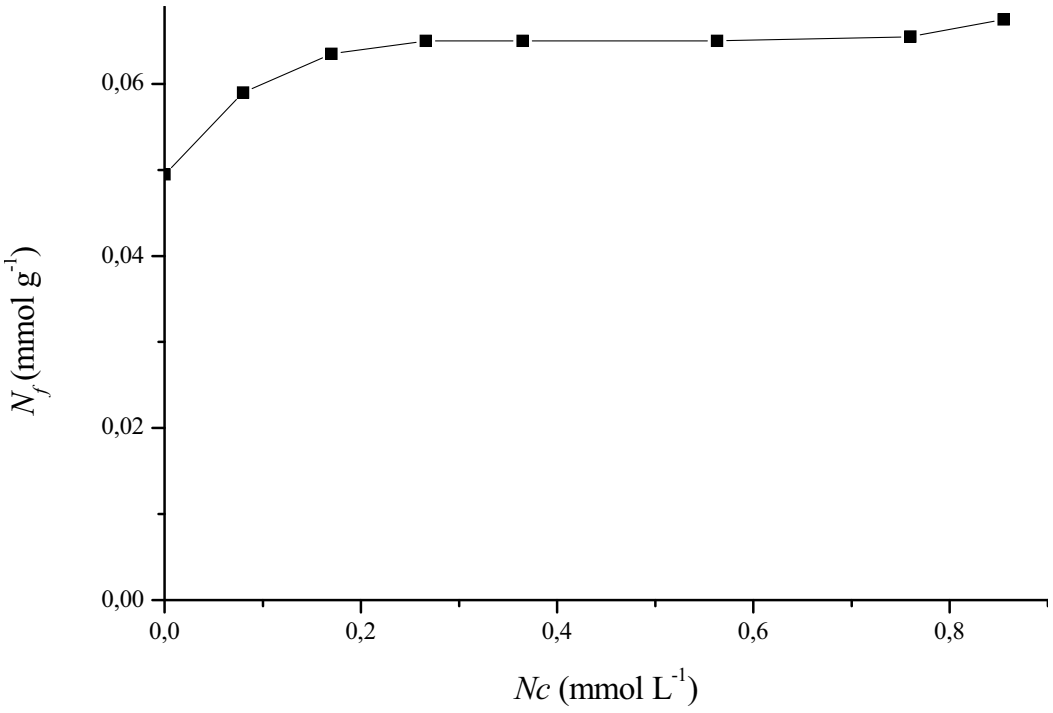
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Nas Figuras 55 a 106 são ilustradas as isotermas de adsorção e no apêndice, nas Figuras 186 a 393, são ilustradas as respectivas linearizações ajustadas aos modelos de adsorção de Langmuir, Freundlich, Temkin e Dubinin–Radushkevich (D-R), para os materiais organofuncionalizados e os íons de metal Cu^{+2}, Co^{+2}, Ni^{+2} e contra íons Cl^-, Br^- e ClO_4^- em meio aquoso, etanólico e cetônico.

Cada isoterma apresentada é ajustada aos quatro modelos citados, originando quatro gráficos distintos de regressão linear. Por meio do valor numérico de R^2 (coeficiente de determinação) obtido de cada curva, é possível avaliar o modelo de adsorção que melhor se ajusta aos dados experimentais.

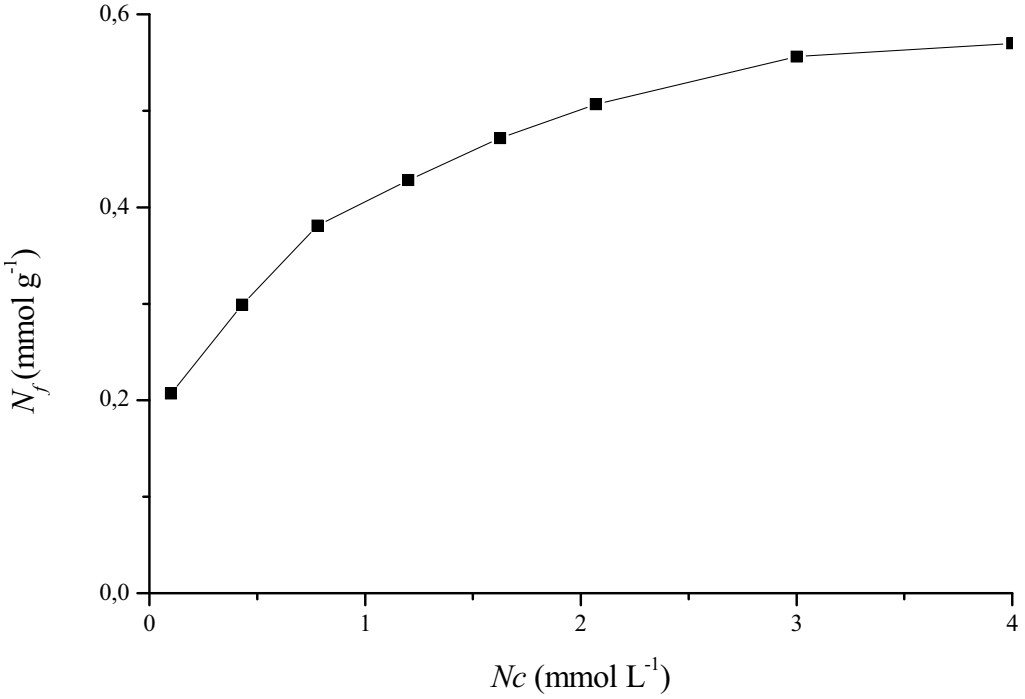
Nas Tabelas 34 a 37, de forma resumida, estão listados todos os parâmetros resultantes dos ajustes das isotermas de adsorção aos modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin e Dubinin–Radushkevich (D-R), para os dois materiais organofuncionalizados e os metais Cu^{+2}, Co^{+2}, Ni^{+2} e contra íons Cl^-, Br^- e ClO_4^- em meio aquoso, etanólico e cetônico.

Figura 55 – Gráfico da isoterma de adsorção do $CuCl_2$ sobre o 2-MCP-SSQ em meio aquoso



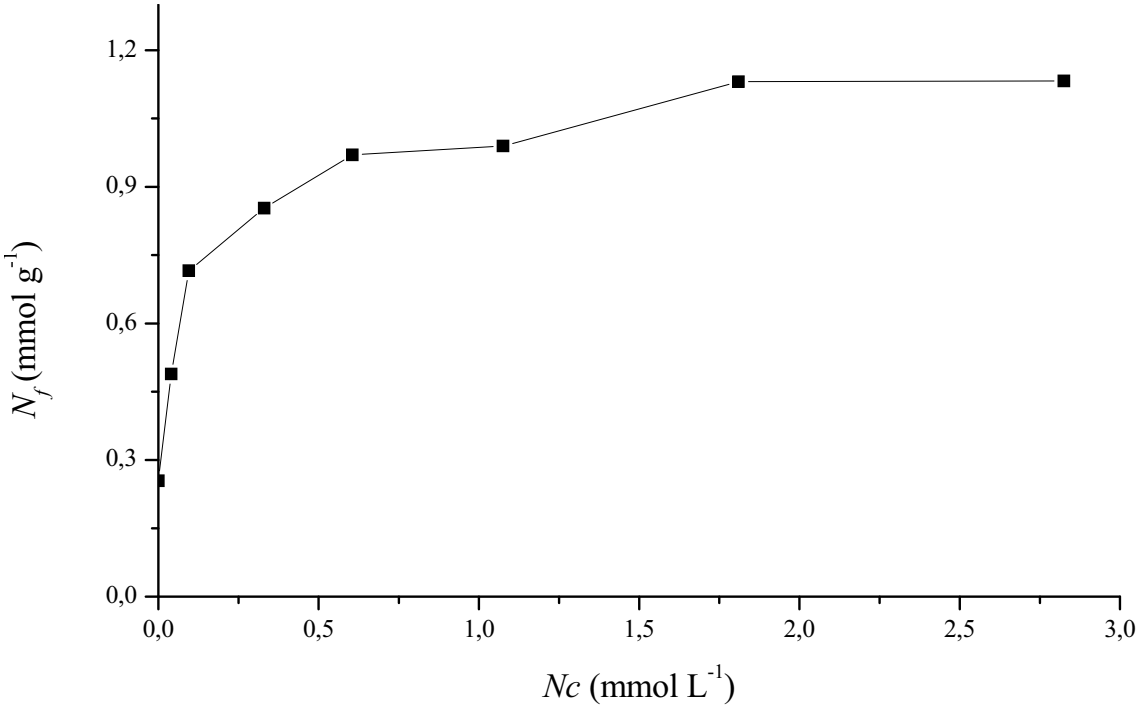
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 56 – Gráfico da isoterma de adsorção do $CuCl_2$ sobre o 2-MCP-SSQ em meio etanólico



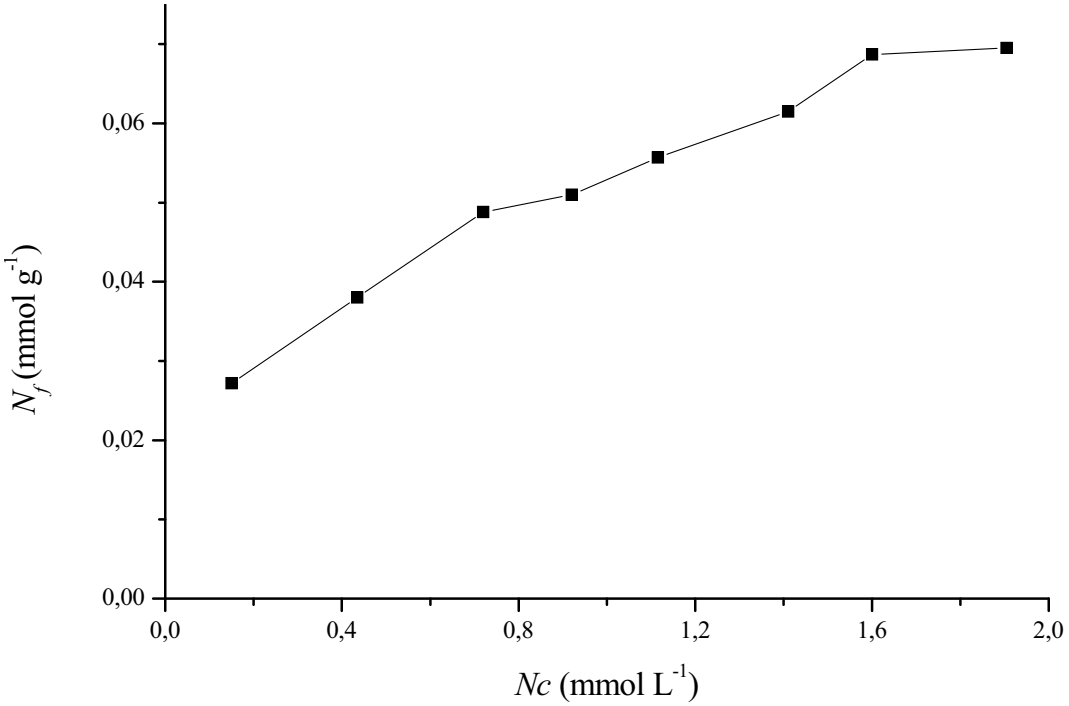
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 57 – Gráfico da isoterma de adsorção do $CuCl_2$ sobre o 2-MCP-SSQ em meio cetônico



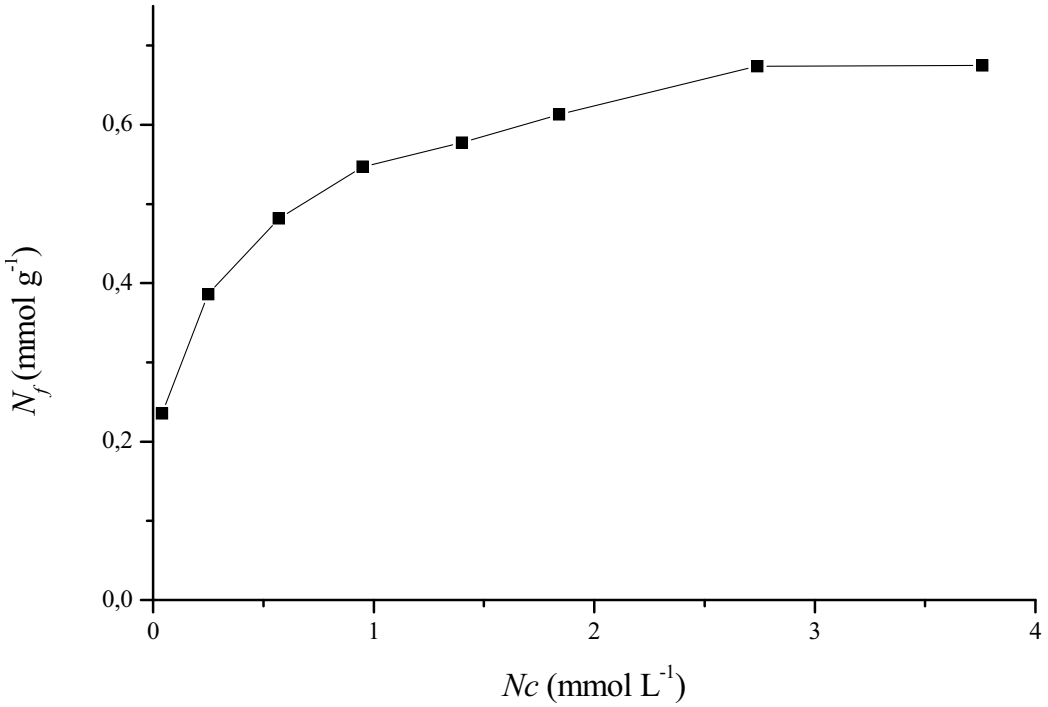
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 58 – Gráfico da isoterma de adsorção do $CuBr_2$ sobre o 2-MCP-SSQ em meio aquoso



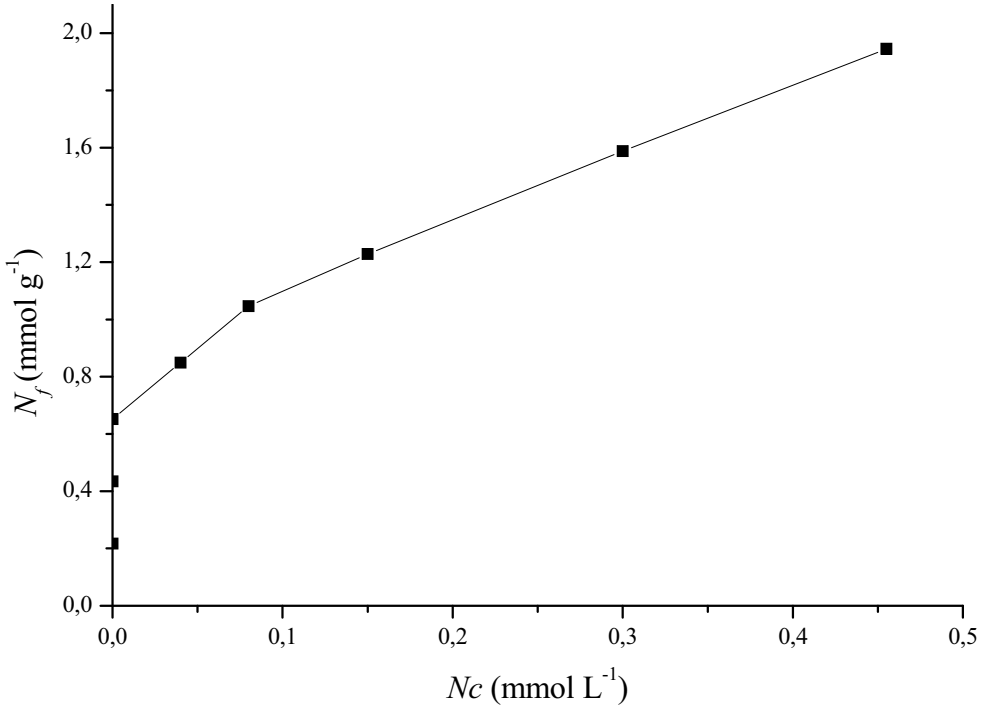
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 59 – Gráfico da isoterma de adsorção do $CuBr_2$ sobre o 2-MCP-SSQ em meio etanólico



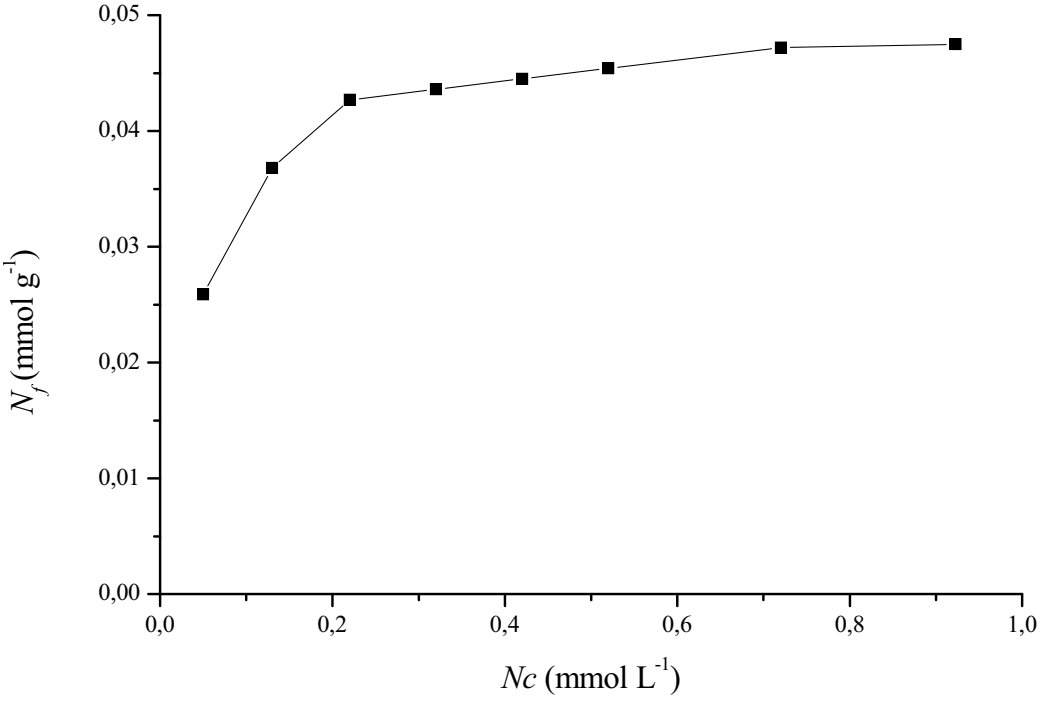
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 60 – Gráfico da isoterma de adsorção do $CuBr_2$ sobre o 2-MCP-SSQ em meio cetônico



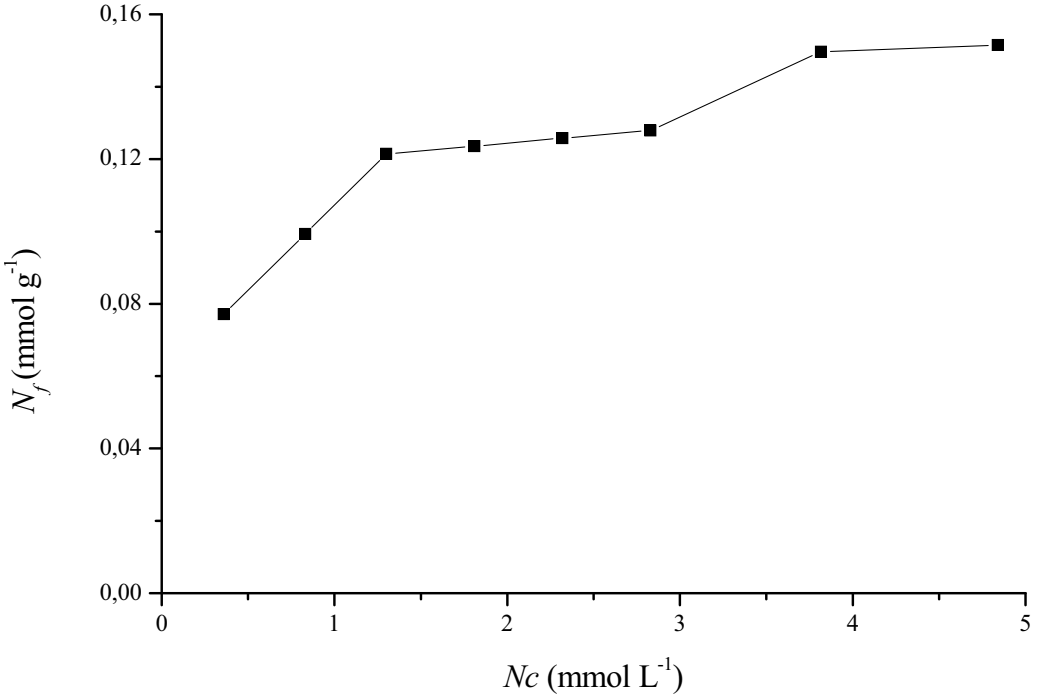
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 61 – Gráfico da isoterma de adsorção do $Cu(ClO_4)_2\,6H_2O$ sobre o 2-MCP-SSQ em meio aquoso



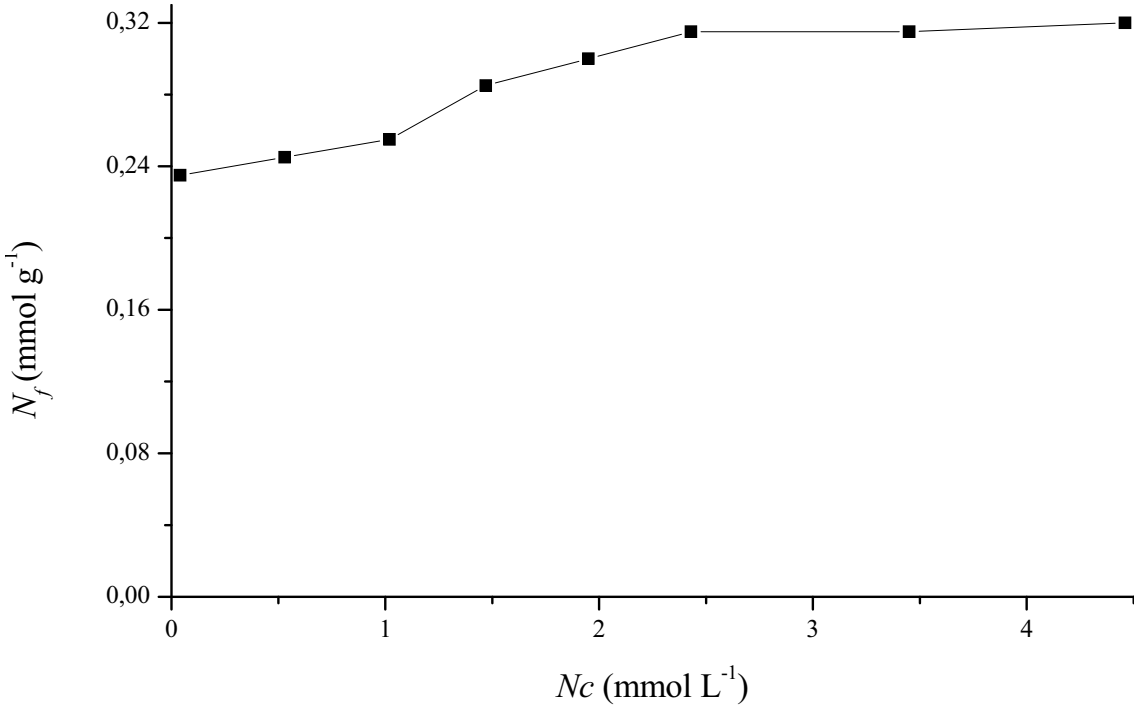
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 62 – Gráfico da isoterma de adsorção do $Cu(ClO_4)_2\ 6H_2O$ sobre o 2-MCP-SSQ em meio etanólico



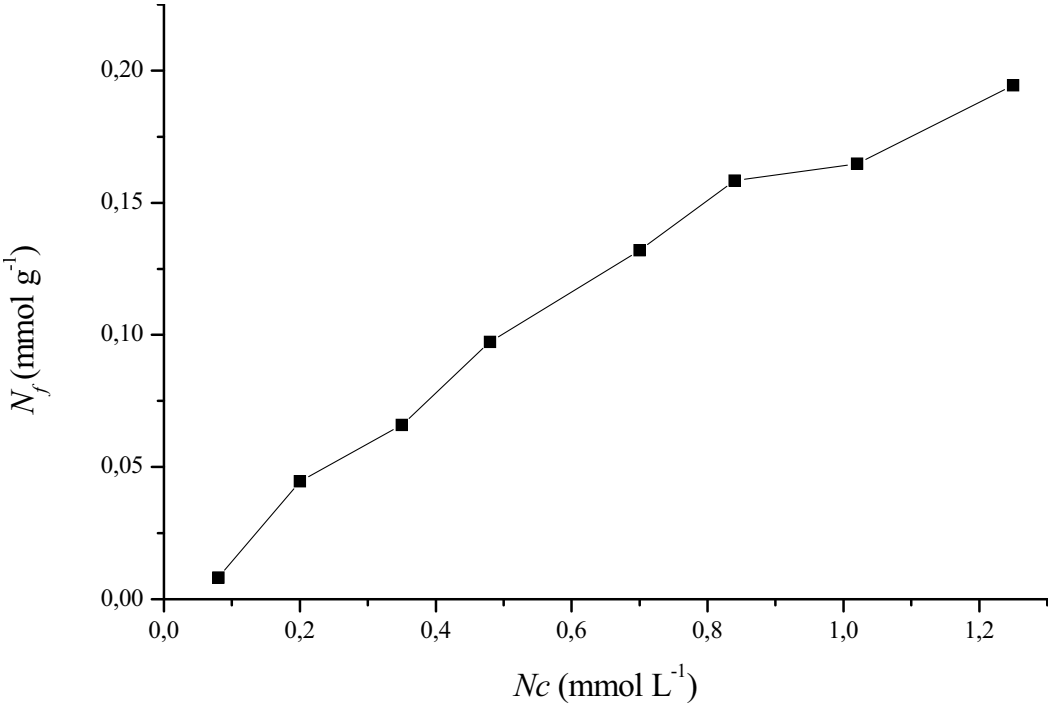
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 63 – Gráfico da isoterma de adsorção do $Cu(ClO_4)_2\ 6H_2O$ sobre o 2-MCP-SSQ em meio cetônico



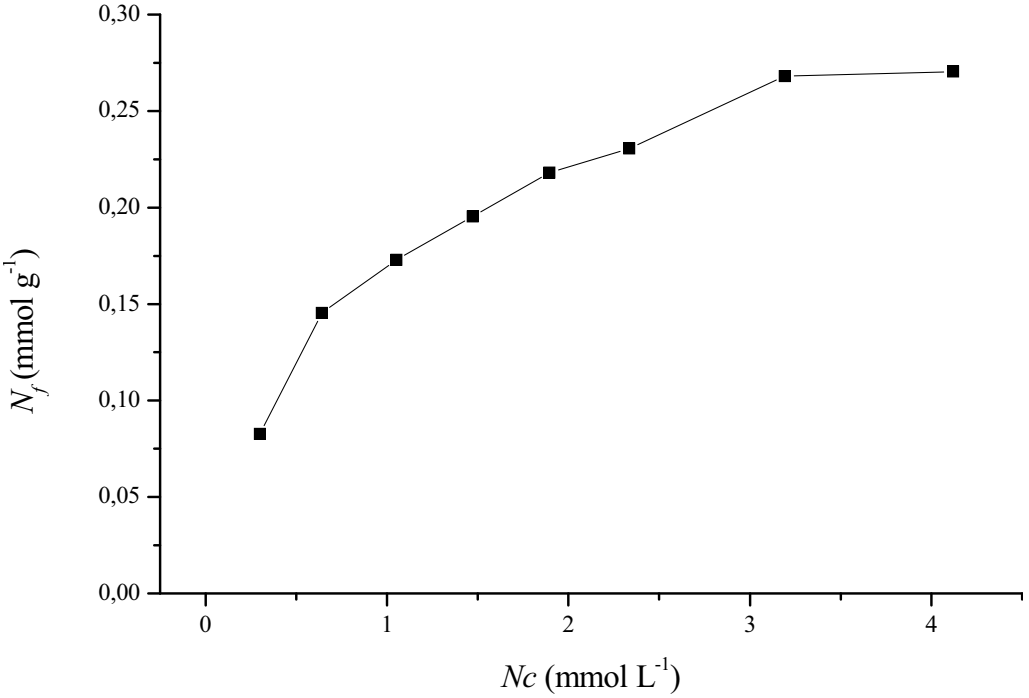
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 64 – Gráfico da isoterma de adsorção do $CoCl_2$ sobre o 2-MCP-SSQ em meio aquoso



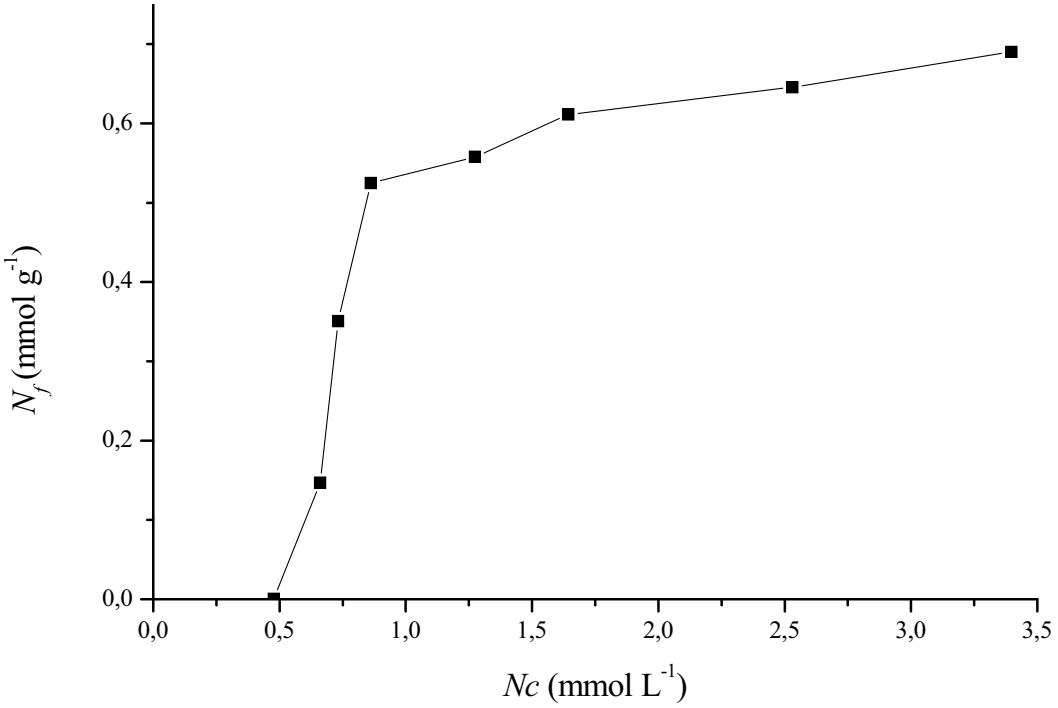
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 65 – Gráfico da isoterma de adsorção do $CoCl_2$ sobre o 2-MCP-SSQ em meio etanólico



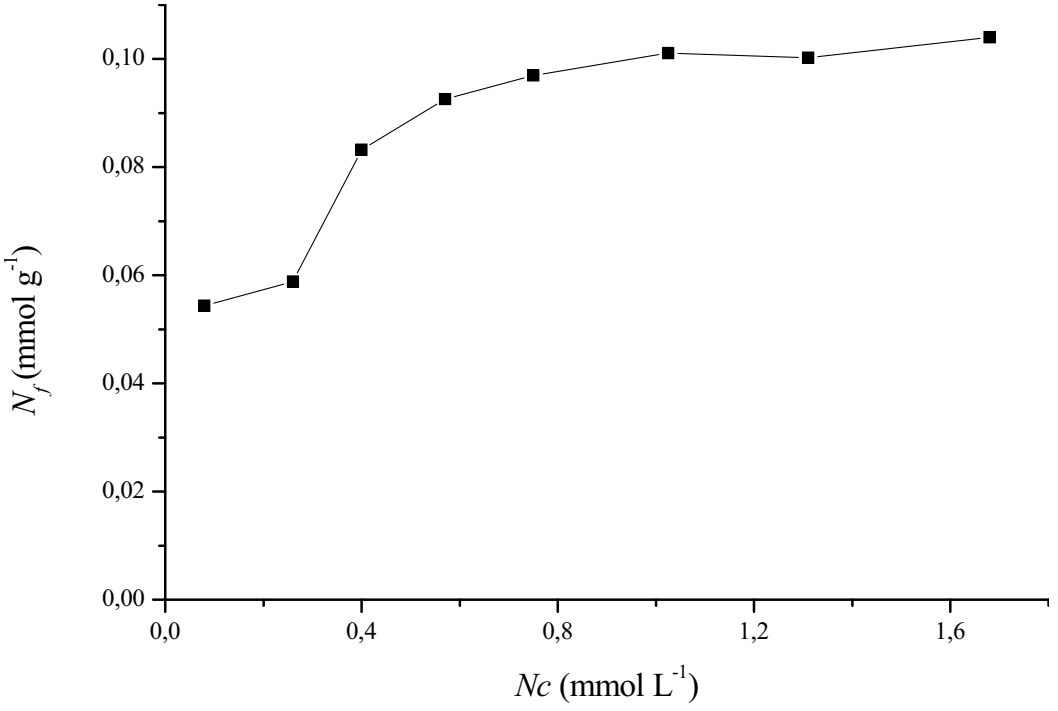
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 66 – Gráfico da isoterma de adsorção do $CoCl_2$ sobre o 2-MCP-SSQ em meio cetônico



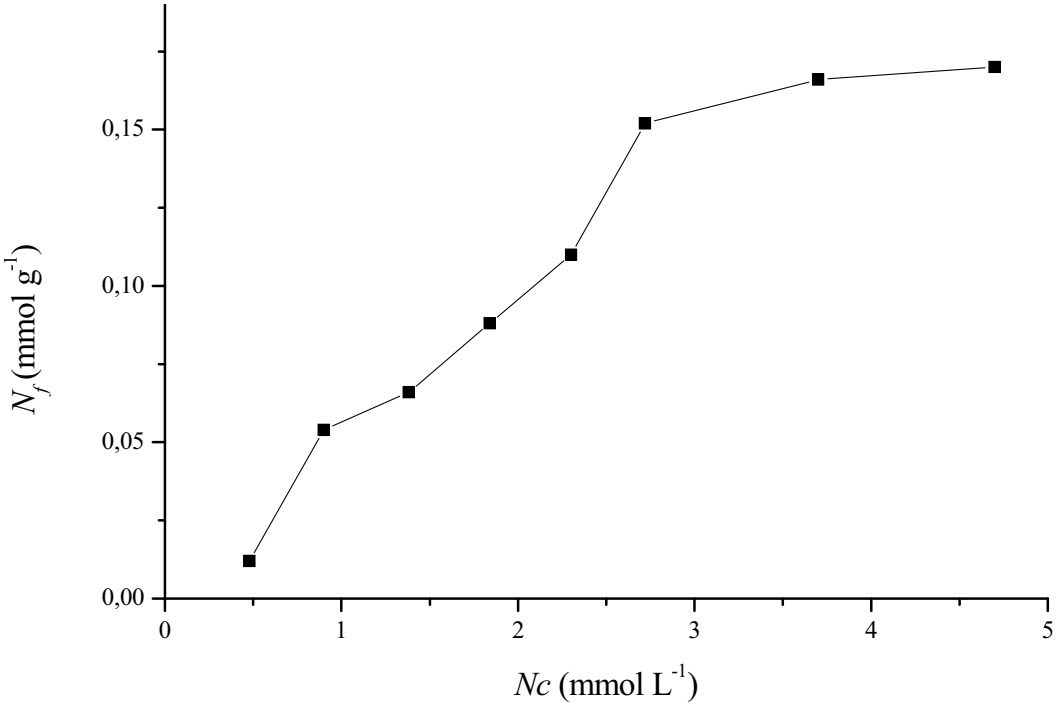
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 67 – Gráfico da isoterma de adsorção do $CoBr_2$ sobre o 2-MCP-SSQ em meio aquoso



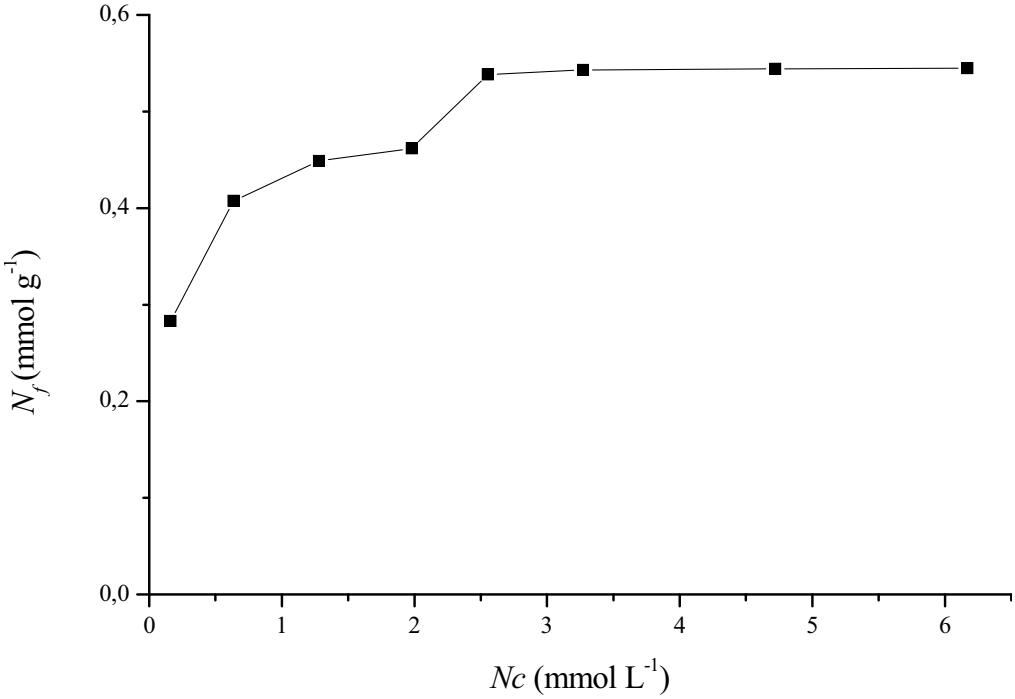
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 68 – Gráfico da isoterma de adsorção do $CoBr_2$ sobre o 2-MCP-SSQ em meio etanólico



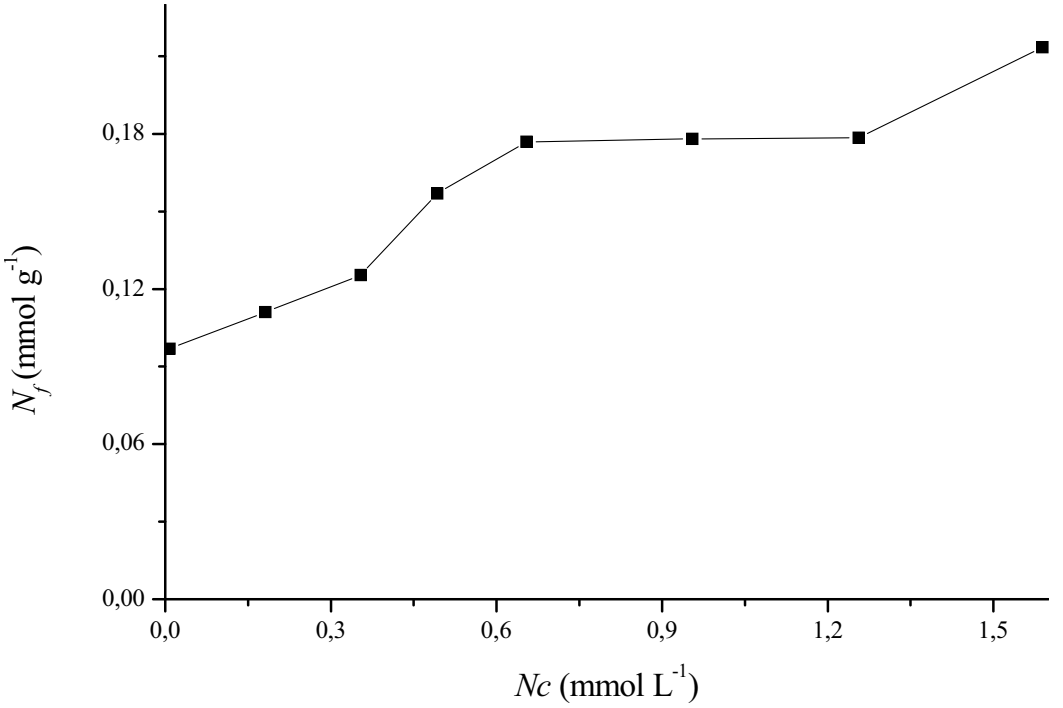
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 69 – Gráfico da isoterma de adsorção do $CoBr_2$ sobre o 2-MCP-SSQ em meio cetônico



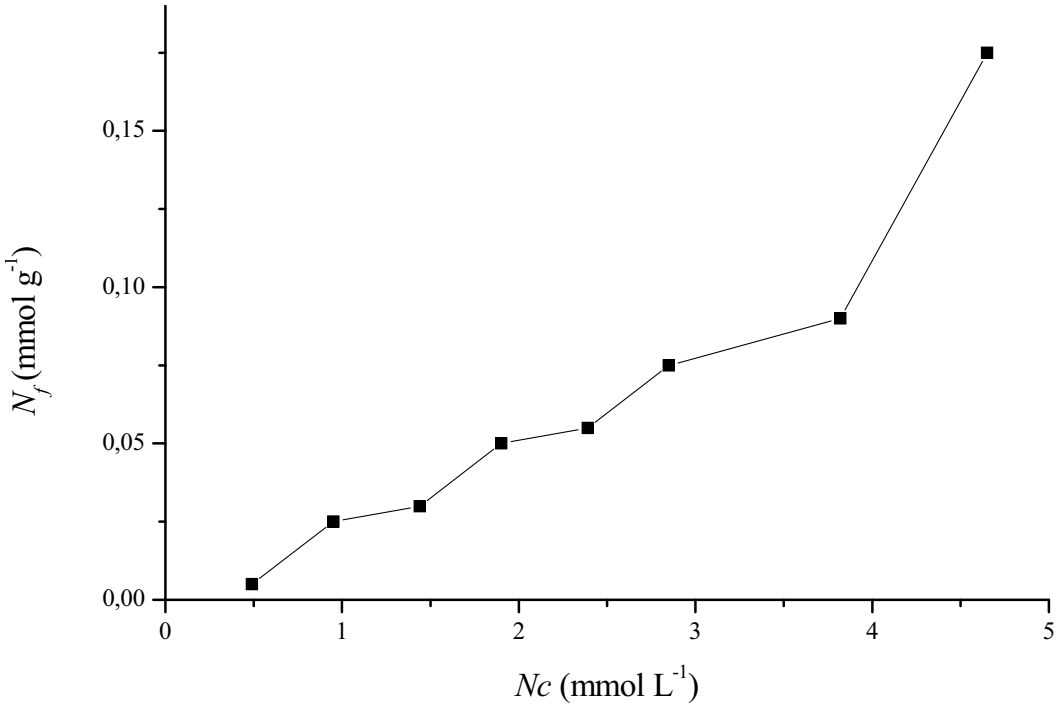
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 70 – Gráfico da isoterma de adsorção do $Co(ClO_4)_2$ sobre o 2-MCP-SSQ em meio aquoso



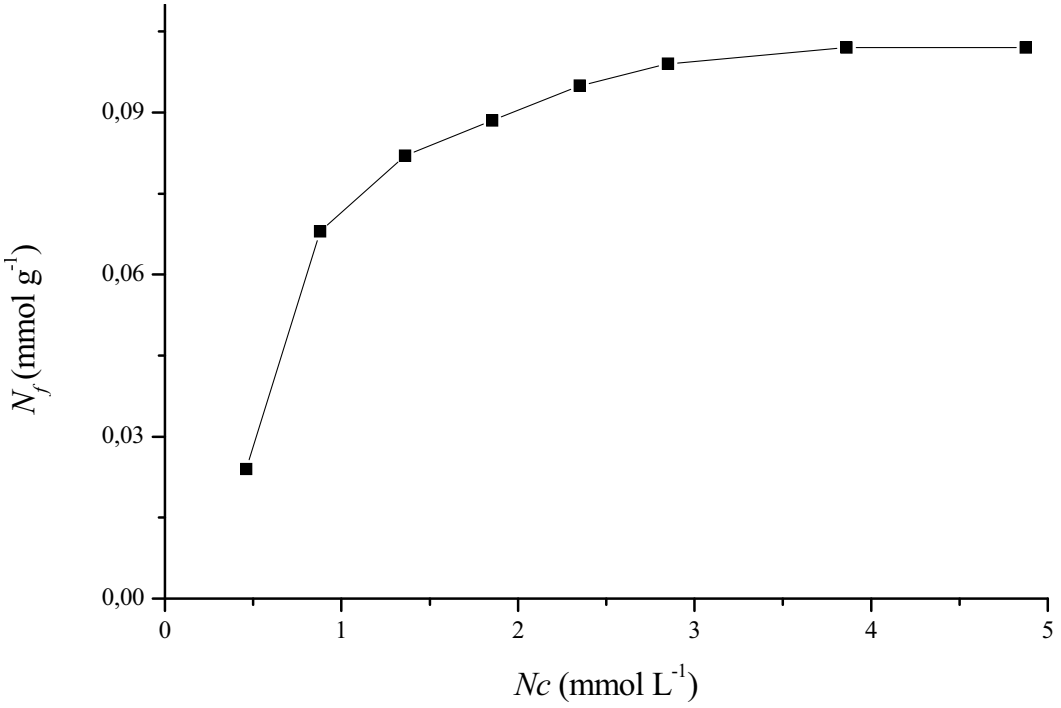
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 71 – Gráfico da isoterma de adsorção do $Co(ClO_4)_2$ sobre o 2-MCP-SSQ em meio etanólico



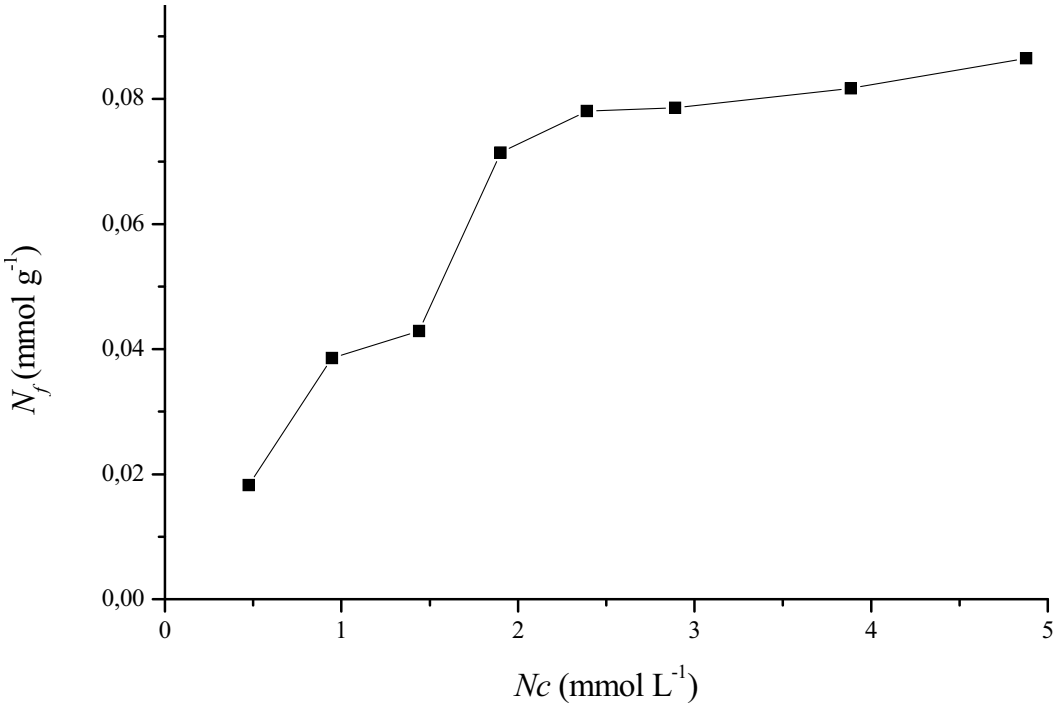
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 72 – Gráfico da isoterma de adsorção do $Co(ClO_4)_2$ sobre o 2-MCP-SSQ em meio cetônico



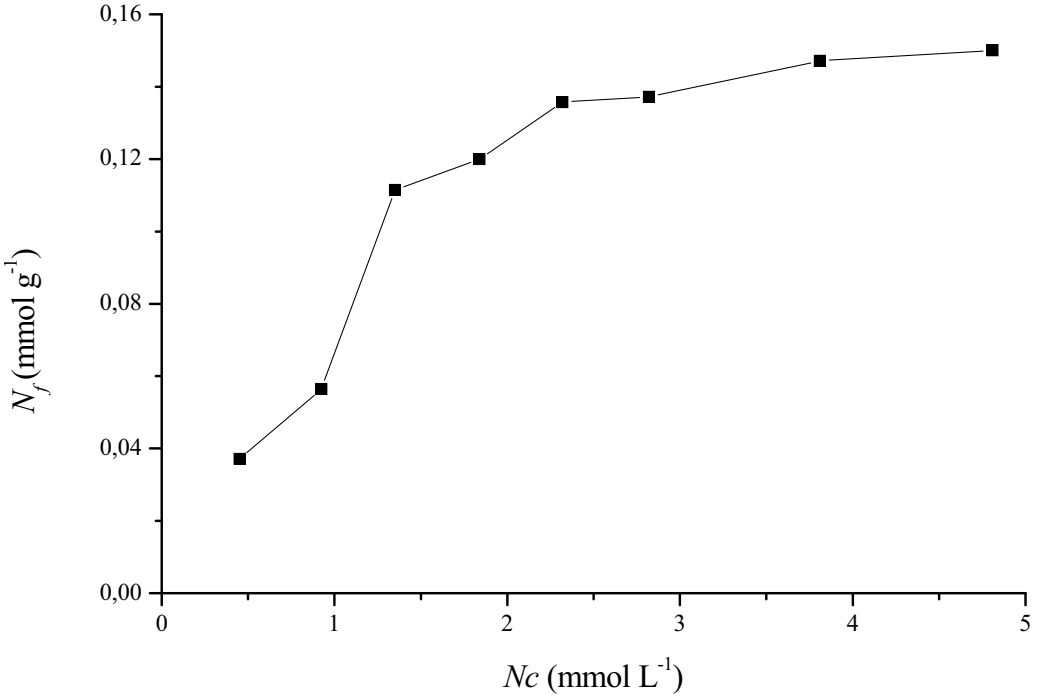
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 73 – Gráfico da isoterma de adsorção do $NiCl_2$ sobre o 2-MCP-SSQ em meio aquoso



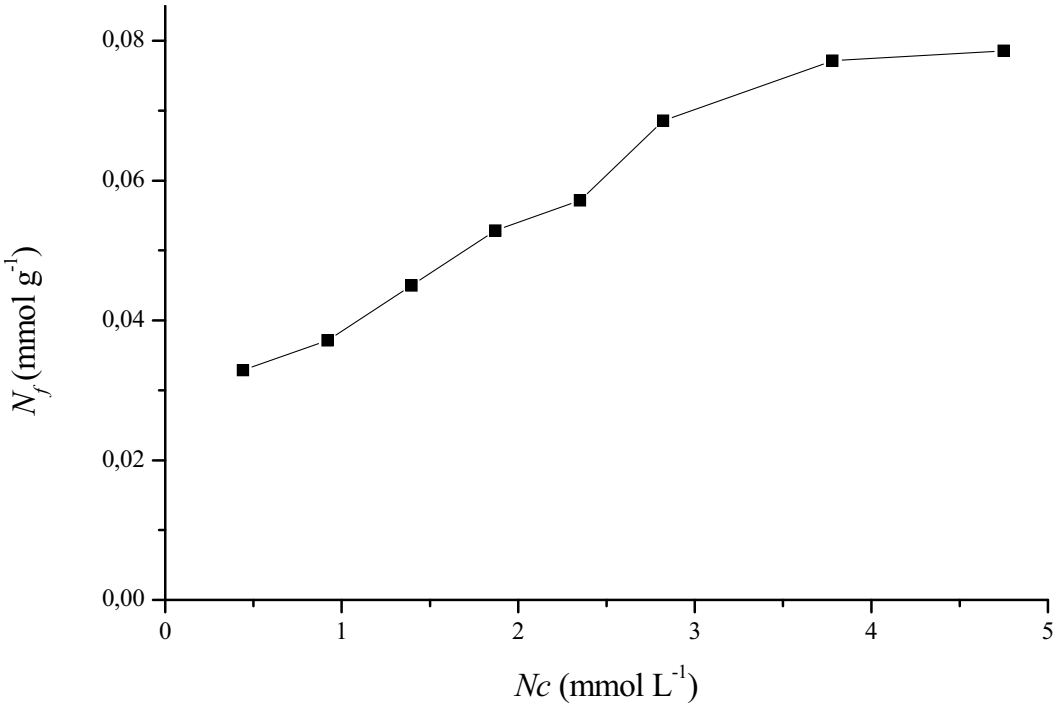
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 74 – Gráfico da isoterma de adsorção do $NiCl_2$ sobre o 2-MCP-SSQ em meio etanólico



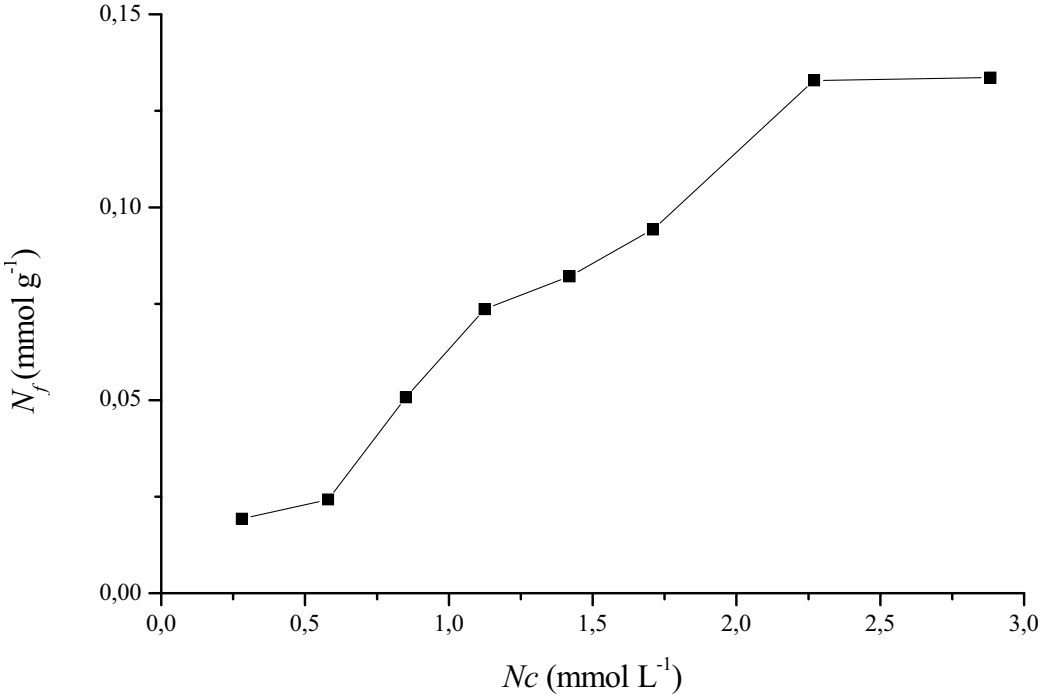
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 75 – Gráfico da isoterma de adsorção do $NiBr_2$ sobre o 2-MCP-SSQ em meio aquoso



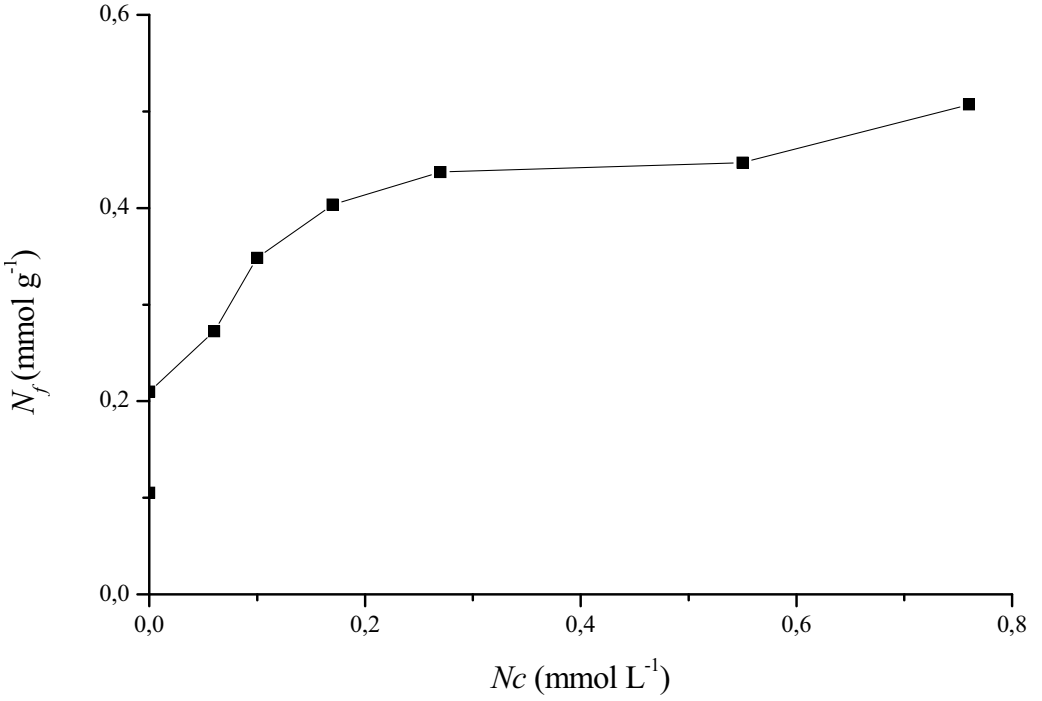
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 76 – Gráfico da isoterma de adsorção do $NiBr_2$ sobre o 2-MCP-SSQ em meio etanólico



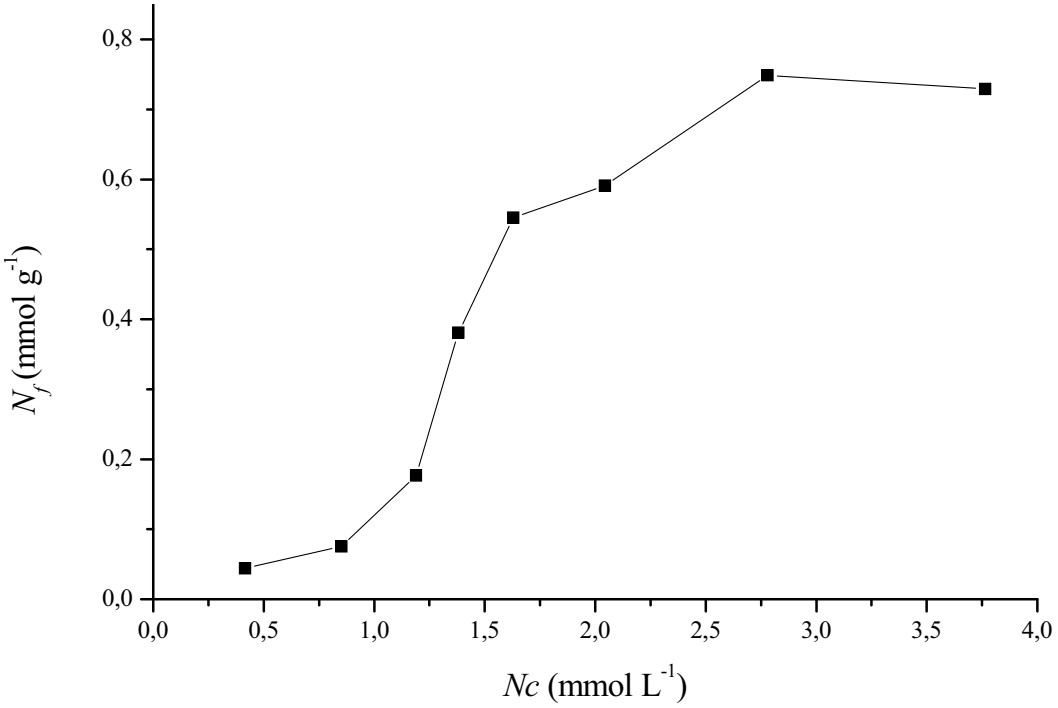
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 77 – Gráfico da isoterma de adsorção do $NiBr_2$ sobre o 2-MCP-SSQ em meio cetônico



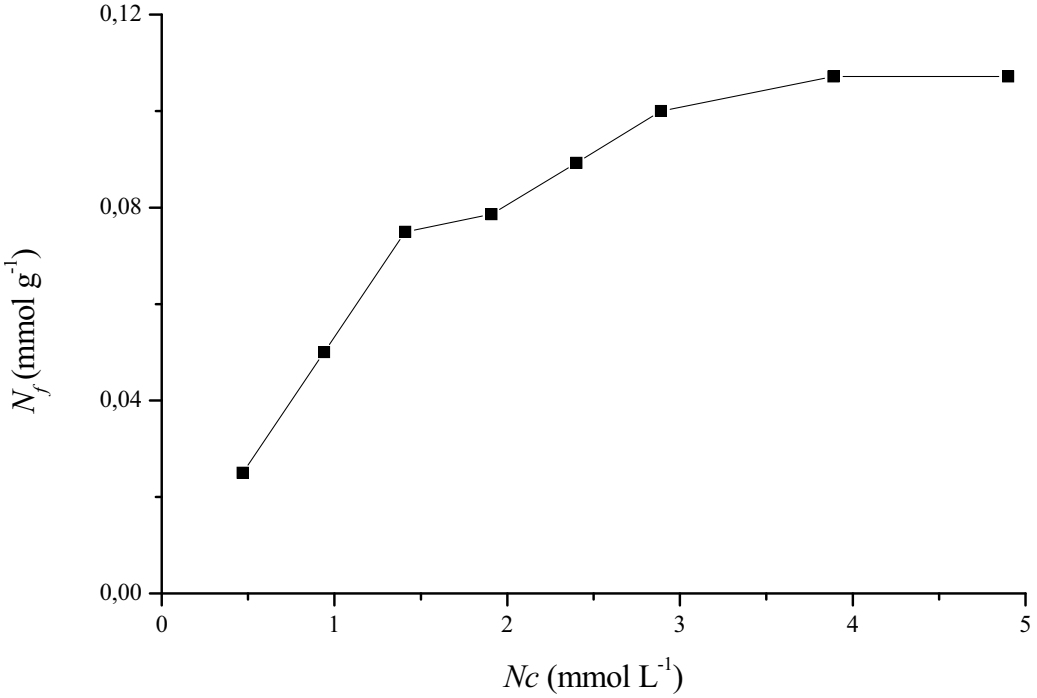
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 78 – Gráfico da isoterma de adsorção do $Ni(ClO_4)_2$ sobre o 2-MCP-SSQ em meio aquoso



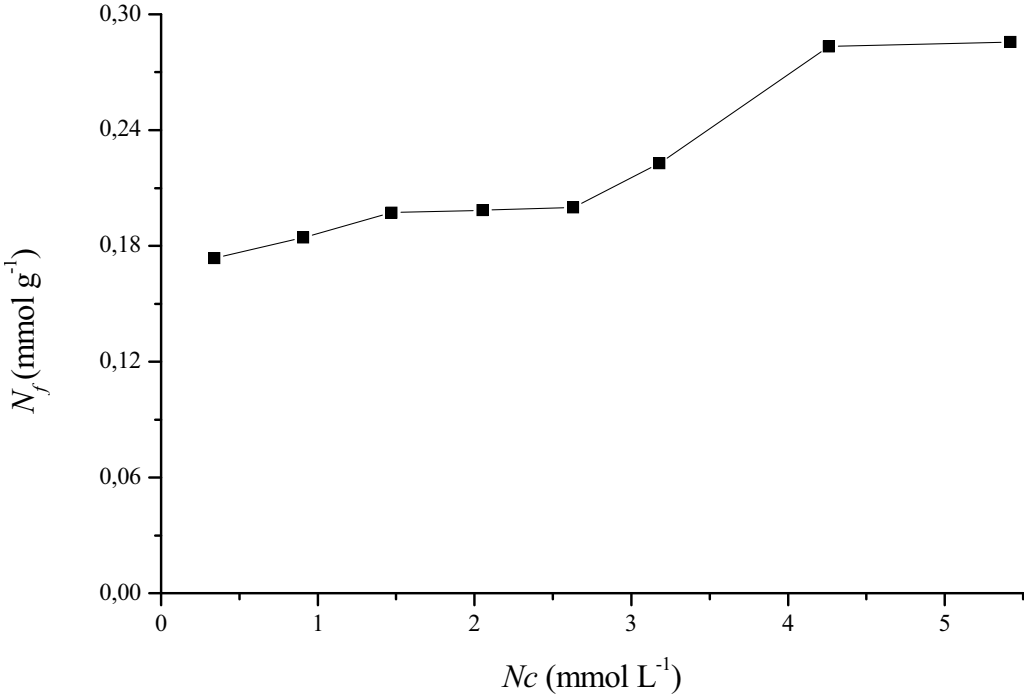
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 79 – Gráfico da isoterma de adsorção do $Ni(ClO_4)_2$ sobre o 2-MCP-SSQ em meio etanólico



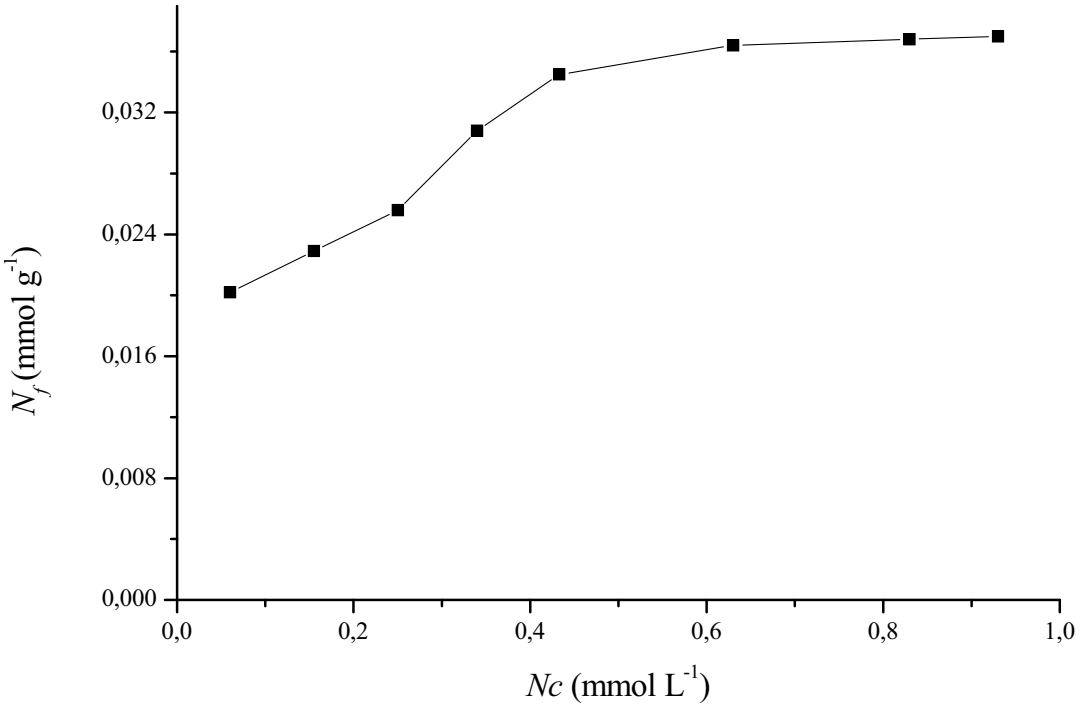
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 80 – Gráfico da isoterma de adsorção do $Ni(ClO_4)_2$ sobre o 2-MCP-SSQ em meio cetônico



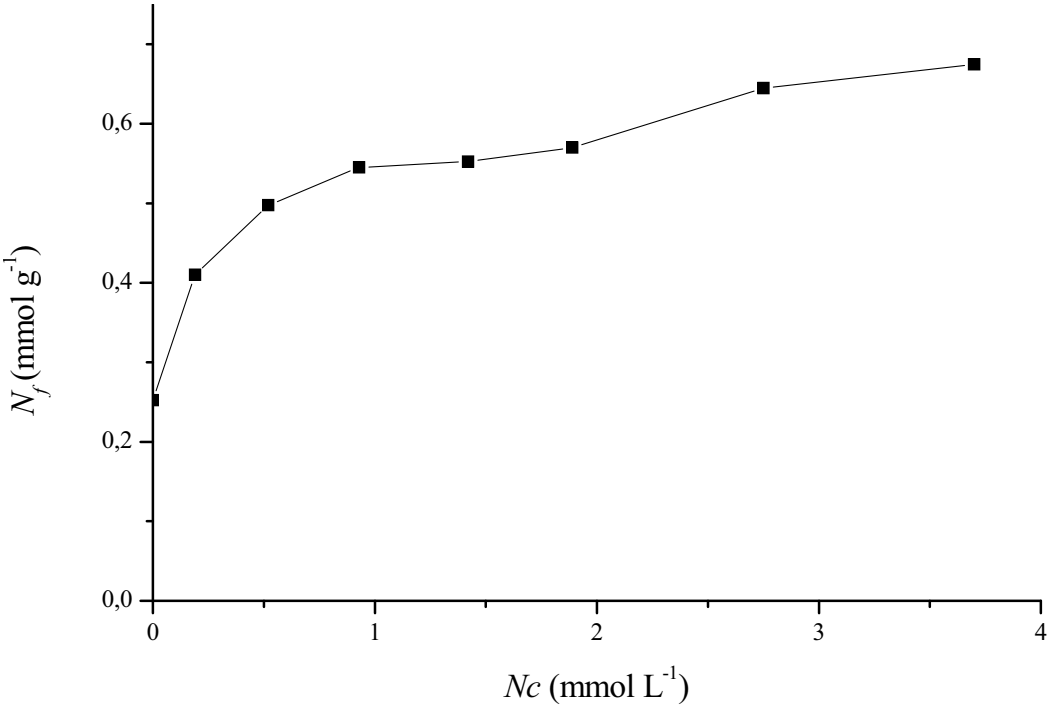
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 81 – Gráfico da isoterma de adsorção do $CuCl_2$ sobre o ATD-SSQ em meio aquoso



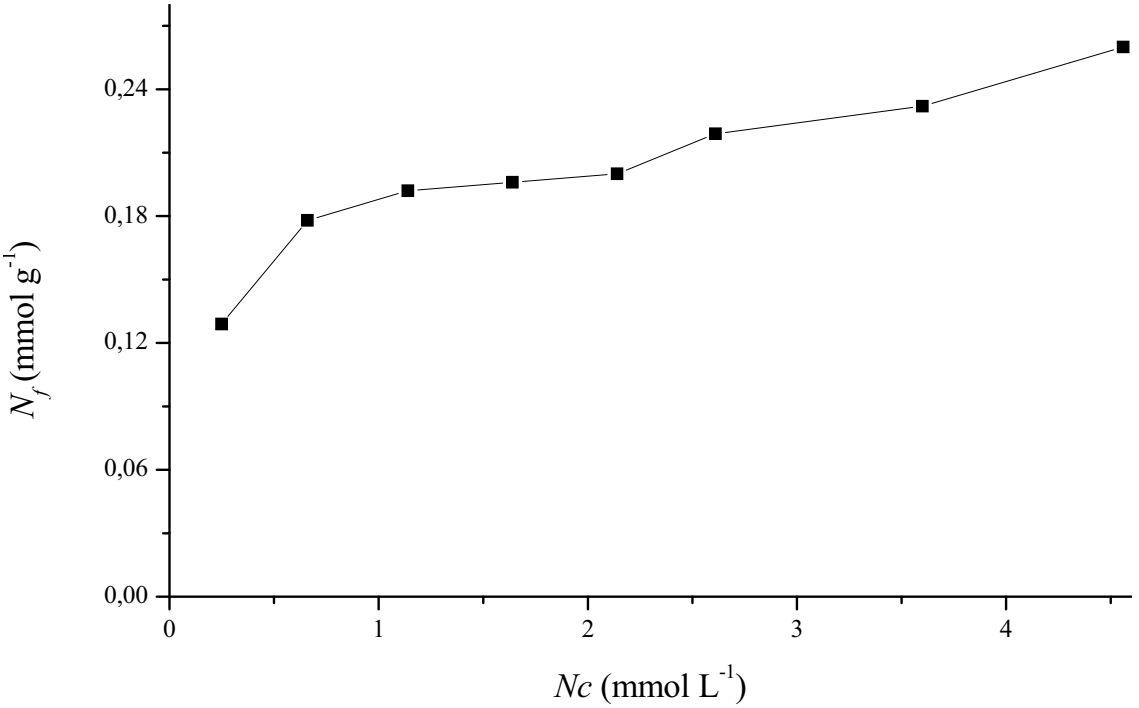
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 82 – Gráfico da isoterma de adsorção do $CuCl_2$ sobre o ATD-SSQ em meio etanólico



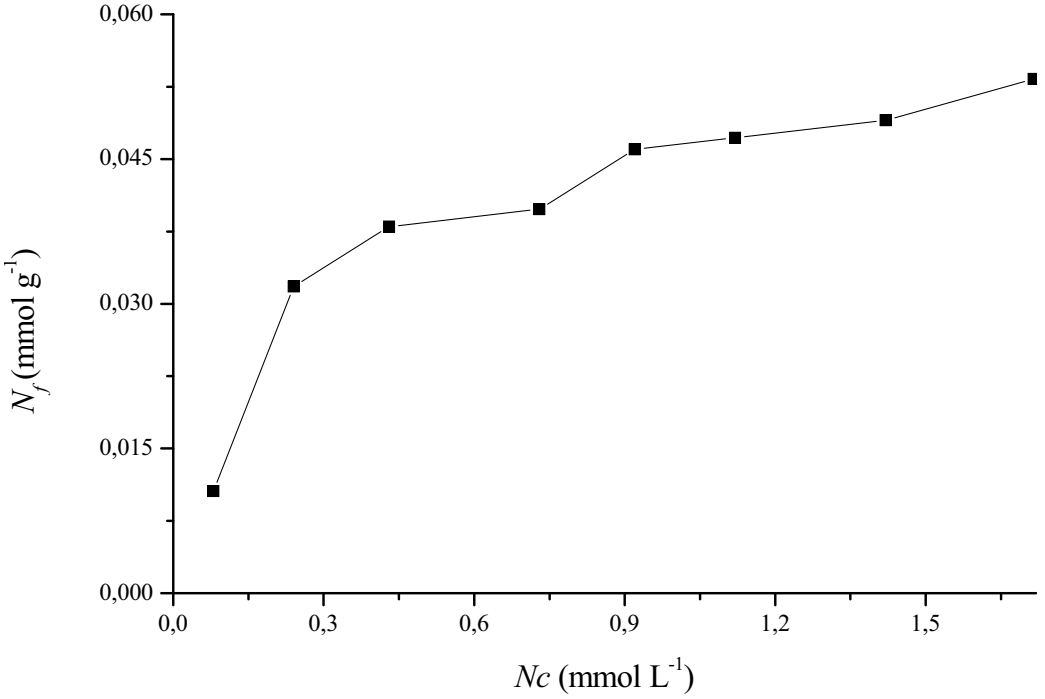
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 83 – Gráfico da isoterma de adsorção do $CuCl_2$ sobre o ATD-SSQ em meio cetônico



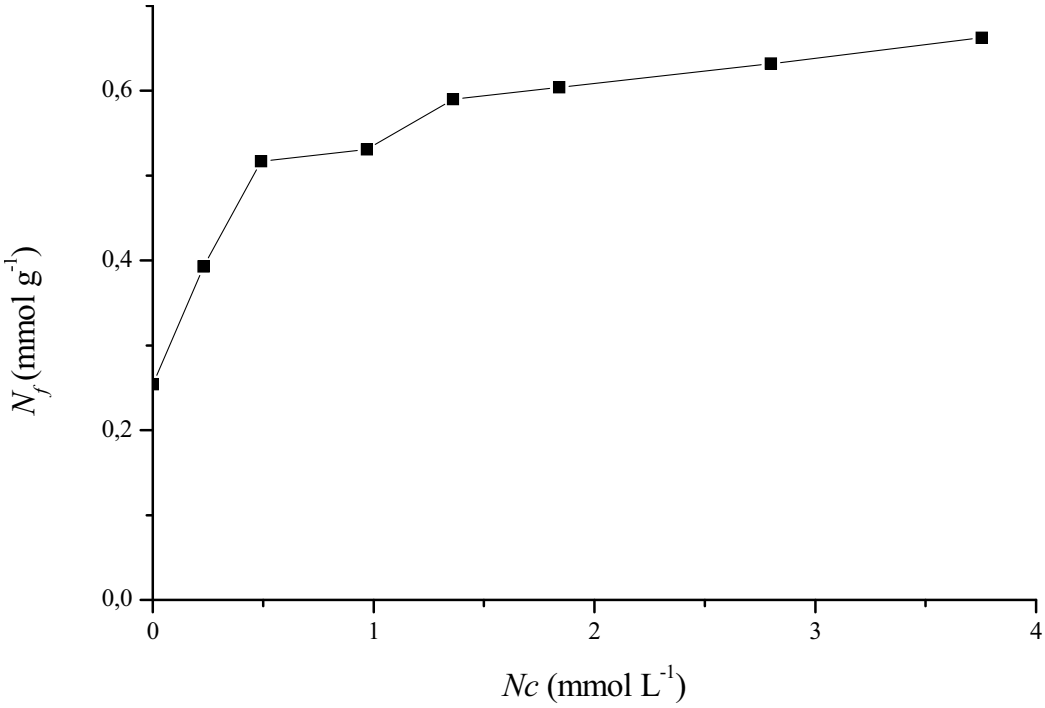
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 84 – Gráfico da isoterma de adsorção do $CuBr_2$ sobre o ATD-SSQ em meio aquoso



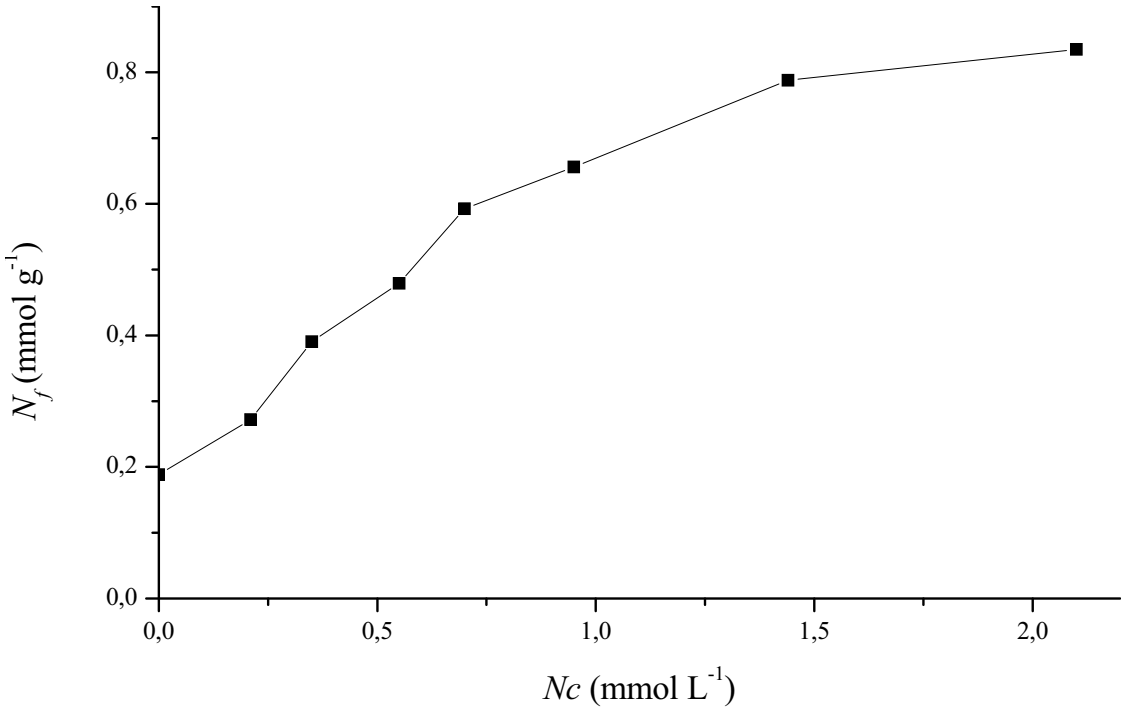
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 85 – Gráfico da isoterma de adsorção do $CuBr_2$ sobre o ATD-SSQ em meio etanólico



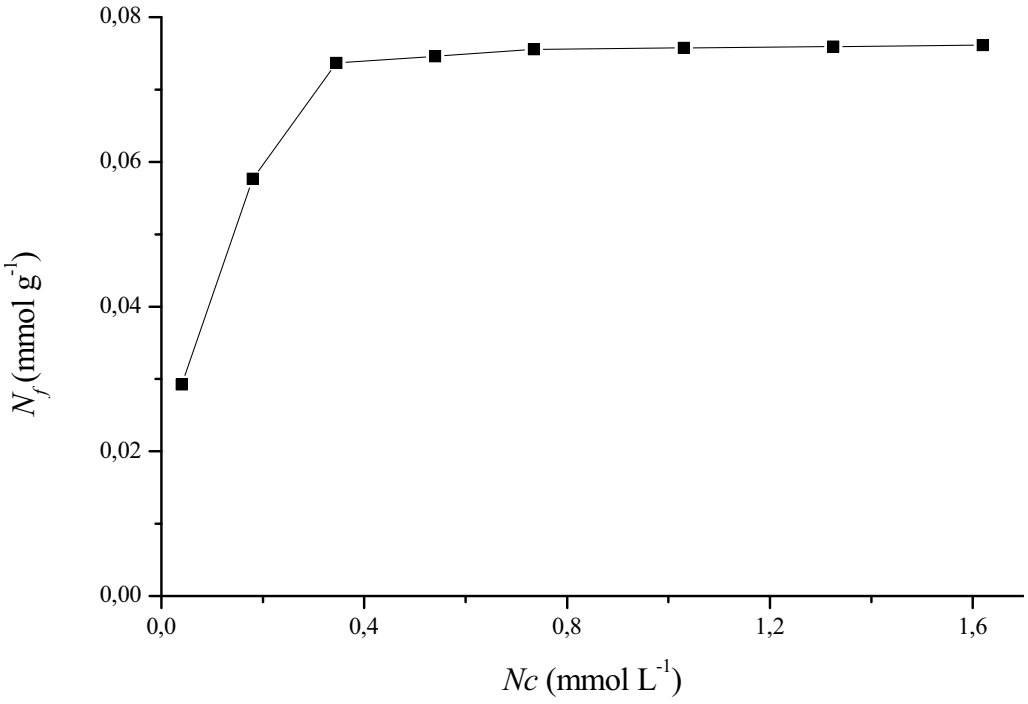
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 86 – Gráfico da isoterma de adsorção do $CuBr_2$ sobre o ATD-SSQ em meio cetônico



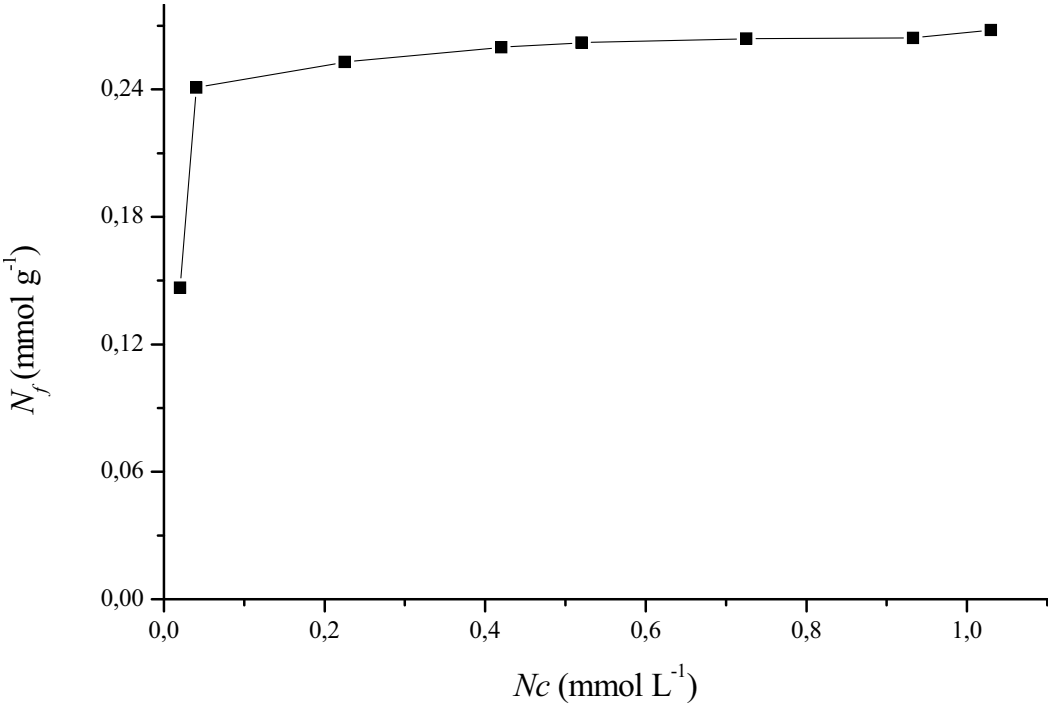
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 87 – Gráfico da isoterma de adsorção do $Cu(ClO_4)_2.6H_2O$ sobre o ATD-SSQ em meio aquoso



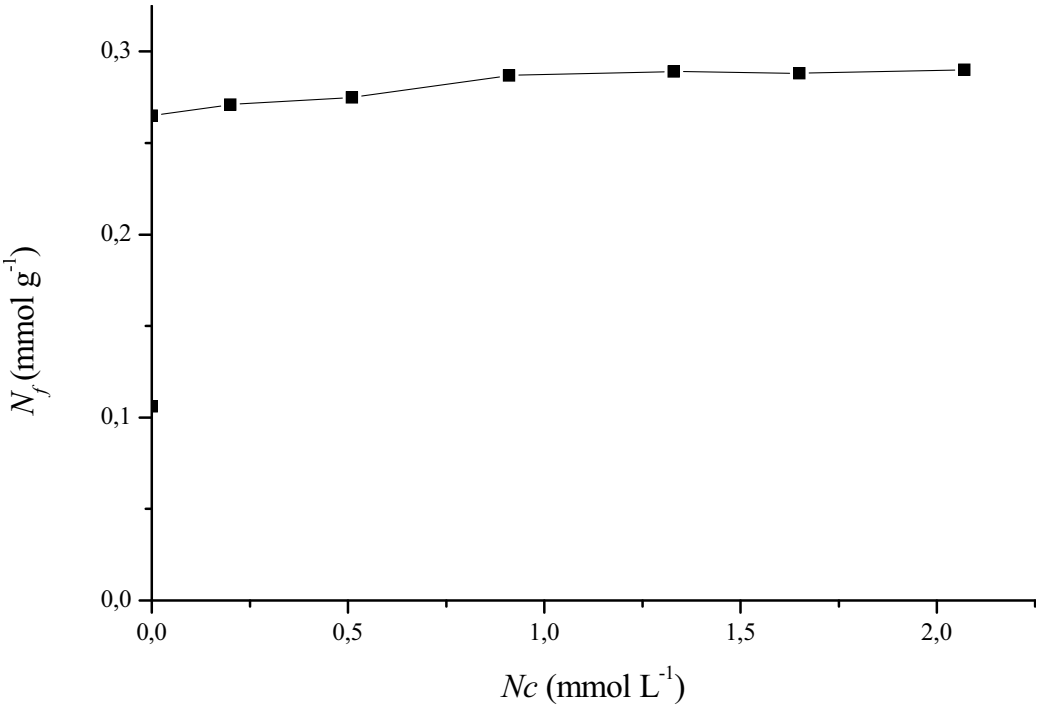
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 88 – Gráfico da isoterma de adsorção do $Cu(ClO_4)_2.6H_2O$ sobre o ATD-SSQ em meio etanólico



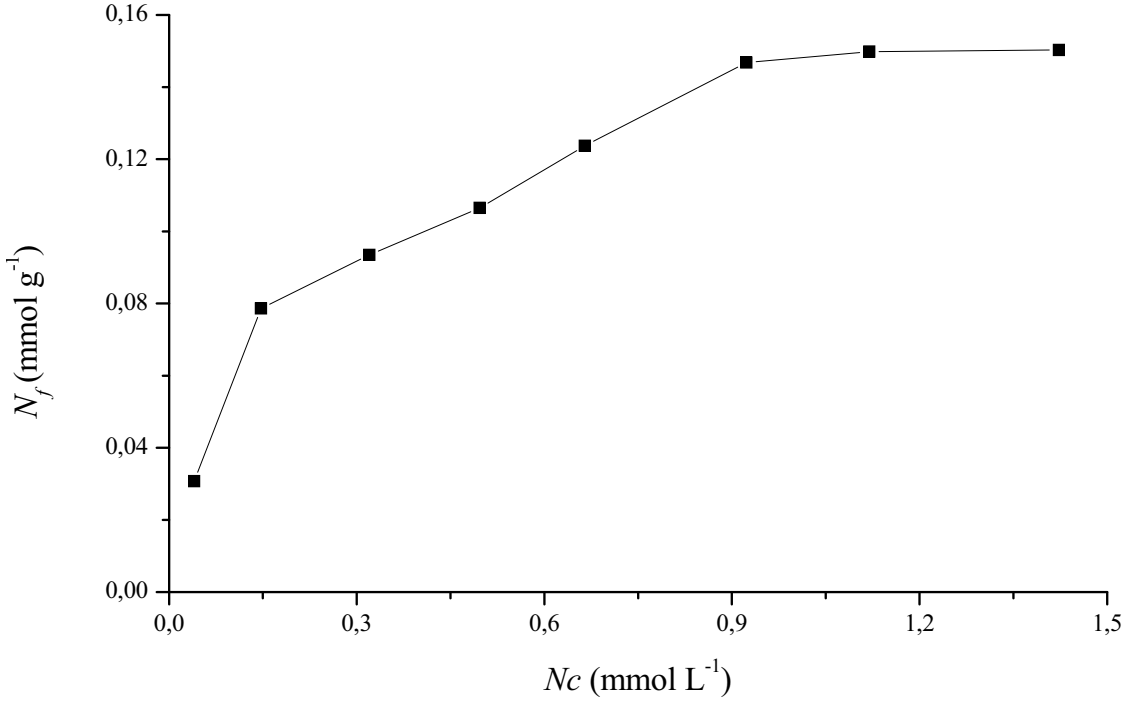
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 89 – Gráfico da isoterma de adsorção do $Cu(ClO_4)_2.6H_2O$ sobre o ATD-SSQ em meio cetônico



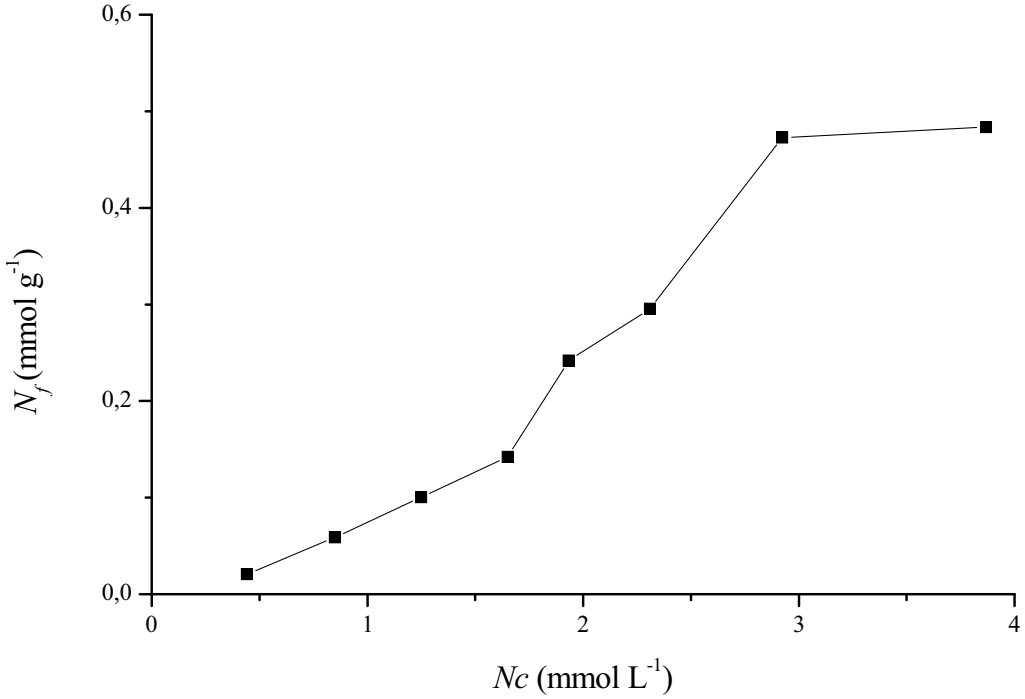
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 90 – Gráfico da isoterma de adsorção do $CoCl_2$ sobre o ATD-SSQ em meio aquoso



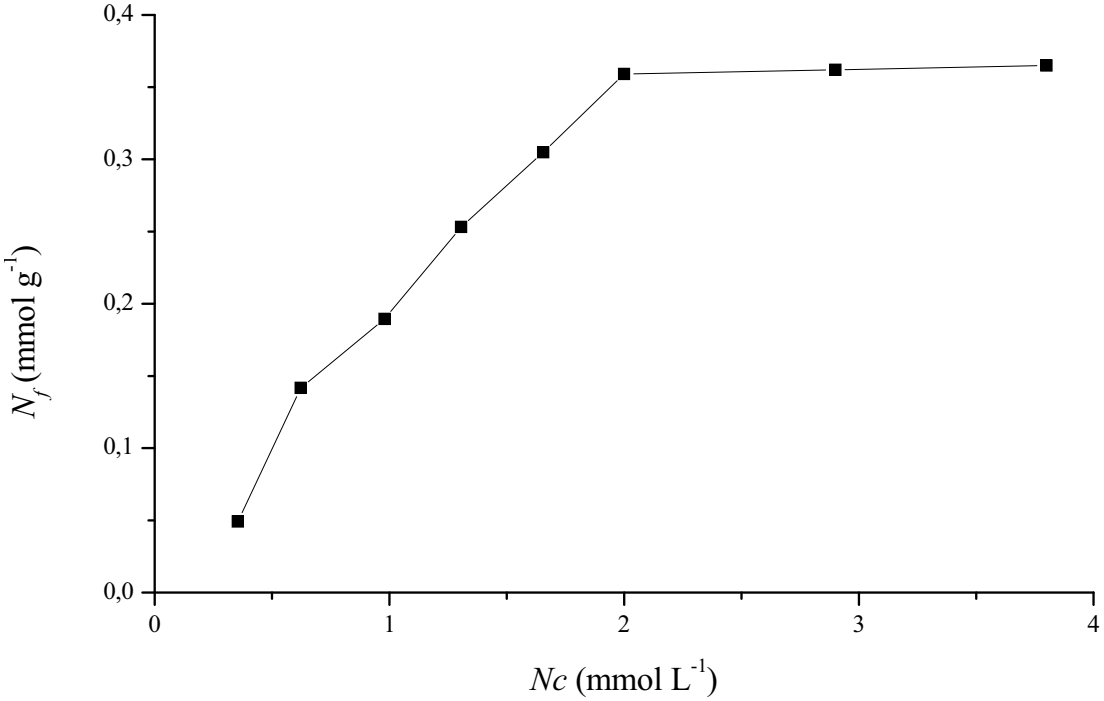
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 91 – Gráfico da isoterma de adsorção do $CoCl_2$ sobre o ATD-SSQ em meio etanólico



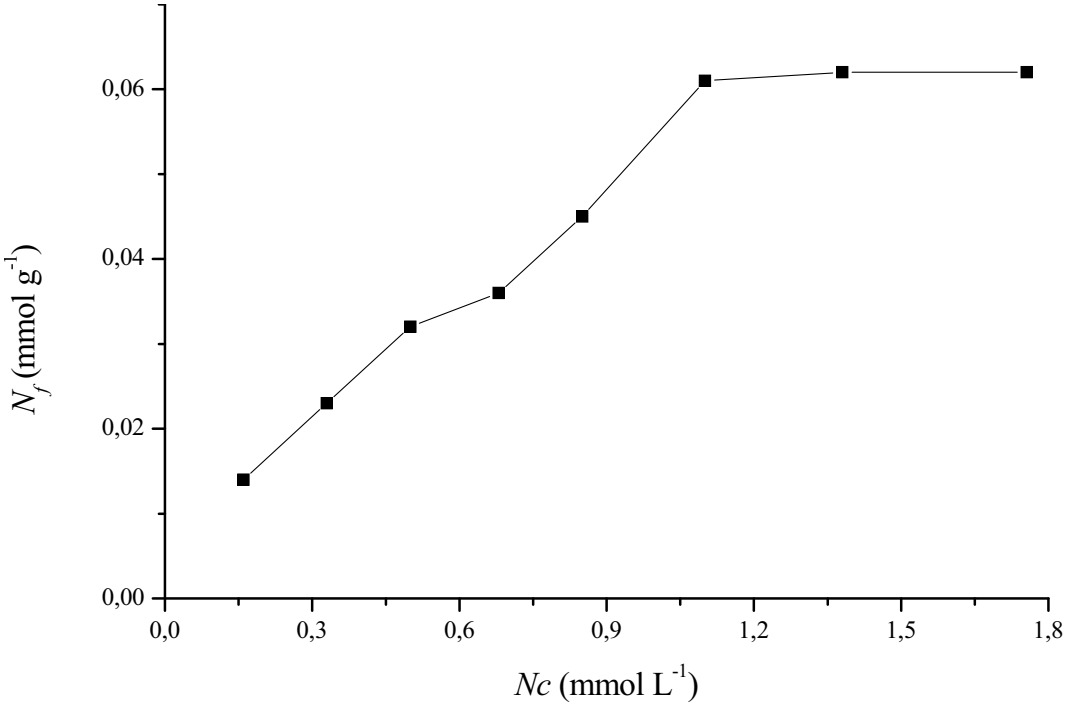
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 92 – Gráfico da isoterma de adsorção do $CoCl_2$ sobre o ATD-SSQ em meio cetônico



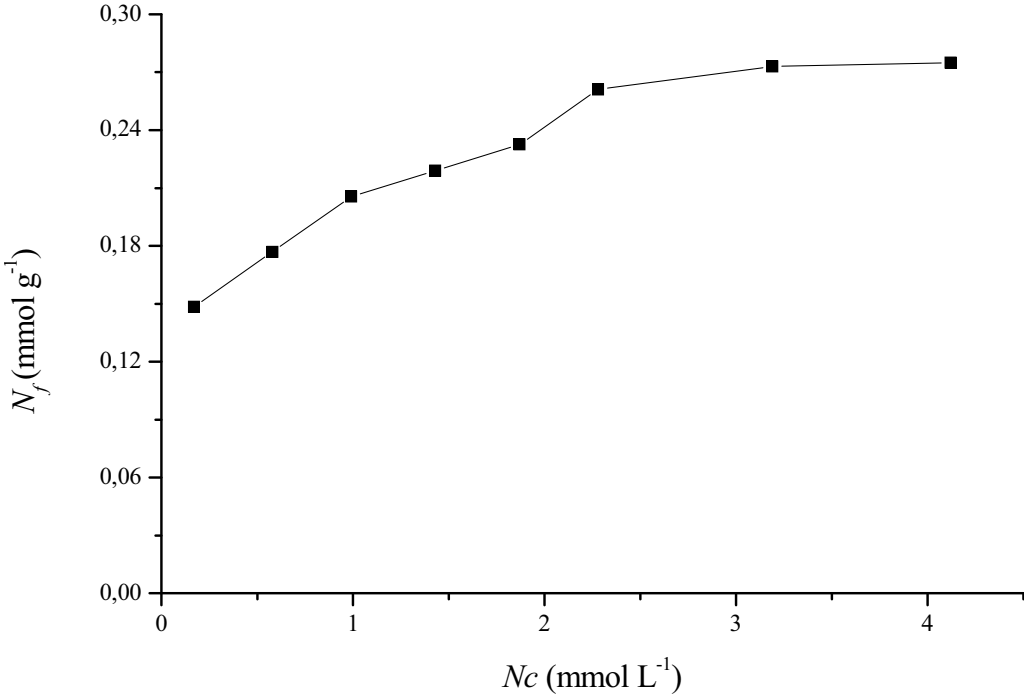
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 93 – Gráfico da isoterma de adsorção do $CoBr_2$ sobre o ATD-SSQ em meio aquoso



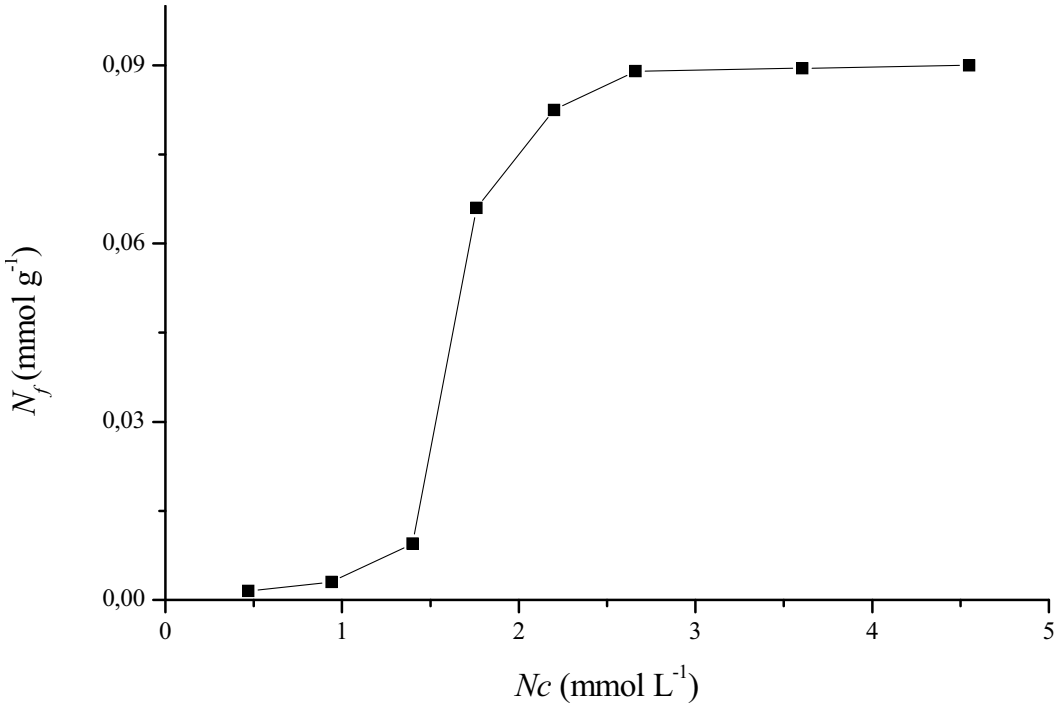
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 94 – Gráfico da isoterma de adsorção do $CoBr_2$ sobre o ATD-SSQ em meio etanólico



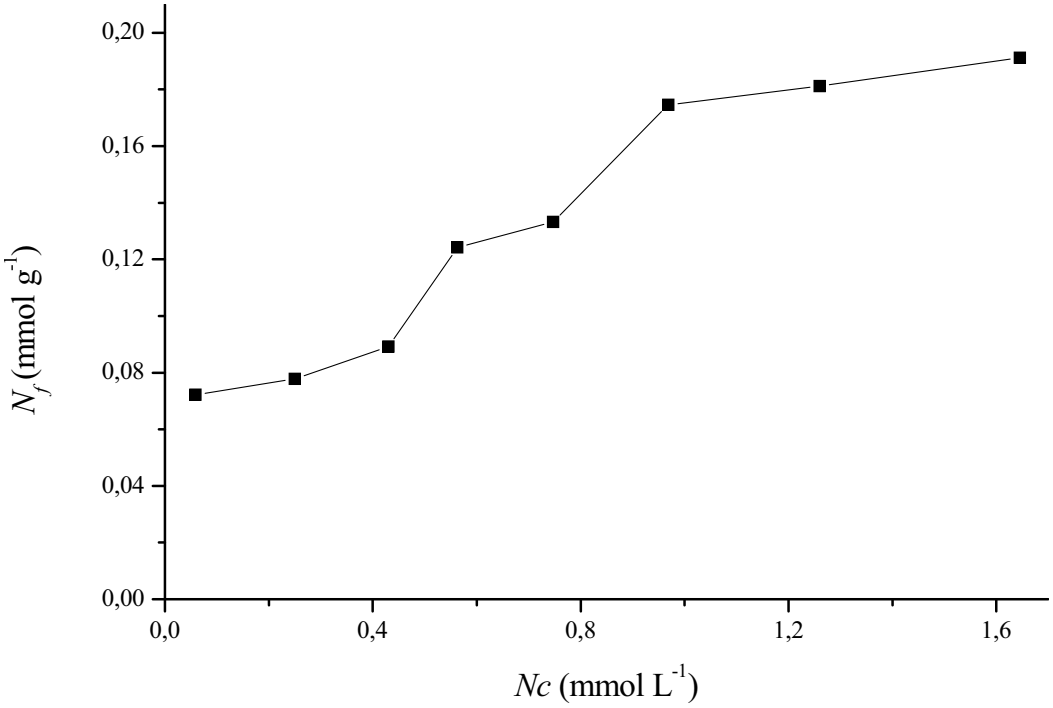
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 95 – Gráfico da isoterma de adsorção do $CoBr_2$ sobre o ATD-SSQ em meio cetônico



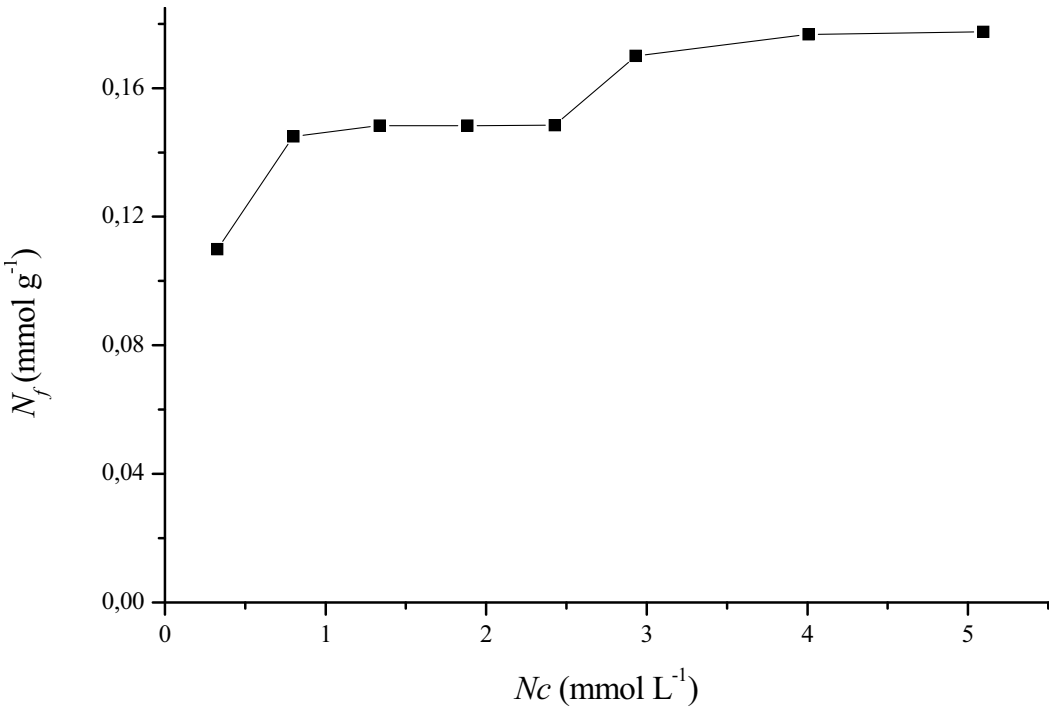
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 96 – Gráfico da isoterma de adsorção do $Co(ClO_4)_2$ sobre o ATD-SSQ em meio aquoso



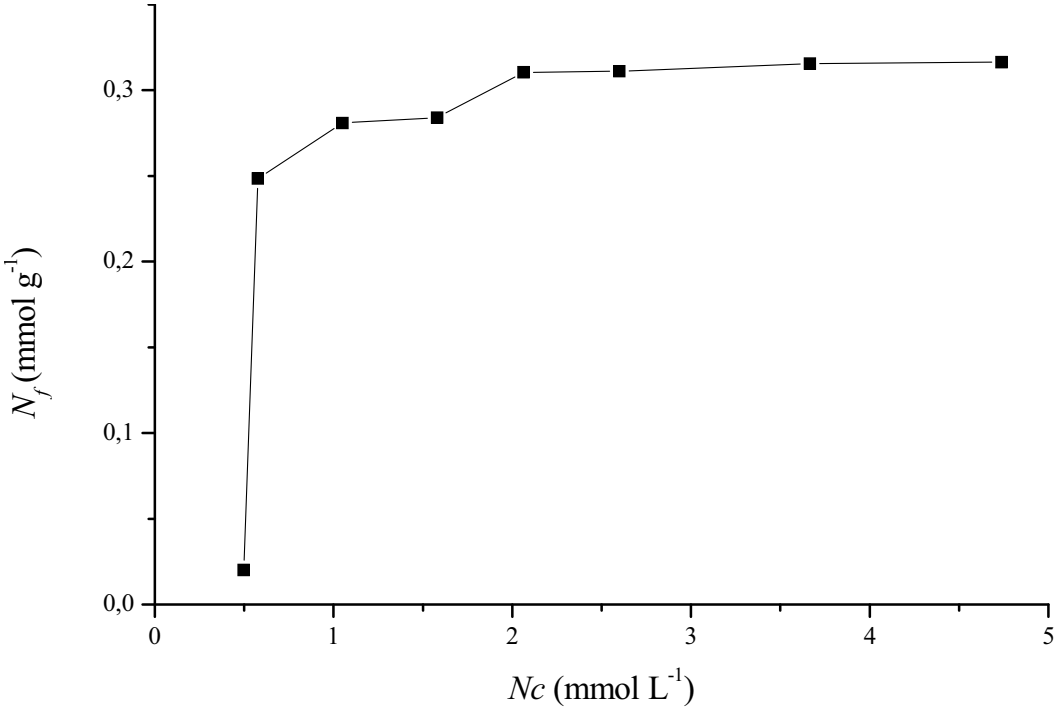
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 97 – Gráfico da isoterma de adsorção do $Co(ClO_4)_2$ sobre o ATD-SSQ em meio etanólico



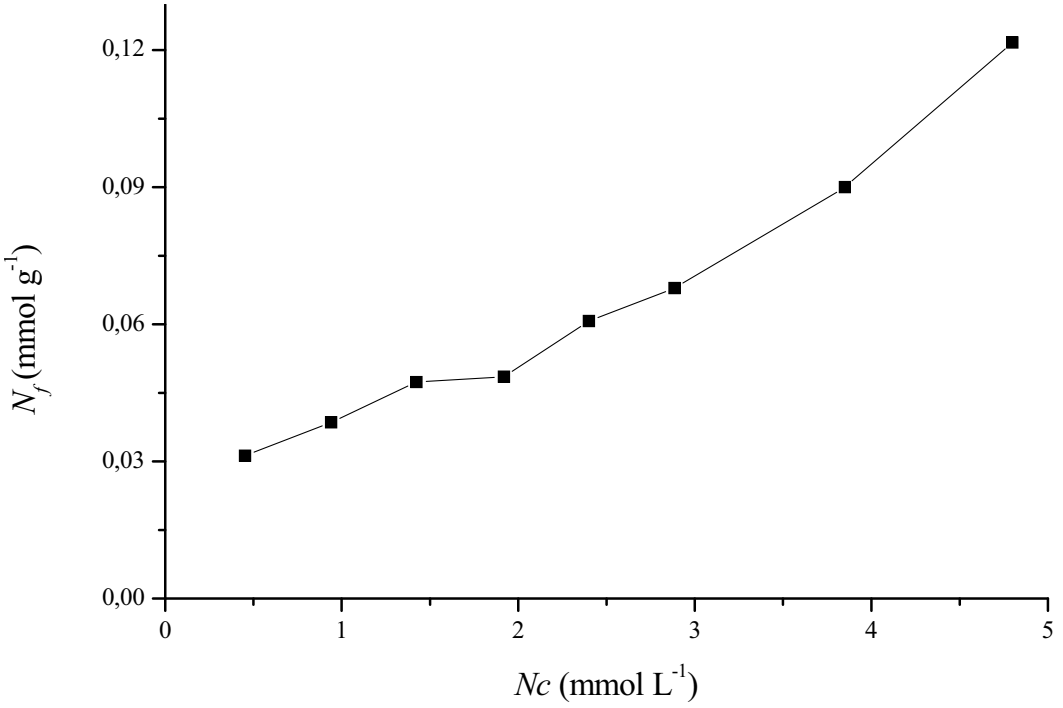
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 98 – Gráfico da isoterma de adsorção do $Co(ClO_4)_2$ sobre o ATD-SSQ em meio cetônico



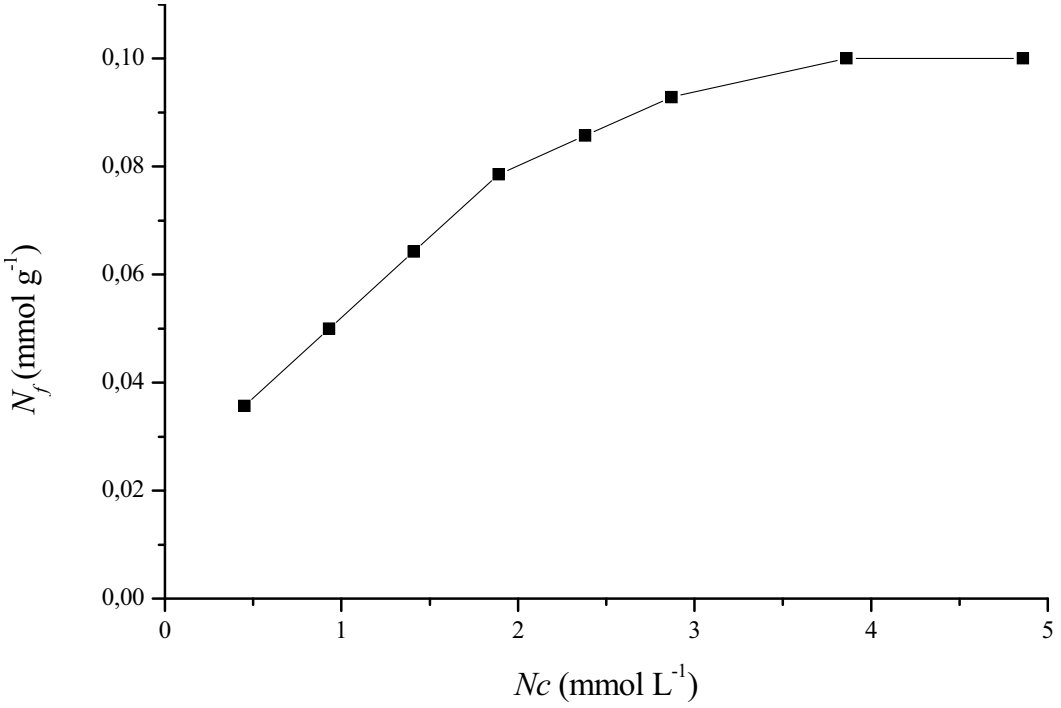
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 99 – Gráfico da isoterma de adsorção do $NiCl_2$ sobre o ATD-SSQ em meio aquoso



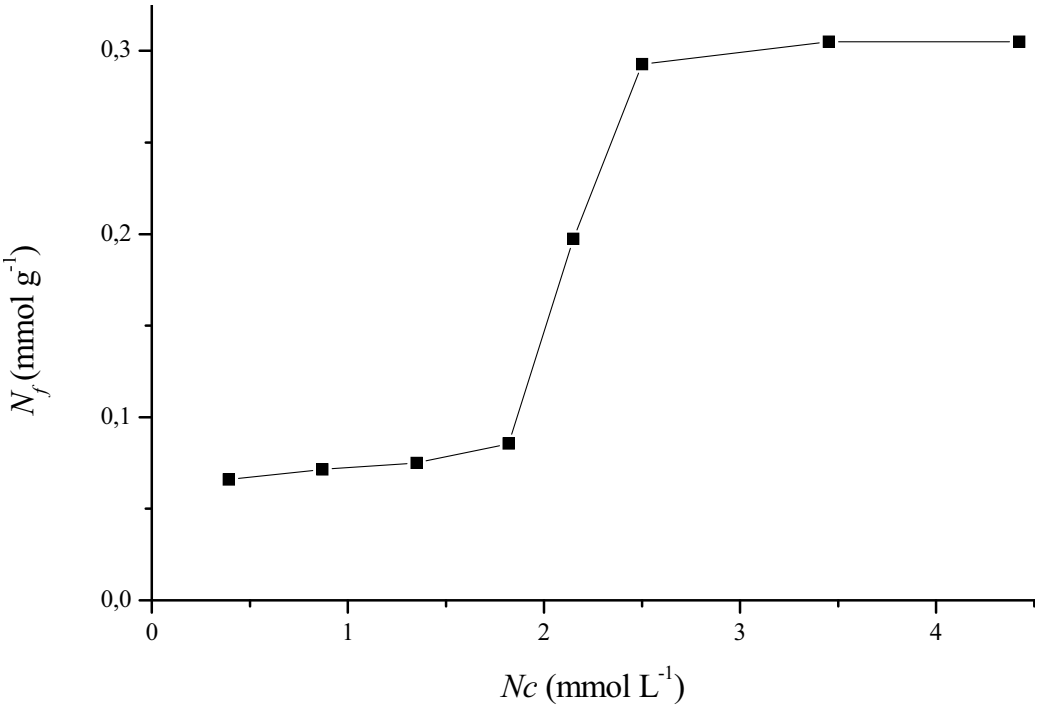
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 100 – Gráfico da isoterma de adsorção do $NiCl_2$ sobre o ATD-SSQ em meio etanólico



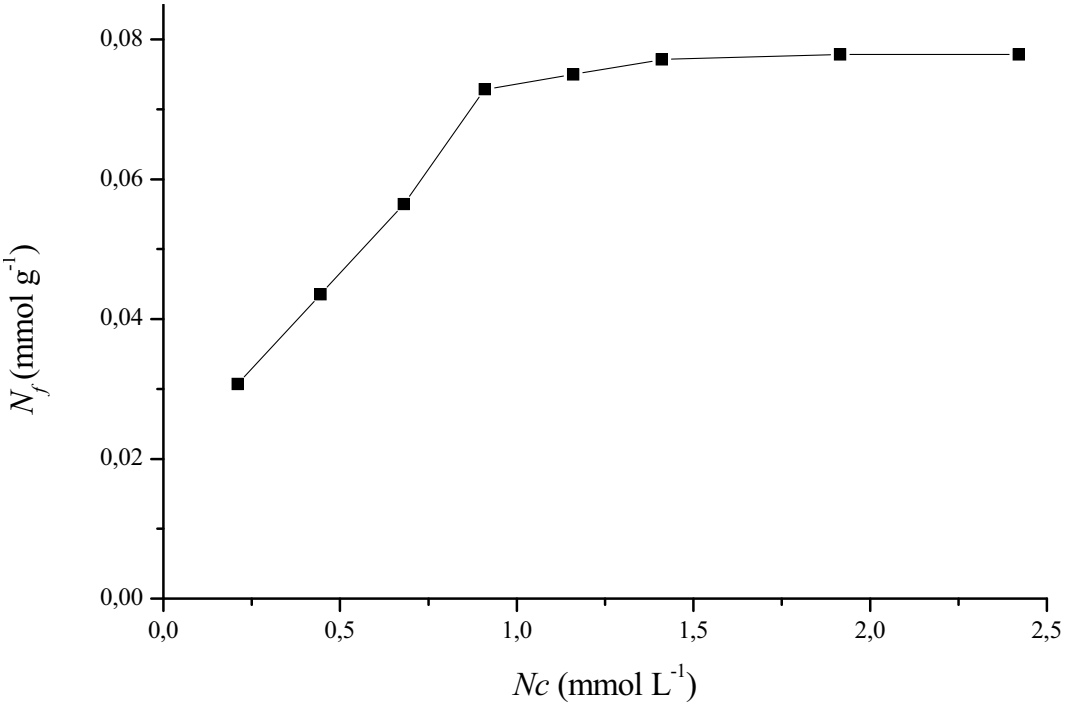
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 101 – Gráfico da isoterma de adsorção do $NiBr_2$ sobre o ATD-SSQ em meio aquoso



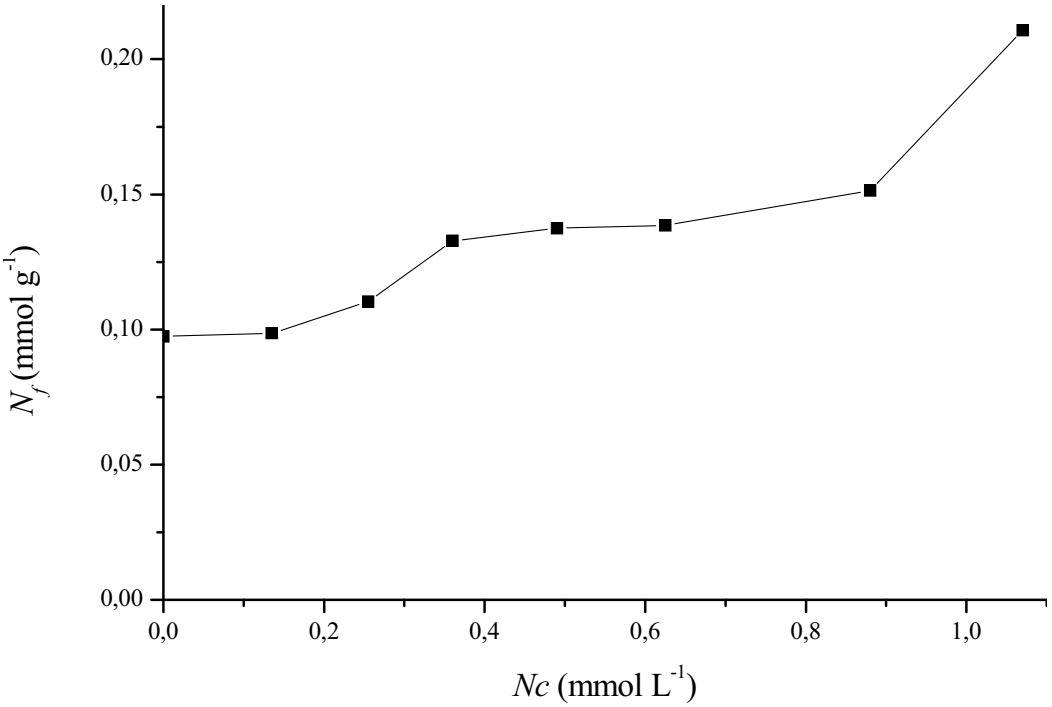
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 102 – Gráfico da isoterma de adsorção do $NiBr_2$ sobre o ATD-SSQ em meio etanólico



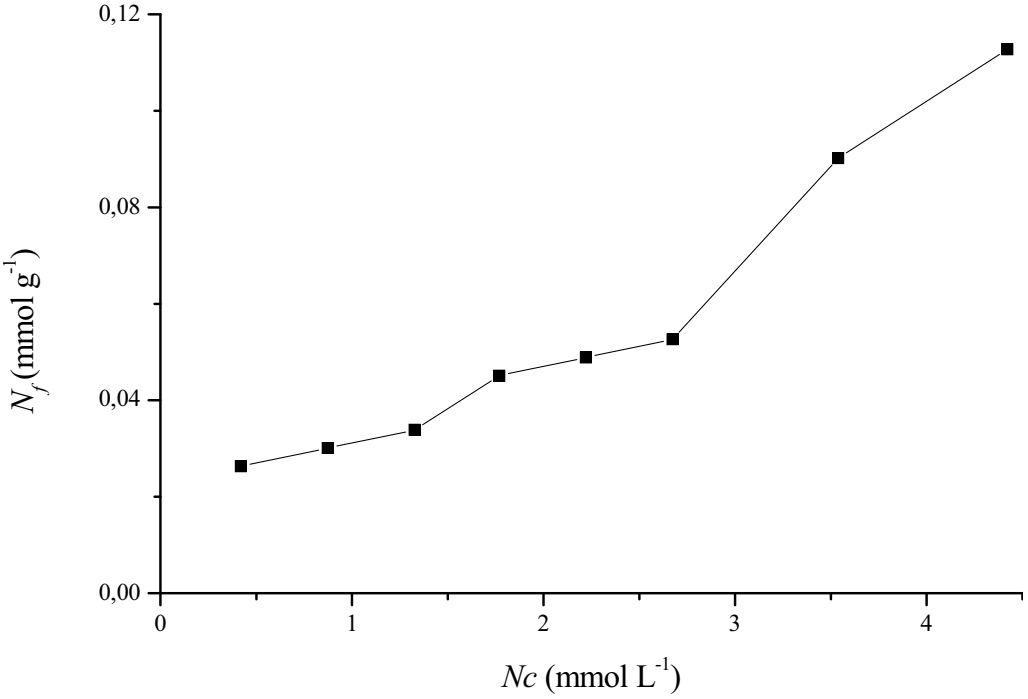
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 103 – Gráfico da isoterma de adsorção do $NiBr_2$ sobre o ATD-SSQ em meio cetônico



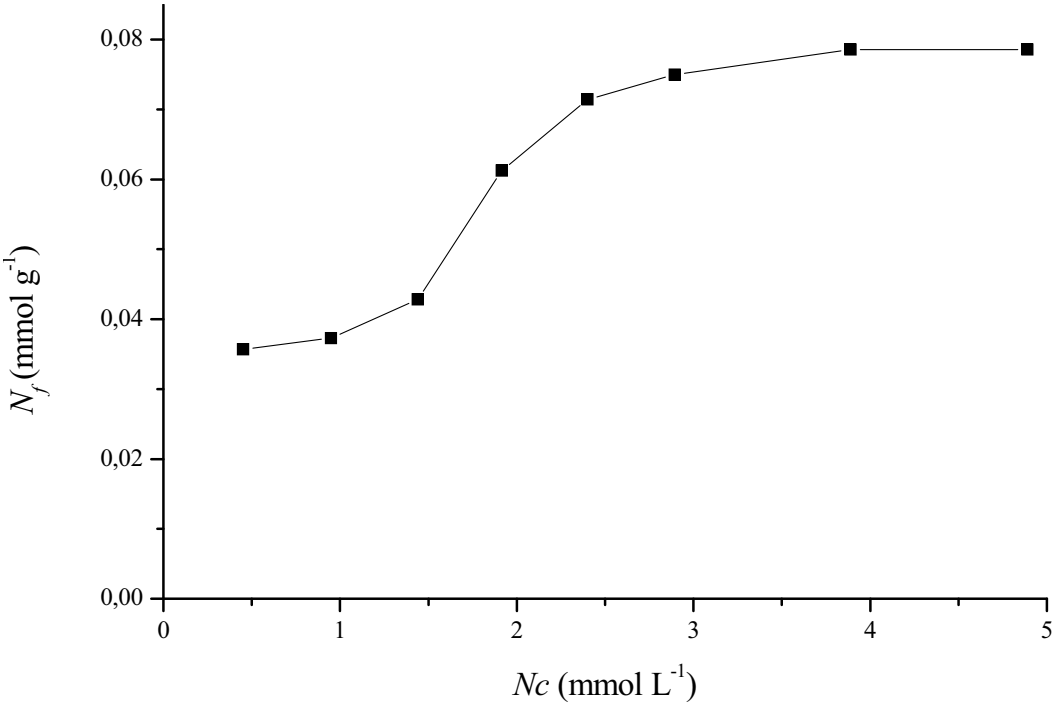
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 104 – Gráfico da isoterma de adsorção do $Ni(ClO_4)_2$ sobre o ATD-SSQ em meio aquoso



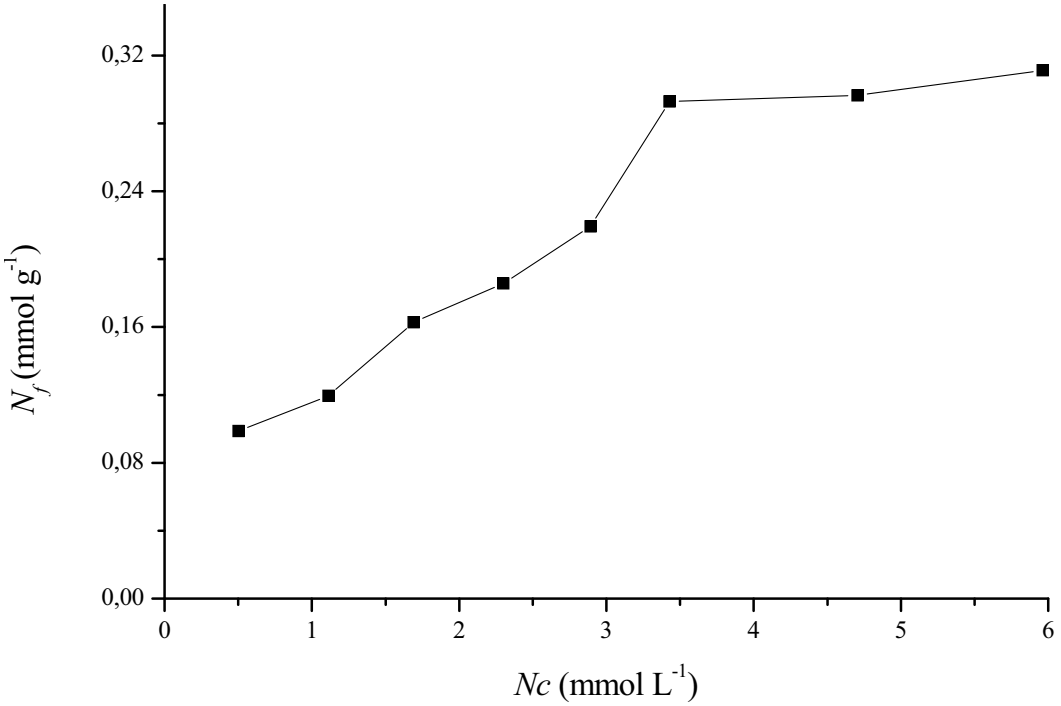
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 105 – Gráfico da isoterma de adsorção do $Ni(ClO_4)_2$ sobre o ATD-SSQ em meio etanólico



Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 106 – Gráfico da isoterma de adsorção do $Ni(ClO_4)_2$ sobre o ATD-SSQ em meio cetônico



Fonte: Dados da pesquisa do autor

Tabela 34 - Coeficiente de determninação (R^2) e parâmetros calculados para a adsorção de íons metálicos sobre o 2-MCP-SSQ. Conforme os modelos de Langmuir e de Freundlich

Adsorção sobre o adsorvente 2-MCP-SSQ								
Complexo Suportado	**Solvente**	Modelo de Langmuir				Modelo de freundlich		
		$N_f^{máx}$ (mmol g^{-1})	K_L (L $mmol^{-1}$)	R_L	R^2	K_F (L $mmol^{-1}$)	n^{-1}	R^2
$CuCl_2$	**Água**	0,067	119,904	0,002	0,999	0,068	0,045	0,828
	Etanol	0,624	2,316	0,079	0,993	0,401	0,289	0,992
	Acetona	1,153	13,195	0,015	0,997	1,002	0,186	0,933
$CuBr_2$	**Água**	0,085	2,038	0,089	0,970	0,054	0,380	0,990
	Etanol	0,710	4,458	0,043	0,996	0,529	0,238	0,988
	Acetona	1,891	33,477	0,006	0,954	2,423	0,333	0,988
$Cu(ClO_4)_2$	**Água**	0,050	22,187	0,009	1,000	0,052	0,198	0,881
	Etanol	0,166	1,781	0,101	0,989	0,104	0,253	0,956
	Acetona	0,330	5,996	0,032	0,997	0,280	0,072	0,769
$CoCl_2$	**Água**	-1,278	-0,121	2,547	0,037	0,187	1,102	0,956
	Etanol	0,334	1,056	0,159	0,994	0,159	0,443	0,961
	Acetona	-0,007	-0,411	-0,948	0,143	0,130	2,383	0,418
$CoBr_2$	**Água**	0,113	7,017	0,028	0,993	0,097	0,242	0,881
	Etanol	-1,289	-0,031	1,182	0,022	0,041	1,115	0,911
	Acetona	0,571	3,857	0,049	0,997	0,420	0,185	0,942
$Co(ClO_4)_2$	**Água**	0,216	6,435	0,030	0,969	0,173	0,144	0,790
	Etanol	-0,103	-0,141	3,385	0,406	0,018	1,397	0,956
	Acetona	0,134	0,842	0,192	0,923	0,055	0,542	0,760
$NiCl_2$	**Água**	0,140	0,385	0,342	0,876	0,036	0,677	0,906
	Etanol	0,223	0,517	0,279	0,906	0,070	0,621	0,880
$NiBr_2$	**Água**	0,103	0,662	0,232	0,955	0,042	0,410	0,958
	Etanol	1,060	0,056	0,780	0,068	0,056	0,936	0,952
	Acetona	0,502	34,025	0,006	0,990	0,545	0,213	0,895
$Ni(ClO_4)_2$	**Água**	-0,624	-0,186	14,306	0,316	0,161	1,482	0,884
	Etanol	0,159	0,500	0,286	0,957	0,049	0,616	0,915
	Acetona	0,311	1,228	0,140	0,939	0,191	0,178	0,731

Fonte: Dados da pesquisa do autor

Tabela 35 - Coeficiente de determninação (R^2) e parâmetros calculados para a adsorção de íons metálicos sobre o 2-MCP-SSQ. Conforme os modelos de Temkin e de D-R

Adsorção sobre o adsorvente 2-MCP-SSQ								
Complexo Suportado	**Solvente**	Modelo de Temkin			Modelo de D-R			
		K_L^0 (L mmol^{-1})	**B**	R^2	$N_f^{máx}$ (mmol g^{-1})	B_1 (mol^2 J^{-2})	E (kJ mol^{-1})	R^2
$CuCl_2$	**Água**	24,241.10^9	0,003	0,833	0,067	3,537.10^{-9}	11,890	0,915
	Etanol	55,469	0,105	0,976	0,487	3,155.10^{-8}	3,981	0,826
	Acetona	959,202	0,147	0,972	1,072	1,432.10^{-8}	5,910	0,962
$CuBr_2$	**Água**	25,983	0,017	0,950	0,063	4,295.10^{-8}	3,412	0,860
	Etanol	219,047	0,102	0,991	0,597	1,809.10^{-8}	5,258	0,895
	Acetona	146,260	0,435	0,951	1,941	1,629.10^{-8}	5,541	0,925
$Cu(ClO_4)_2$	**Água**	1081,528	0,007	0,922	0,050	1,337.10^{-8}	6,115	0,988
	Etanol	43,907	0,028	0,959	0,138	6,886.10^{-8}	2,695	0,880
	Acetona	1540079,292	0,020	0,751	0,292	4,348.10^{-9}	10,723	0,436
$CoCl_2$	**Água**	10,576	0,068	0,946	0,197	9,244.10^{-8}	2,326	0,987
	Etanol	10,460	0,073	0,992	0,247	1,041.10^{-7}	2,192	0,946
	Acetona	3,315	0,325	0,786	2,624	9,710.10^{-7}	0,718	0,686
$CoBr_2$	**Água**	190,361	0,019	0,892	0,100	2,021.10^{-8}	4,974	0,793
	Etanol	2,172	0,074	0,949	0,160	4,035.10^{-7}	1,113	0,963
	Acetona	295,065	0,076	0,950	0,516	3,117.10^{-8}	4,005	0,894
$Co(ClO_4)_2$	**Água**	6043,105	0,020	0,727	0,166	4,934.10^{-9}	10,066	0,537
	Etanol	1,510	0,061	0,732	0,095	4,848.10^{-7}	1,016	0,895
	Acetona	7,486	0,032	0,880	0,111	2,133.10^{-7}	1,531	0,982
$NiCl_2$	**Água**	3,769	0,032	0,927	0,083	2,423.10^{-7}	1,436	0,929
	Etanol	4,634	0,052	0,921	0,148	2,131.10^{-7}	1,532	0,910
$NiBr_2$	**Água**	7,493	0,021	0,918	0,066	1,151.10^{-7}	2,085	0,696
	Etanol	3,575	0,055	0,914	0,110	1,722.10^{-7}	1,704	0,810
	Acetona	645,531	0,081	0,929	0,518	1,444.10^{-8}	5,884	0,966
$Ni(ClO_4)_2$	**Água**	2,005	0,384	0,867	0,665	4,028.10^{-7}	1,114	0,808
	Etanol	4,463	0,037	0,975	0,105	2,237.10^{-7}	1,495	0,975
	Acetona	130,643	0,040	0,680	0,231	3,545.10^{-8}	3,756	0,374

Fonte: Dados da pesquisa do autor

Tabela 36 - Coeficiente de determninação (R^2) e parâmetros calculados para a adsorção de íons metálicos sobre o ATD-SSQ. Conforme os modelos de Langmuir e de Freundlich

Adsorção sobre o adsorvente ATD-SSQ								
Complexo Suportado	**Solvente**	Modelo de Langmuir				Modelo de freundlich		
		$N_f^{máx}$ (mmol g^{-1})	K_L (L $mmol^{-1}$)	R_L	R^2	K_F (L $mmol^{-1}$)	n^{-1}	R^2
$CuCl_2$	**Água**	0,041	9,334	0,021	0,992	0,039	0,250	0,939
	Etanol	0,681	5,596	0,035	0,990	0,539	0,159	0,971
	Acetona	0,270	2,114	0,086	0,982	0,180	0,213	0,952
$CuBr_2$	**Água**	0,061	3,151	0,060	0,988	0,046	0,473	0,876
	Etanol	0,673	6,616	0,029	0,996	0,540	0,173	0,930
	Acetona	0,963	2,560	0,072	0,936	0,643	0,496	0,968
$Cu(ClO_4)_2$	**Água**	0,079	21,071	0,009	0,999	0,078	0,248	0,826
	Etanol	0,269	76,283	0,003	1,000	0,279	0,112	0,662
	Acetona	0,290	105,253	0,002	1,000	0,285	0,032	0,911
$CoCl_2$	**Água**	0,176	4,249	0,045	0,987	0,146	0,435	0,954
	Etanol	-0,275	-0,200	-581,518	0,679	0,075	1,546	0,984
	Acetona	0,761	0,314	0,389	0,590	0,171	0,817	0,871
$CoBr_2$	**Água**	0,110	0,843	0,192	0,914	0,049	0,668	0,975
	Etanol	0,298	2,648	0,070	0,992	0,208	0,209	0,974
	Acetona	-0,015	-0,252	-3,875	0,521	0,007	2,141	0,851
$Co(ClO_4)_2$	**Água**	0,238	2,199	0,083	0,902	0,152	0,333	0,827
	Etanol	0,188	2,869	0,065	0,992	0,138	0,162	0,894
	Acetona	1,337	0,092	0,686	0,024	0,148	0,741	0,411
$NiCl_2$	**Água**	0,182	0,258	0,437	0,627	0,041	0,546	0,904
	Etanol	0,130	0,765	0,207	0,991	0,054	0,465	0,968
$NiBr_2$	**Água**	1,962	0,043	0,822	0,019	0,094	0,778	0,734
	Etanol	0,094	2,523	0,073	0,984	0,064	0,409	0,898
	Acetona	0,198	6,675	0,029	0,900	0,175	0,309	0,853
$Ni(ClO_4)_2$	**Água**	0,214	0,172	0,538	0,355	0,035	0,612	0,850
	Etanol	0,103	0,743	0,212	0,939	0,044	0,410	0,877
	Acetona	0,456	0,370	0,351	0,910	0,129	0,522	0,948

Fonte: Dados da pesquisa do autor

Tabela 37 - Coeficiente de determninação (R^2) e parâmetros calculados para a adsorção de íons metálicos sobre o ATD-SSQ. Conforme os modelos de Temkin e de D-R

Adsorção sobre o adsorvente ATD-SSQ								
Complexo Suportado	**Solvente**	Modelo de Temkin			Modelo de D-R			
		K_L^0 (L mmol^{-1})	**B**	R^2	$N_f^{máx}$ (mmol g^{-1})	B_1 (mol^2 J^{-2})	E (kJ mol^{-1})	R^2
$CuCl_2$	**Água**	223,803	0,007	0,927	0,037	1,645 . 10^{-8}	5,513	0,846
	Etanol	639,940	0,084	0,957	0,610	2,463 . 10^{-8}	4,506	0,826
	Acetona	107,364	0,039	0,939	0,223	4,309 . 10^{-8}	3,406	0,846
$CuBr_2$	**Água**	36,253	0,013	0,967	0,053	4,497 . 10^{-8}	3,334	0,984
	Etanol	437,091	0,090	0,957	0,629	3,308 . 10^{-8}	3,888	0,937
	Acetona	13,288	0,257	0,989	0,819	7,415 . 10^{-8}	2,597	0,964
$Cu(ClO_4)_2$	**Água**	455,647	0,013	0,862	0,081	1,836 . 10^{-8}	5,218	0,987
	Etanol	158,144 .10^3	0,023	0,704	0,275	6,165 . 10^{-9}	9,006	0,785
	Acetona	6,472 .10^{13}	0,009	0,911	0,289	4,385 . 10^{-9}	10,678	0,829
$CoCl_2$	**Água**	57,428	0,035	0,976	0,145	2,892 . 10^{-8}	4,158	0,969
	Etanol	1,666	0,234	0,835	0,356	4,390 . 10^{-7}	1,067	0,866
	Acetona	4,268	0,145	0,950	0,390	2,252 . 10^{-7}	1,490	0,988
$CoBr_2$	**Água**	9,340	0,023	0,934	0,061	7,980 . 10^{-8}	2,503	0,915
	Etanol	136,599	0,043	0,949	0,246	2,944 . 10^{-8}	4,121	0,743
	Acetona	1,636	0,050	0,798	0,083	6,970 . 10^{-7}	0,847	0,778
$Co(ClO_4)_2$	**Água**	51,729	0,040	0,778	0,150	2,071 . 10^{-8}	4,914	0,554
	Etanol	411,855	0,023	0,897	0,166	4,187 . 10^{-8}	3,456	0,836
	Acetona	11,250	0,090	0,551	0,406	3,117 . 10^{-8}	1,267	0,593
$NiCl_2$	**Água**	3,504	0,034	0,764	0,075	1,491 . 10^{-7}	1,831	0,589
	Etanol	6,686	0,030	0,976	0,093	1,509 . 10^{-7}	1,820	0,891
$NiBr_2$	**Água**	2,527	0,120	0,694	0,199	1,726 . 10^{-7}	1,702	0,431
	Etanol	21,042	0,022	0,909	0,082	6,619 . 10^{-8}	2,748	0,945
	Acetona	55,751	0,044	0,763	0,174	2,785 . 10^{-8}	4,237	0,728
$Ni(ClO_4)_2$	**Água**	2,992	0,033	0,707	0,064	1,470 . 10^{-7}	1,845	0,510
	Etanol	7,857	0,022	0,870	0,070	1,185 . 10^{-7}	2,054	0,642
	Acetona	3,927	0,097	0,896	0,250	1,772 . 10^{-7}	1,680	0,698

Fonte: Dados da pesquisa do autor

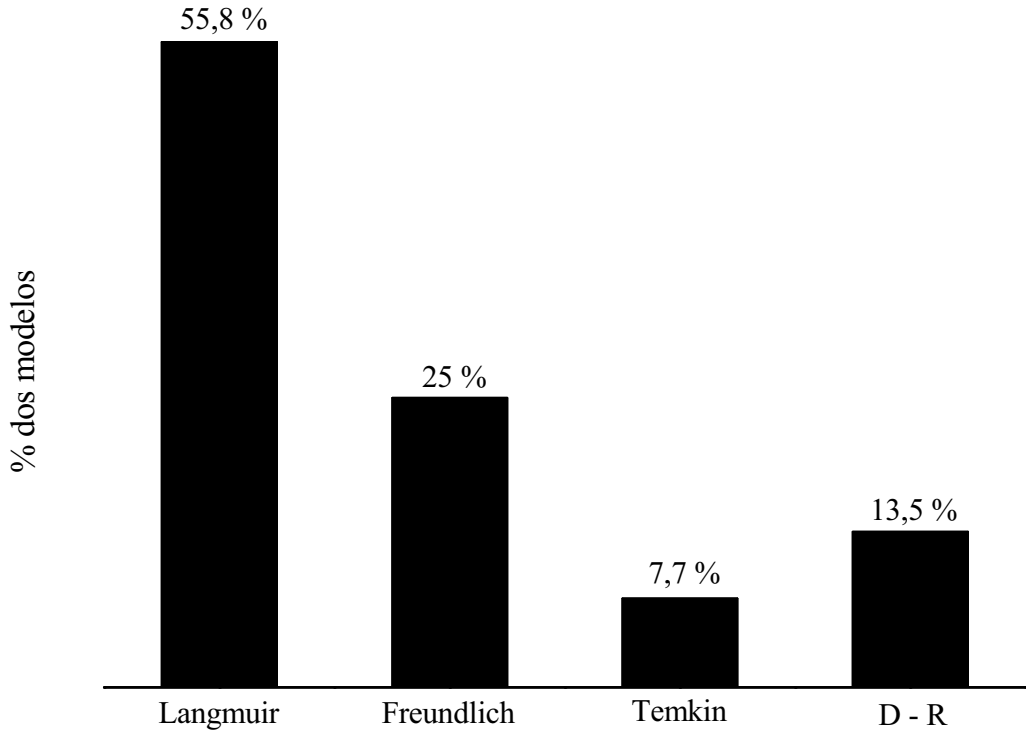
Os coeficientes de determinação (R^2) das isotermas de adsorção ajustadas aos modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin e D-R estão listados na Tabela 38 e as porcentagens de ajuste dos quatro modelos às isotermas obtidas estão ilustradas na Figura 107.

Tabela 38 - Coeficientes de Determinação (R^2) das isotermas de adsorção ajustadas aos modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin e D-R

Sal de íon metálico	**Meio**	**Coeficientes de Determinação (R^2) dos Modelos**							
		Langmuir		**Freundlich**		**Temkin**		**D-R**	
		2-MCP-SSQ	ATD-SSQ	2-MCP-SSQ	ATD-SSQ	2-MCP-SSQ	ATD-SSQ	2-MCP-SSQ	ATD-SSQ
$CuCl_2$	Aquoso	**0,999**	**0,992**	0,828	0,939	0,833	0,927	0,915	0,846
	Etanólico	**0,993**	**0,990**	0,992	0,971	0,976	0,957	0,826	0,826
	Cetônico	**0,997**	**0,982**	0,933	0,952	0,972	0,939	0,962	0,846
$CuBr_2$	Aquoso	0,970	**0,988**	**0,990**	0,876	0,950	0,967	0,860	0,984
	Etanólico	**0,996**	**0,996**	0,988	0,930	0,991	0,957	0,895	0,937
	Cetônico	0,954	0,936	**0,988**	0,968	0,951	**0,989**	0,925	0,964
$Cu(ClO_4)_2$	Aquoso	**1,000**	**0,999**	0,881	0,826	0,922	0,862	0,988	0,987
	Etanólico	**0,989**	**1,000**	0,956	0,662	0,959	0,704	0,880	0,785
	Cetônico	**0,997**	**1,000**	0,769	0,911	0,751	0,911	0,436	0,829
$CoCl_2$	Aquoso	0,037	**0,987**	0,956	0,954	0,946	0,976	**0,987**	0,969
	Etanólico	**0,994**	0,679	0,961	**0,984**	0,992	0,835	0,946	0,866
	Cetônico	0,143	0,590	0,418	0,871	**0,786**	0,950	0,686	**0,988**
$CoBr_2$	Aquoso	**0,993**	0,914	0,881	**0,975**	0,892	0,934	0,793	0,915
	Etanólico	0,022	**0,992**	0,911	0,974	0,949	0,949	**0,963**	0,743
	Cetônico	**0,997**	0,521	0,942	**0,851**	0,950	0,798	0,894	0,778
$Co(ClO_4)_2$	Aquoso	**0,969**	**0,902**	0,790	0,827	0,727	0,778	0,537	0,554
	Etanólico	0,406	**0,992**	**0,956**	0,894	0,732	0,897	0,895	0,836
	Cetônico	0,923	0,024	0,760	0,411	0,880	0,551	**0,982**	**0,593**
$NiCl_2$	Aquoso	0,876	0,627	0,906	**0,904**	0,927	0,764	**0,929**	0,589
	Etanólico	0,906	**0,991**	0,880	0,968	**0,921**	0,976	0,910	0,891
$NiBr_2$	Aquoso	0,955	0,019	**0,958**	**0,734**	0,918	0,694	0,696	0,431
	Etanólico	0,068	**0,984**	**0,952**	0,898	0,914	0,909	0,810	0,945
	Cetônico	**0,990**	**0,900**	0,895	0,853	0,929	0,763	0,966	0,728
$Ni(ClO_4)_2$	Aquoso	0,316	0,355	**0,884**	**0,850**	0,867	0,707	0,808	0,510
	Etanólico	0,957	**0,939**	0,915	0,877	**0,975**	0,870	**0,975**	0,642
	Cetônico	**0,939**	0,910	0,731	**0,948**	0,680	0,896	0,374	0,698

Maiores valores de R^2 para cada adsorção em negrito
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 107 – Porcentagens de ajuste dos quatro modelos às isotermas, considerando cada isoterma de adsorção ajustada somente ao modelo que atingiu maior R^2 (coeficiente de determinação)



Fonte: Dados da pesquisa do autor

Pode-se observar pela Tabela 39 que os dados experimentais de cada uma das cinquenta e duas isotermas de adsorção sempre se ajustou melhor a um dos quatro modelos de adsorção propostos. Por vezes uma mesma isoterma teve um bom ajuste para mais de um modelo de adsorção. De forma geral, 55,8 % das isotermas de adsorção se ajustaram melhor ao modelo de adsorção de Langmuir, 25 % ao de Freundlich, 13,5 % ao de D-R e 7,7 % ao de Temkin (Figura 107).

O modelo de adsorção de Langmuir foi o que melhor se ajustou às isotermas de adsorção (55,8 % das isotermas). É possível afirmar, que nesse caso, o processo de adsorção dos íons metálicos Cu^{+2}, Co^{+2}, Ni^{+2} com os contra íons Cl^-, Br^- e ClO_4^- pelos adsorventes 2-MCP-SSQ e ATD-SSQ ocorre preferencialmente por monocamada. Em outras palavras, a superfície do sólido é coberta por um grande número de sítios, sendo que cada sítio pode ser ocupado por uma molécula adsorvida. Os sítios são todos equivalentes e considera-se que as moléculas adsorvidas não interagem umas com as outras nem saltam de um sítio para outro.

O modelo de adsorção de Freundlich foi o que melhor se ajustou a 25% das isotermas. Nestas isotermas, através do valor de n^{-1}, é possível afirmar que a adsorção foi favorável na maioria delas (nove em treze), já que n^{-1} alcançou valores entre 1 e 0,1 (ROCHA *et al*., 2012).

Na Tabela 39 estão listados os valores de $N_f{}^{máx}$ (adsorção máxima observada) e $N_f{}^{máx}{}_{cal}$ (adsorção máxima calculada por meio dos modelos de Langmuir e de D-R) dos experimentos de adsorção.

Tabela 39 - Valores de $N_f^{máx}$ (adsorção máxima observada) e $N_f{}^{máx}{}_{cal}$ (adsorção máxima calculada por meio dos modelos de Langmuir e de D-R) dos experimentos de adsorções.

Sal de íon Metálico	**Meio**	$N_f^{máx}$ **(mmol g^{-1}) 2- MCP-SSQ**	$N_f{}^{máx}{}_{cal}$ **(mmol g^{-1}) 2- MCP-SSQ**		$N_f{}^{máx}$ **(mmol g^{-1}) ATD-SSQ**	$N_f{}^{máx}{}_{cal}$ **(mmol g^{-1}) ATD-SSQ**	
		Observado	**Lang.**	**D-R**	**Observado**	**Lang.**	**D-R**
$CuCl_2$	Aquoso	0,067	0,067	0,067	0,037	0,041	0,037
	Etanólico	0,570	0,624	0,487	0,675	0,681	0,610
	Cetônico	1,132	1,153	1,072	0,260	0,270	0,223
$CuBr_2$	Aquoso	0,069	0,085	0,063	0,053	0,061	0,053
	Etanólico	0,675	0,710	0,597	0,662	0,673	0,629
	Cetônico	1,945	1,891	1,941	0,835	0,963	0,819
$Cu(ClO_4)_2$	Aquoso	0,047	0,050	0,050	0,076	0,079	0,081
	Etanólico	0,151	0,166	0,138	0,268	0,269	0,275
	Cetônico	0,320	0,330	0,292	0,290	0,290	0,289
$CoCl_2$	Aquoso	0,194	-1,278	0,197	0,150	0,176	0,145
	Etanólico	0,270	0,334	0,247	0,484	-0,275	0,356
	Cetônico	0,690	-0,007	2,624	0,365	0,761	0,390
$CoBr_2$	Aquoso	0,104	0,113	0,100	0,062	0,110	0,061
	Etanólico	0,170	-1,289	0,160	0,275	0,298	0,246
	Cetônico	0,545	0,571	0,516	0,090	-0,015	0,083
$Co(ClO_4)_2$	Aquoso	0,213	0,216	0,166	0,191	0,238	0,150
	Etanólico	0,175	-0,103	0,095	0,177	0,188	0,166
	Cetônico	0,102	0,134	0,111	0,316	1,337	0,406
$NiCl_2$	Aquoso	0,086	0,140	0,083	0,122	0,182	0,075
	Etanólico	0,150	0,223	0,148	0,100	0,130	0,093
$NiBr_2$	Aquoso	0,079	0,103	0,066	0,305	1,962	0,199
	Etanólico	0,134	1,060	0,110	0,078	0,094	0,082
	Cetônico	0,507	0,502	0,518	0,211	0,198	0,174
$Ni(ClO_4)_2$	Aquoso	0,749	-0,624	0,665	0,113	0,214	0,064
	Etanólico	0,107	0,159	0,105	0,079	0,103	0,070
	Cetônico	0,286	0,311	0,231	0,311	0,456	0,250

Fonte: Dados da pesquisa do autor

O valor de adsorção máxima ($N_f{}^{máx}$) do $CuBr_2$ em meio cetônico para o 2-MCP-SSQ foi de 1,945 mmol g^{-1}, enquanto que para o ATD-SSQ foi de 0,835 mmol g^{-1}. Britto (2005) obteve para a sílica gel funcionalizada também com o 2-MCP nas mesmas condições (íons Cu^{+2} derivados do $CuBr_2$ em meio cetônico) o valor bem menor de 0,202mmol g^{-1}. Dias Filho *et al*. (2005) obteve para a sílica gel funcionalizada com o ATD (íons Cu^{+2} derivados do $CuCl_2$ em etanol) o valor bem menor de 0,170 mmol g^{-1}. Os valores apresentados na tabela 39 para $N_f{}^{máx}{}_{calc}$ ($N_f{}^{máx}$ calculado) resultaram das equações dos modelos de Langmuir e de D-R, portanto são valores calculados. Nos modelos de Freundlich e de Temkin o valor de $N_f{}^{máx}{}_{calc}$. não é determinado. Ainda na Tabela 39, alguns valores de $N_f{}^{máx}{}_{calc}$ assumem valores negativos, mas não devem ser levados em consideração, já que estes valores são relativos a isotermas de adsorção nas quais o ajuste ao respectivo modelo resultou em um $R^2 << 1$ (bem menor que um). Assim pode-se observar que quanto mais R^2 se aproxima do número 1, menor são as diferenças entre o $N_f{}^{máx}$ e o $N_f{}^{máx}{}_{cal}$, e quando $R^2 = 1$ (alguns ajustes resultaram assim) então $N_f{}^{máx} \approx N_f{}^{máx}{}_{cal}$.

Nas isotermas de adsorção que se ajustaram melhor ao modelo de adsorção de Dubinin-Radushkevich (D-R), é possível avaliar se o processo de adsorção é físico ou químico por meio da magnitude do valor da energia livre de adsorção (*E*). Valores de *E* entre 8 e 16 kJ mol^{-1} indicam que a adsorção é química, enquanto valores de *E* abaixo de 8 kJ mol^{-1} indicam que a adsorção é física (DANG *et al*., 2009; HELFFERICH, 1962). Todos os experimentos de adsorção que se ajustaram melhor ao modelo de adsorção de D-R (13,5%) possuem *E* abaixo de 8 kJ mol^{-1}, indicando processo de adsorção de natureza física.

É possível constatar, para os dois adsorventes de silsesquioxanos (SSQ) organofuncionalizados utilizados, a influência do solvente nos processos de adsorção. Em soluções aquosas a adsorção dos íons metálicos, em geral, é consideravelmente menor do que a observada em soluções em meio etanólico e cetônico. Este fato deve-se a polaridade maior da água em relação ao etanol e à acetona, podendo assim solvatar mais facilmente os grupos funcionais na superfície e ainda podendo competir com os íons metálicos pelos sítios de adsorção (DIAS FILHO *et al*., 2007; DIAS FILHO; COSTA; SCHULTZ, 2008).

O efeito da solvatação pode ser explicado através da constante dielétrica e polaridade do solvente ($K_{solv.}$). Com uma menor constante dielétrica o etanol e acetona são menos polares e devem ser menos solvatantes que a água, portanto, é provável que estes interajam mais fracamente com as superfícies de ambos os materiais e seus grupos polares. Como conseqüência, o meio etanólico e o meio cetônico permitem uma interação maior dos íons metálicos com o ligante imobilizado na superfície. Por outro lado, o solvente que apresenta

uma constante dielétrica maior, no caso a água, solvata melhor os íons metálicos em solução, fazendo com que ocorra uma diminuição no grau de adsorção, ou seja, na formação dos complexos. Na Tabela 40 estão listados os valores da constante dielétrica para os solventes utilizados nesta pesquisa.

Tabela 40 - Valores da constate dielétrica para os solventes utilizados nesta pesquisa

Espécie química	**Constante dielétrica (κ)**
Água	80,4
Etanol	24,0
Acetona	21,0

Fonte: Macedo (1976)

Diferentes ânions dos sais de Cu^{+2} fazem variar a capacidade de adsorção deste íon metálico sobre os materiais organofuncionalizados R-SSQ. Em trabalho anterior foi descrito um estudo semelhante com o ATZ-SILICA GEL (DIAS FILHO, 1998).

A baixa adsorção do $Cu(ClO_4)_2$ sobre os materiais organofuncionalizados R-SSQ em comparação com o $CuBr_2$ e o $CuCl_2$, conforme relatado por Dias Filho *et al*. (1994), é conseqüência da pouca habilidade de coordenação do ClO_4^- em relação ao íon metálico em solução, quando comparada ao Cl^- e Br^-. A ordem de capacidade específica de adsorção está ilustrada na Tabela 41.

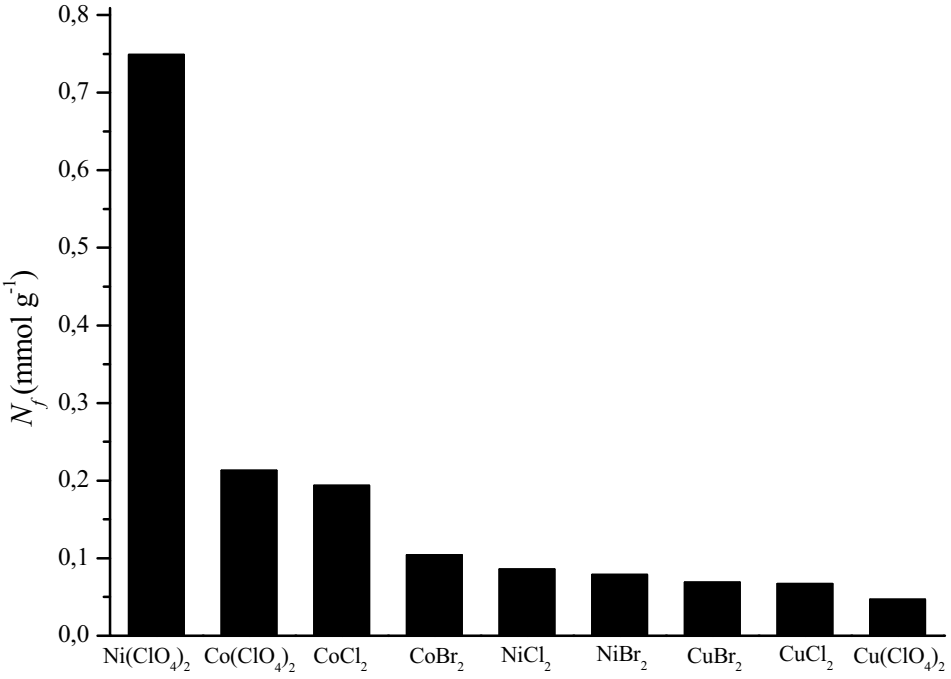
Tabela 41 - Ordem de capacidade específica de adsorção dos adsorventes 2-MCP-SSQ e ATD-SSQ, para os cátions Cu^{+2}, Co^{+2}, Ni^{+2} com os contra íons Cl^-, Br^- e ClO_4^-

Meio aquoso	**2-MCP-SSQ:** $Ni(ClO_4)_2$ >> $Co(ClO_4)_2$ > $CoCl_2$ > $CoBr_2$ > $NiCl_2$ > $NiBr_2$ > $CuBr_2$ > $CuCl_2$ > $Cu(ClO_4)_2$
	ATD-SSQ: $NiBr_2$ >> $Co(ClO_4)_2$ > $CoCl_2$ > $NiCl_2$ > $Ni(ClO_4)_2$ > $Cu(ClO_4)_2$ > $CoBr_2$ > $CuBr_2$ > $CuCl_2$
Meio etanólico	**2-MCP-SSQ:** $CuBr_2$ > $CuCl_2$ >> $CoCl_2$ > $Co(ClO_4)_2$ > $CoBr_2$ > $Cu(ClO_4)_2$ > $NiCl_2$ > $NiBr_2$ > $Ni(ClO_4)_2$
	ATD-SSQ: $CuCl_2$ > $CuBr_2$ >> $CoCl_2$ >> $CoBr_2$ > $Cu(ClO_4)_2$ > $Co(ClO_4)_2$ > $NiCl_2$ > $Ni(ClO_4)_2$ > $NiBr_2$
Meio cetônico	**2-MCP-SSQ:** $CuBr_2$ >> $CuCl_2$ >> $CoCl_2$ > $CoBr_2$ > $NiBr_2$ > $Cu(ClO_4)_2$ > $Ni(ClO_4)_2$ > $Co(ClO_4)_2$
	ATD-SSQ: $CuBr_2$ >> $CoCl_2$ > $Co(ClO_4)_2$ > $Ni(ClO_4)_2$ > $Cu(ClO_4)_2$ > $CuCl_2$ > $NiBr_2$ > $CoBr_2$

Fonte: Dados da pesquisa do autor

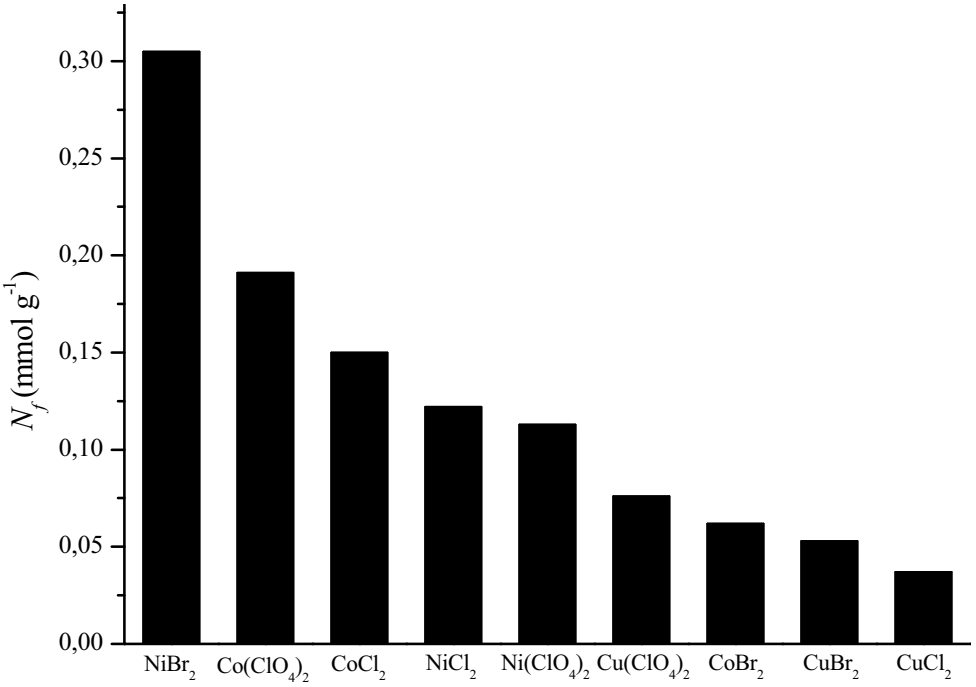
Nas Figuras 108 até 113 são mostradas as capacidade específica de adsorção (N_f) dos adsorventes 2-MCP-SSQ e ATD-SSQ, para os cátions Cu^{+2}, Co^{+2}, Ni^{+2} com os contra íons Cl^-, Br^- e ClO_4^- em meio aquoso, etanólico e cetônico.

Figura 108 – Capacidade específica de adsorção (N_f) do adsorvente 2-MCP-SSQ para os cátions Cu^{+2}, Co^{+2}, Ni^{+2} com os contra íons Cl^-, Br^- e ClO_4^- em meio aquoso



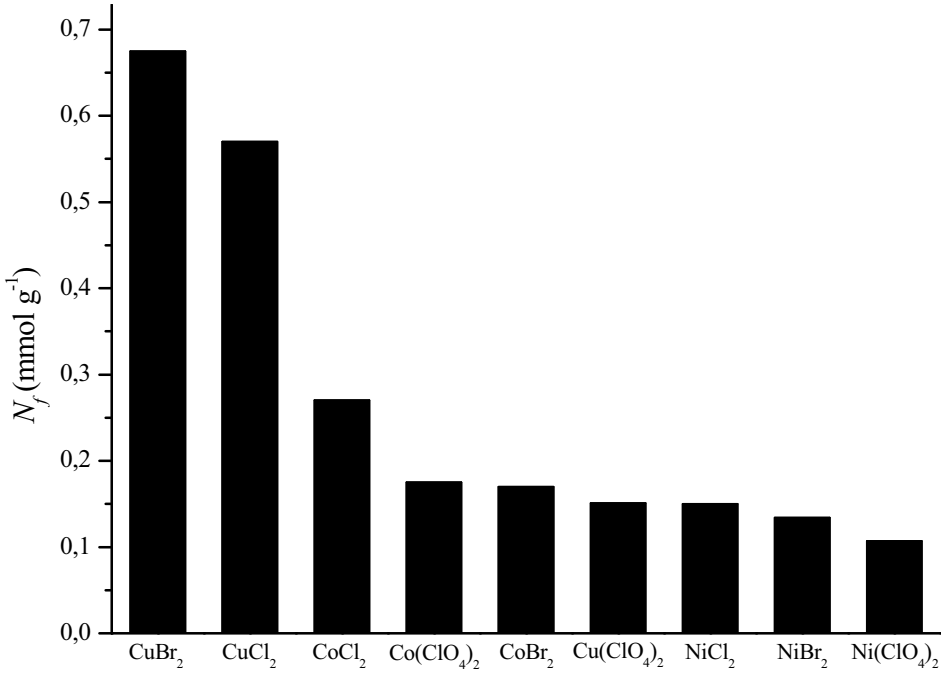
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 109 – Capacidade específica de adsorção (N_f) do adsorvente ATD-SSQ para os cátions Cu^{+2}, Co^{+2} e Ni^{+2} com os contra íons Cl^-, Br^- e ClO_4^- em meio aquoso



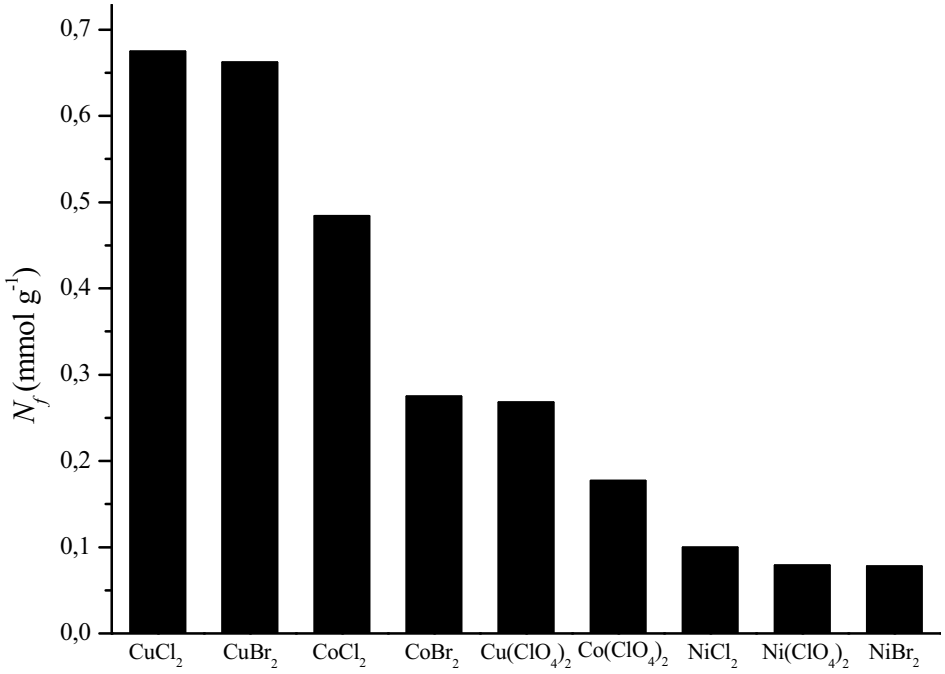
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 110 – Capacidade específica de adsorção (N_f) do adsorvente 2-MCP-SSQ para os cátions Cu^{+2}, Co^{+2} e Ni^{+2} com os contra íons Cl^-, Br^- e ClO_4^- em meio etanólico



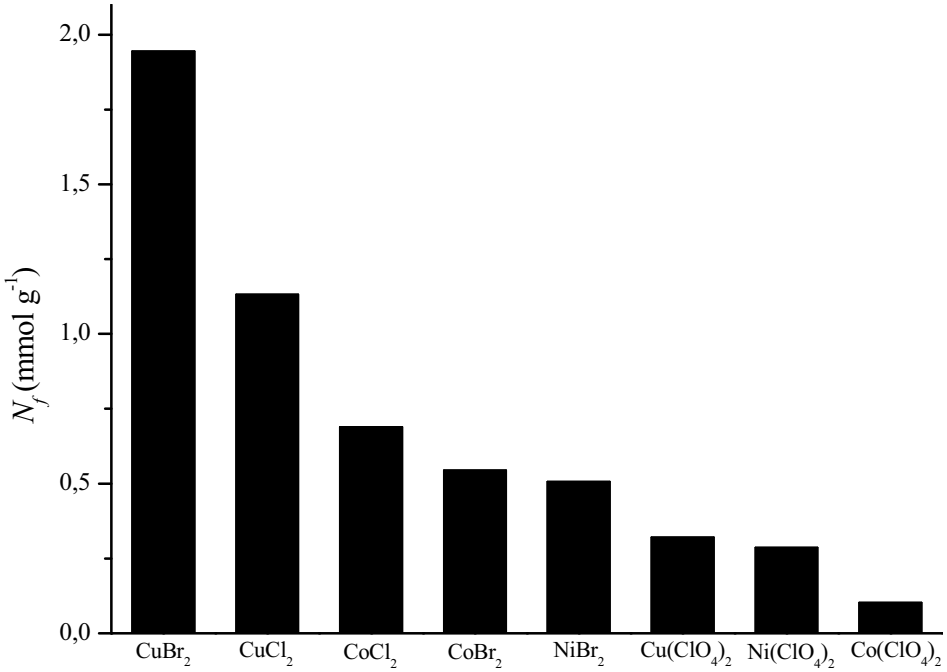
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 111 – Capacidade específica de adsorção (N_f) do adsorvente ATD-SSQ para os cátions Cu^{+2}, Co^{+2} e Ni^{+2} com os contra íons Cl^-, Br^- e ClO_4^- em meio etanólico



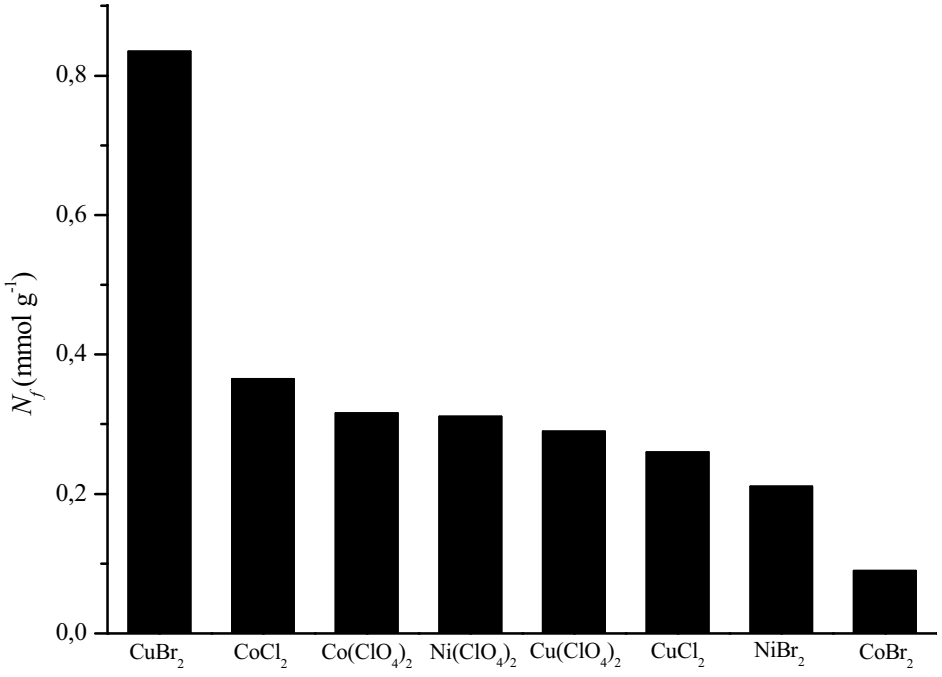
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 112 – Capacidade específica de adsorção (N_f) do adsorvente 2-MCP-SSQ para os cátions Cu^{+2}, Co^{+2} e Ni^{+2} com os contra íons Cl^-, Br^- e ClO_4^- em meio cetônico



Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 113 – Capacidade específica de adsorção (N_f) do adsorvente ATD-SSQ para os cátions Cu^{+2}, Co^{+2} e Ni^{+2} com os contra íons Cl^-, Br^- e ClO_4^- em meio cetônico



Fonte: Dados da pesquisa do autor

Por meio da Tabela 41 e das Figuras 108 a 113 é possível observar que, de modo geral, nos meios etanólico e cetônico a adsorção dos íons metálicos sobre os dois materiais obedece a seguinte ordem: $Cu^{2+} > Co^{2+} > Ni^{2+}$. Conforme Monier *et al*. (2010) a alta afinidade do Cu^{2+} (maior que do Co^{2+} e do Ni^{2+}) com o átomo de nitrogênio pode ser atribuída ao efeito "Jahn-Teller", que é predominante para complexos de cobre. Em meio aquoso, tanto para o 2-MCP-SSQ como para o ATD-SSQ, a adsorção dos íons metálicos sobre os dois materiais obedeceu a ordem inversa, ou seja: $Ni^{2+} > Co^{2+} > Cu^{2+}$.

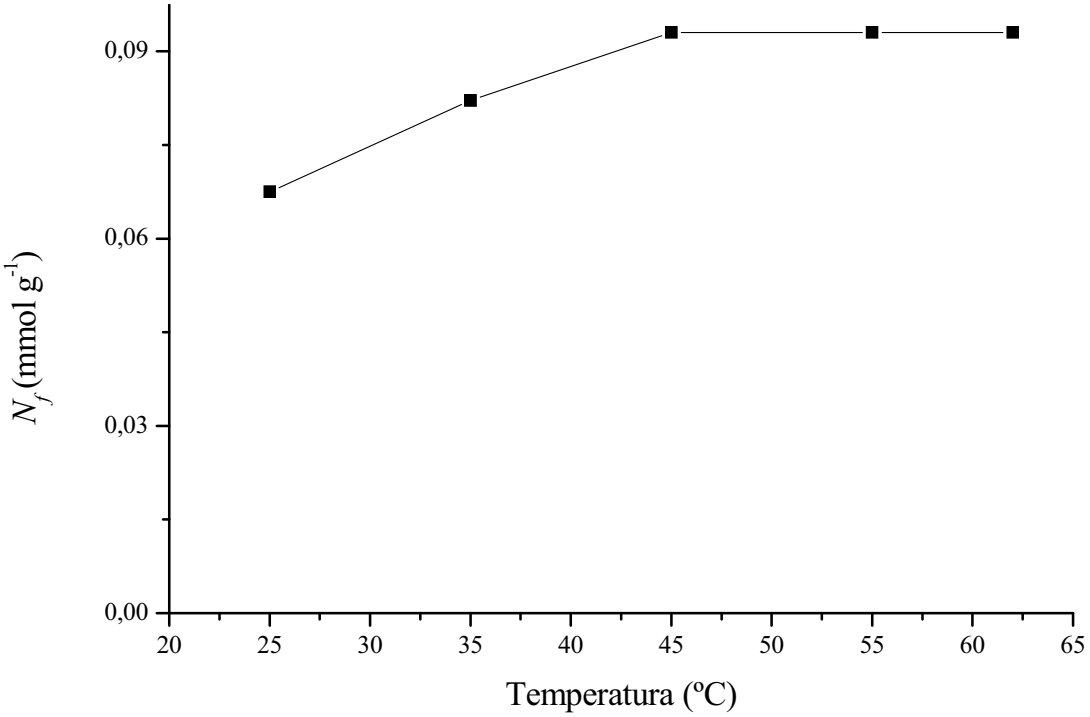
5.6 TERMODINÂMICA DA ADSORÇÃO DE ÍONS METÁLICOS SOBRE A SUPERFÍCIE DOS MATERIAIS ORGANOFUNCIONALIZADOS DE SILSESQUIOXANOS

Nas Figuras 114 a 125 e na Tabela 42 são apresentadas as variações das capacidades de adsorção (N_f) do 2-MCP-SSQ e do ATD-SSQ em função da temperatura, em meio aquoso e meio etanólico, para os íons de metal Cu^{+2}, Co^{+2}, Ni^{+2} com o ânion cloreto ($CuCl_2$, $CoCl_2$ e $NiCl_2$). No apêndice as Figuras 394 a 405 ilustram as respectivas linearizações de cada experimento realizado para a obtenção dos parâmetros térmicos, utilizando a equação de Van't Hoff (item 3.3):

$$\ln Ke = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT}$$

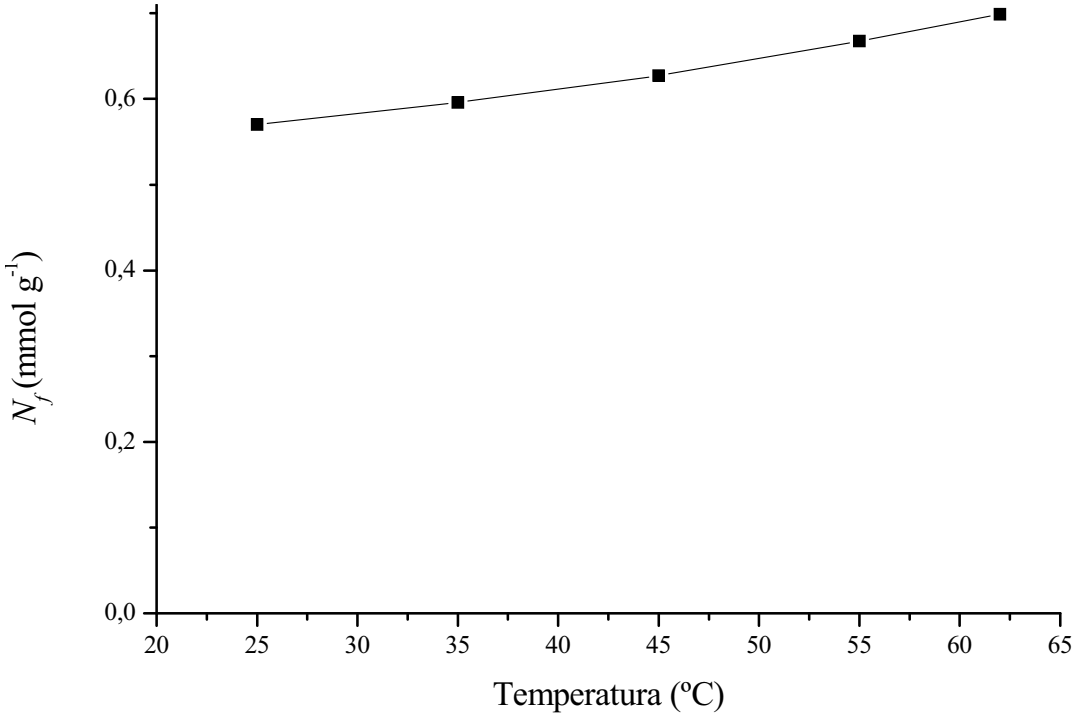
Na Tabela 43, de forma resumida, estão listados todos os parâmetros térmicos obtidos através das linearizações.

Figura 114 – Gráfico da adsorção do $CuCl_2$ sobre o 2-MCP-SSQ em meio aquoso em função da temperatura



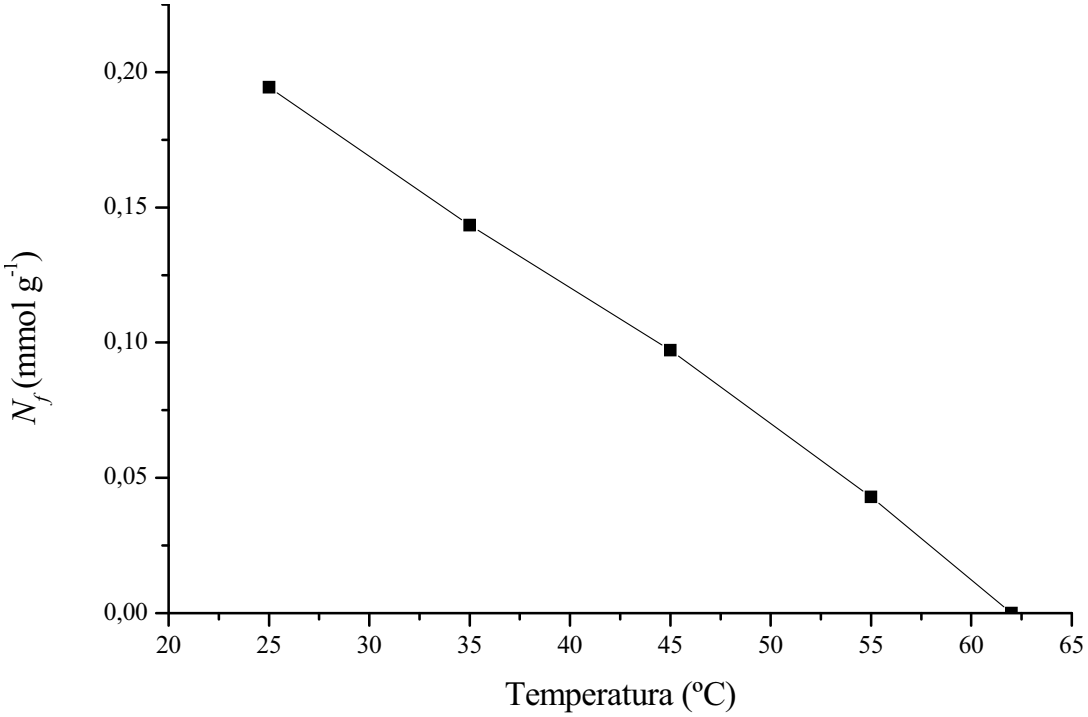
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 115 – Gráfico da adsorção do $CuCl_2$ sobre o 2-MCP-SSQ em meio etanólico em função da temperatura



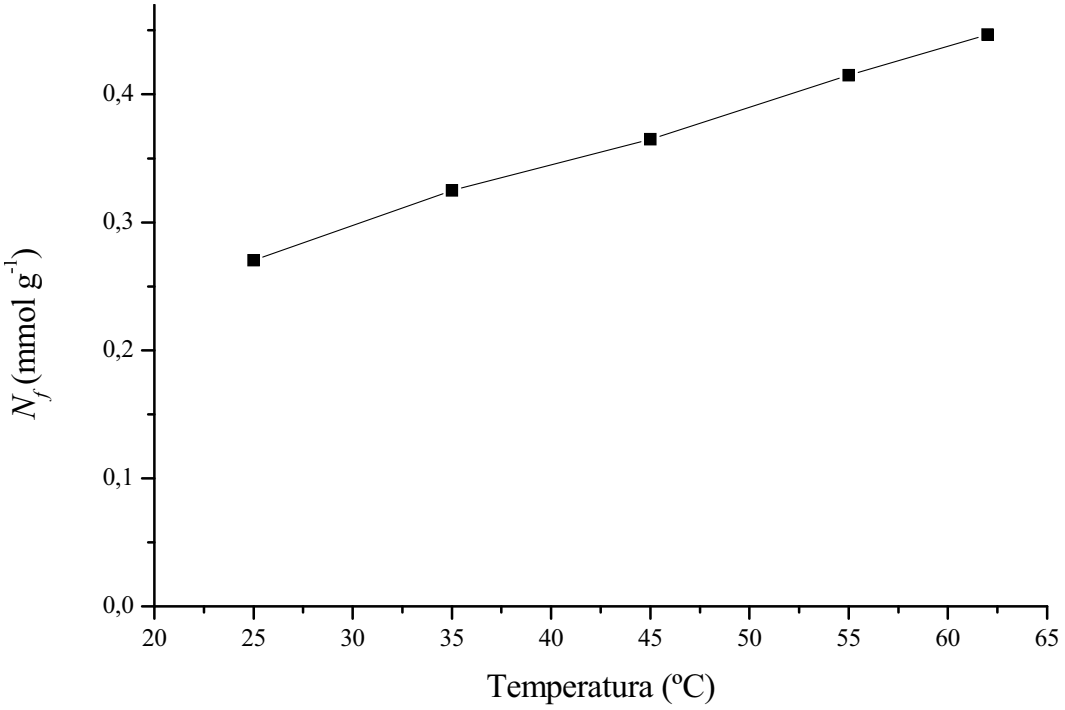
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 116 – Gráfico da adsorção do $CoCl_2$ sobre o 2-MCP-SSQ em meio aquoso em função da temperatura



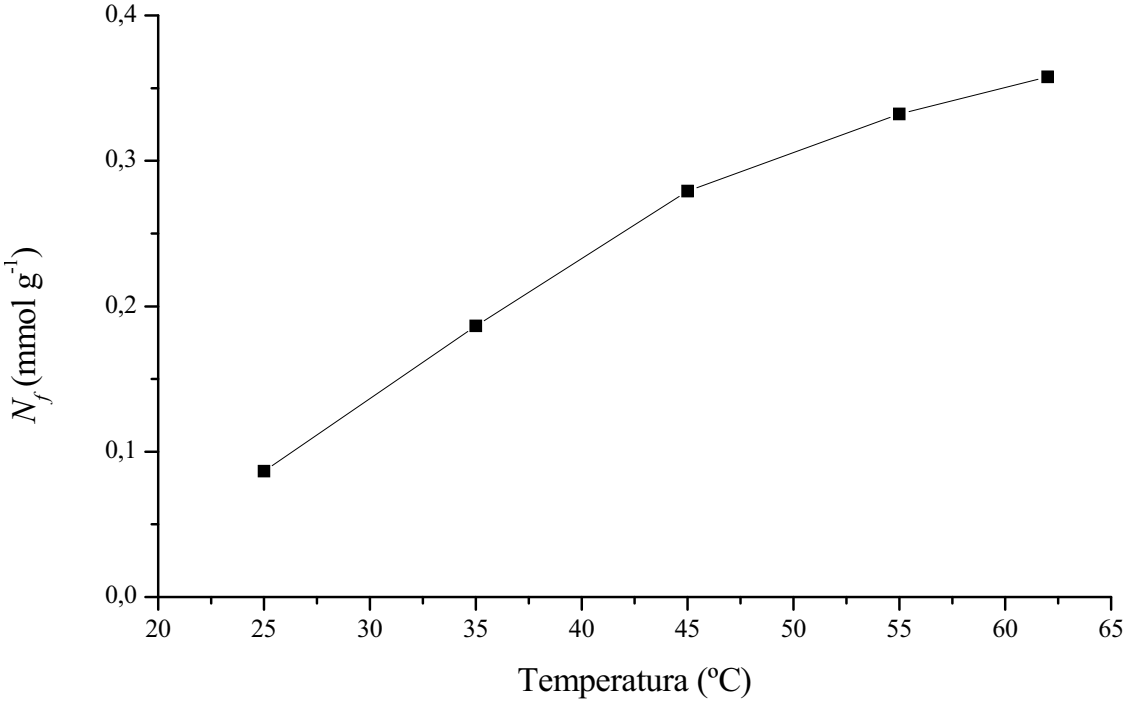
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 117 – Gráfico da adsorção do $CoCl_2$ sobre o 2-MCP-SSQ em meio etanólico em função da temperatura



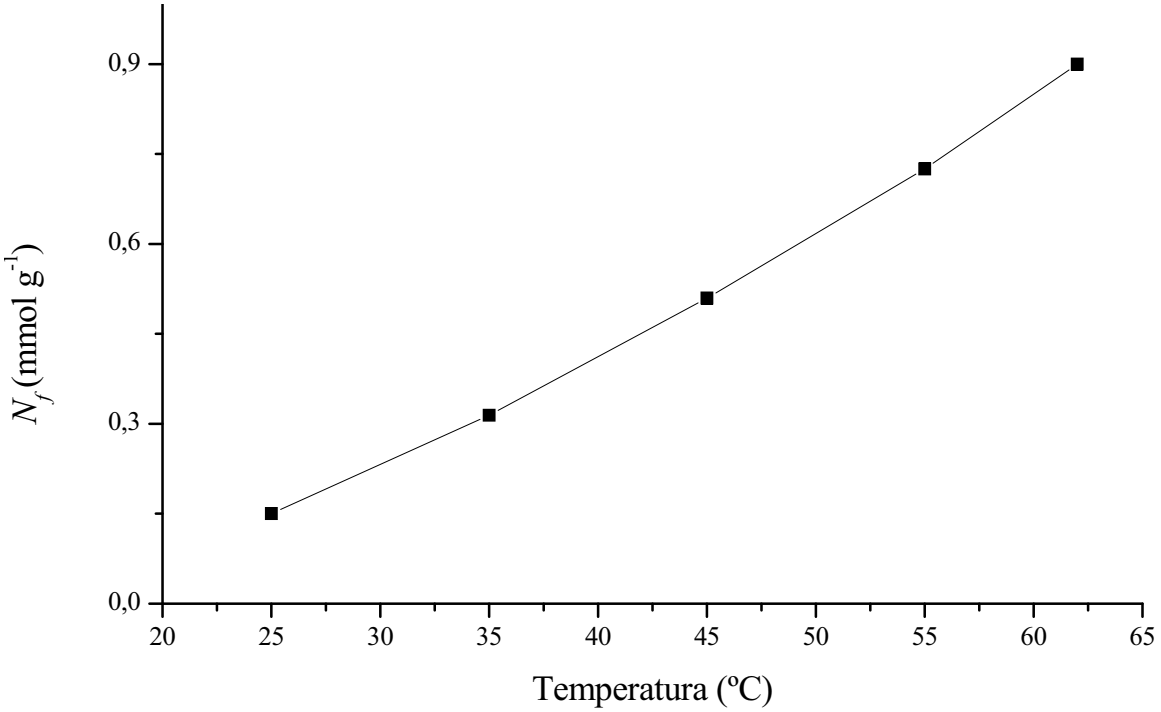
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 118 – Gráfico da adsorção do $NiCl_2$ sobre o 2-MCP-SSQ em meio aquoso em função da temperatura



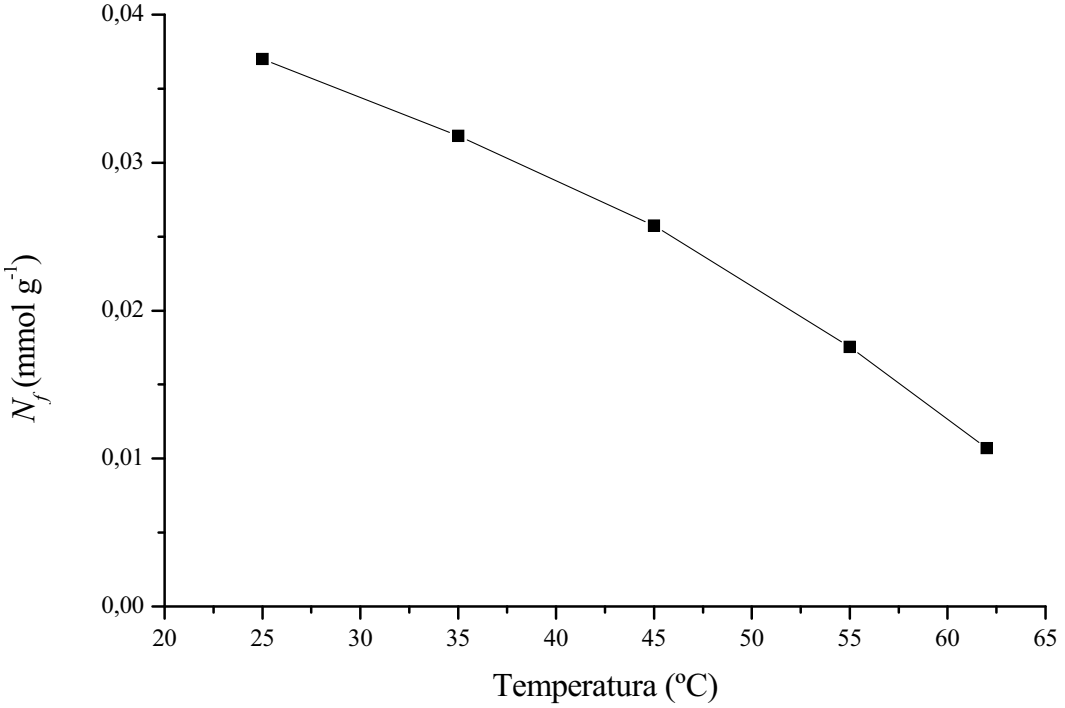
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 119 – Gráfico da adsorção do $NiCl_2$ sobre o 2-MCP-SSQ em meio etanólico em função da temperatura



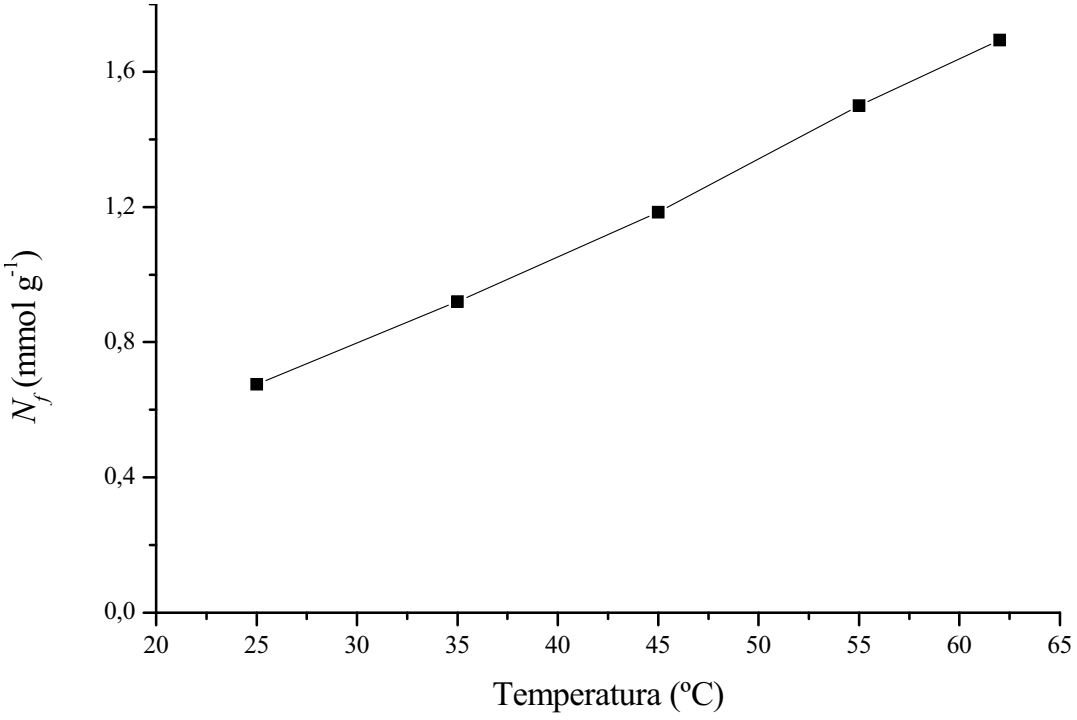
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 120 – Gráfico da adsorção do $CuCl_2$ sobre o ATD-SSQ em meio aquoso em função da temperatura



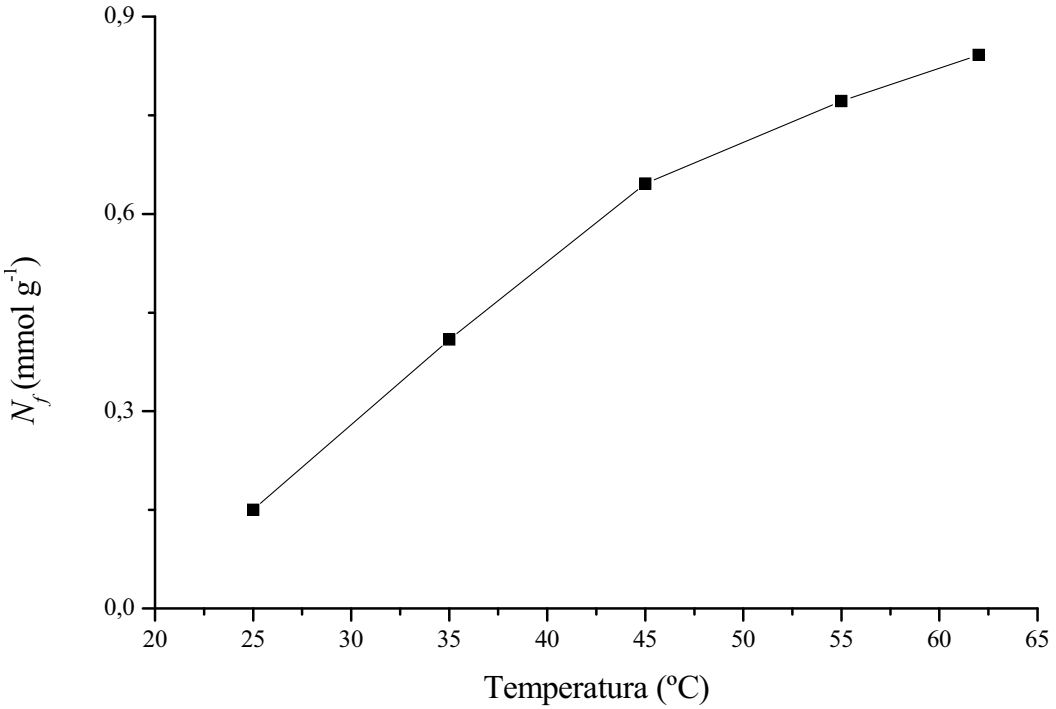
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 121 – Gráfico da adsorção do $CuCl_2$ sobre o ATD-SSQ em meio etanólico em função da temperatura



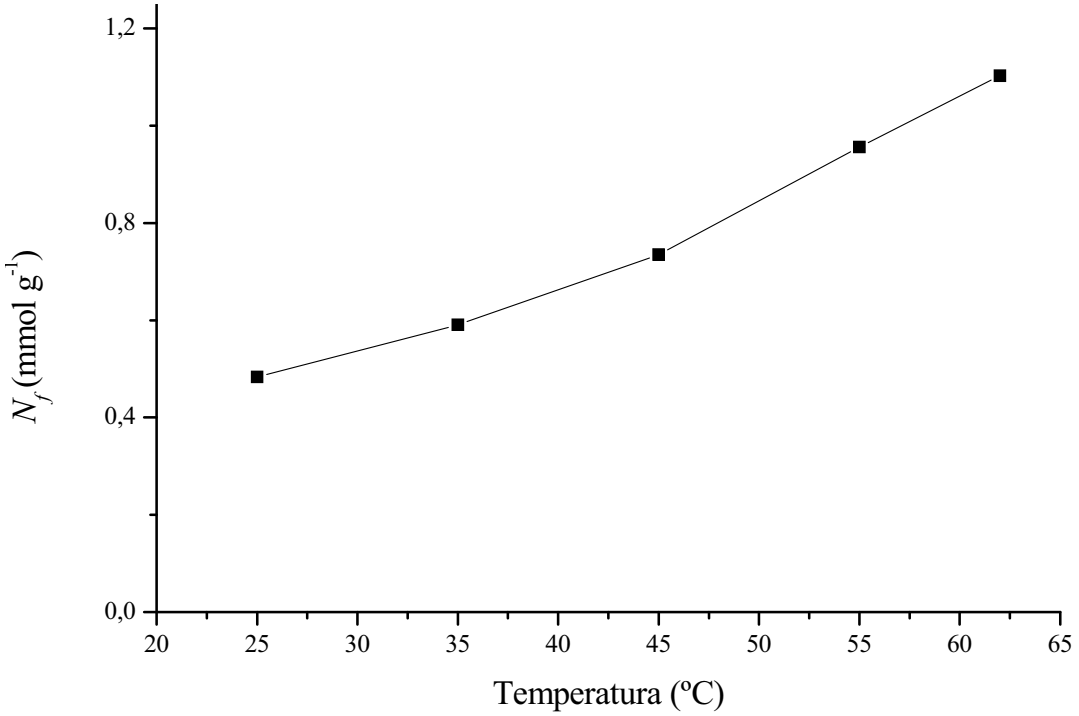
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 122 – Gráfico da adsorção do $CoCl_2$ sobre o ATD-SSQ em meio aquoso em função da temperatura



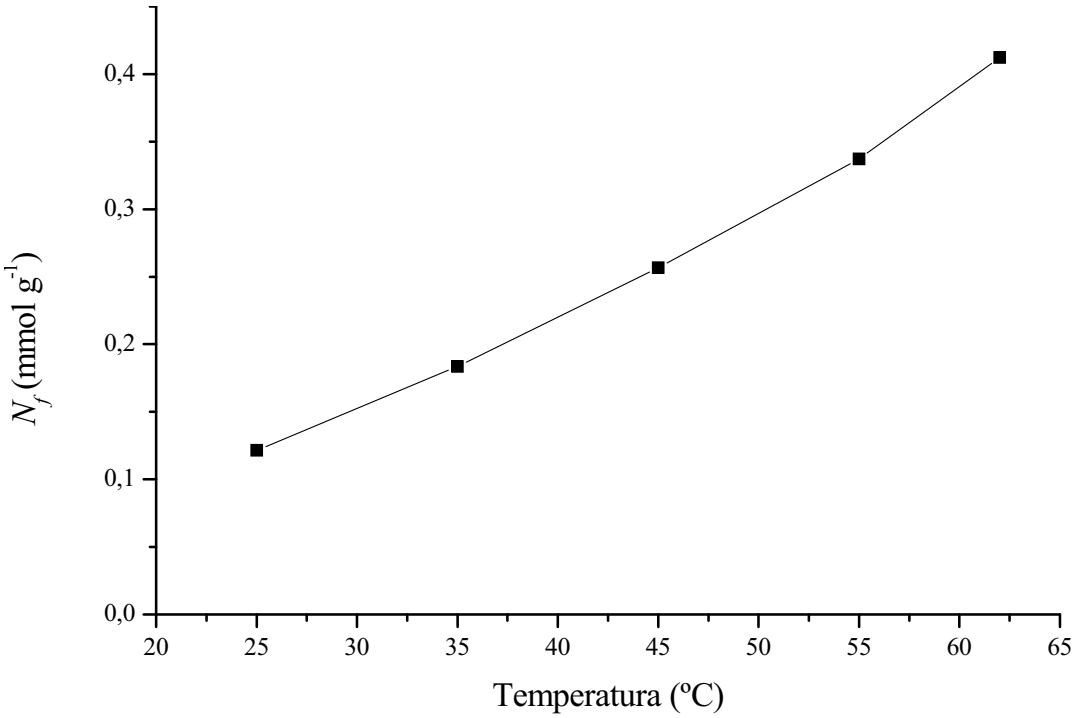
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 123 – Gráfico da adsorção do $CoCl_2$ sobre o ATD-SSQ em meio etanólico em função da temperatura



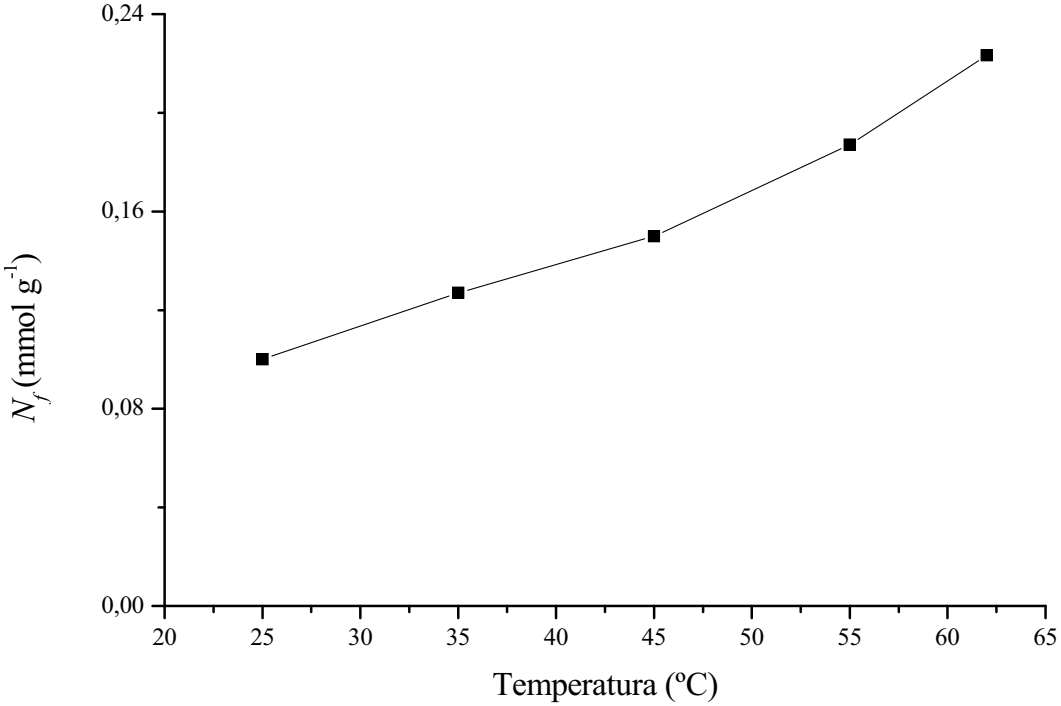
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 124 – Gráfico da adsorção do $NiCl_2$ sobre o ATD-SSQ em meio aquoso em função da temperatura



Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 125 – Gráfico da adsorção do $NiCl_2$ sobre o ATD-SSQ em meio etanólico em função da temperatura



Fonte: Dados da pesquisa do autor

Tabela 42 - Temperatura versus capacidades de adsorção (N_f) e frações da superfície do adsorvente ocupado pelo íon metálico (ϕ)

Complexo Suportado	**Solvente**	**Tempe-ratura (ºC)**	**Adsorvente 2-MCP-SSQ**		**Adsorvente ATD-SSQ**	
			N_f **(mmol g^{-1})**	ϕ **(N_f/N_0)**	N_f **(mmol g^{-1})**	ϕ **(N_f/N_0)**
$CuCl_2$	**Água**	25	0,067	0,015	0,037	0,010
		35	0,082	0,019	0,032	0,009
		45	0,093	0,021	0,026	0,007
		55	0,093	0,021	0,018	0,005
		62	0,093	0,021	0,011	0,003
	Etanol	25	0,570	0,129	0,675	0,187
		35	0,596	0,135	0,920	0,255
		45	0,627	0,142	1,184	0,328
		55	0,667	0,151	1,500	0,416
		62	0,699	0,158	1,694	0,469
$CoCl_2$	**Água**	25	0,194	0,044	0,150	0,042
		35	0,143	0,032	0,409	0,113
		45	0,097	0,022	0,646	0,179
		55	0,043	0,010	0,772	0,214
		62	0,000	0,000	0,842	0,233
	Etanol	25	0,270	0,061	0,484	0,134
		35	0,325	0,074	0,591	0,164
		45	0,365	0,083	0,735	0,204
		55	0,415	0,094	0,956	0,265
		62	0,447	0,101	1,103	0,306
$NiCl_2$	**Água**	25	0,086	0,019	0,122	0,034
		35	0,186	0,042	0,184	0,051
		45	0,279	0,063	0,257	0,071
		55	0,332	0,075	0,337	0,093
		62	0,358	0,081	0,412	0,114
	Etanol	25	0,150	0,034	0,100	0,028
		35	0,314	0,071	0,127	0,035
		45	0,510	0,115	0,150	0,042
		55	0,725	0,164	0,187	0,052
		62	0,900	0,204	0,223	0,062

Fonte: Dados da pesquisa do autor

Tabela 43 - Parâmetros Termodinâmicos

Complexo Suportado	Solvente	Tempe-ratura (ºC)	Adsorvente 2-MCP-SSQ			Adsorvente ATD-SSQ		
			ΔG (kj mol^{-1})	ΔS (j mol^{-1} K^{-1})	ΔH (kj mol^{-1})	ΔG (kj mol^{-1})	ΔS (j mol^{-1} K^{-1})	ΔH (kj mol^{-1})
$CuCl_2$	**Água**	25 35 45 55 62	6,107 6,030 5,952 5,875 5,820	7,746	8,415 (Endot.)	7,646 8,831 10,016 11,201 12,030	-118,483	-27,662 (Exot.)
	Etanol	25 35 45 55 62	4,861 4,820 4,780 4,739 4,711	4,045	6,066 (Endot.)	4,306 3,156 2,006 0,856 0,051	115,024	38,584 (Endot.)
$CoCl_2$	**Água**	25 35 45 55 62	4,309 5,982 7,654 9,327 10,498	-167,269	-45,537 (Exot.)	5,763 2,184 -1,396 -4,975 -7,481	357,943	112,430 (Endot.)
	Etanol	25 35 45 55 62	6,709 6,495 6,281 6,068 5,918	21,357	13,073 (Endot.)	5,303 4,560 3,817 3,075 2,555	74,260	27,432 (Endot.)
$NiCl_2$	**Água**	25 35 45 55 62	9,493 8,710 7,927 7,144 6,596	78,290	32,823 (Endot.)	9,043 8,372 7,701 7,031 6,561	67,079	29,032 (Endot.)
	Etanol	25 35 45 55 62	8,335 7,104 5,873 4,642 3,781	123,080	45,013 (Endot.)	9,642 9,350 9,058 8,766 8,561	29,212	18,347 (Endot.)

Exot.: processo exotérmico; Endot.: processo endotérmico
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Observando as variações das capacidades de adsorção (N_f) em função da temperatura (Tabela 42), é possível concluir que as capacidades de adsorção (N_f) aumentaram com o aumento da temperatura. As únicas excessões foram relativas à adsorção do $CuCl_2$ sobre o ATD-SSQ e a adsorção do $CoCl_2$ sobre o 2-MCP-SSQ, ambas em meio aquoso, que resultaram em reações de adsorção exotérmicas (Tabela 43).

Pelos valores de ΔH listados na Tabela 43 e tomando em consideração que quando $\Delta H < 0$ o processo de adsorção é exotérmico, é possível concluir que dez experimentos de adsorção foram processos endotérmicos. As adsorções do $CuCl_2$ sobre o ATD-SSQ e do $CoCl_2$ sobre o 2-MCP-SSQ, ambos em meio aquoso, resultaram em processos exotérmicos de adsorção.

Os valores de ΔG listados na Tabela 43 indicam que o processo de adsorção é não espontâneo ($\Delta G > 0$) para todos os experimentos, exceto para a adsorção do $CoCl_2$ sobre o ATD-SSQ em água e somente nas temperaturas de 45, 55 e 62ºC.

Conforme Liu (2006), por meio do valor de ΔG é possível determinar se a adsorção é de natureza química ou física. Os resultados de ΔG da Tabela 43 indicam que os processos de adsorção estudados são de natureza física, já que nenhum valor de ΔG em valor absoluto (módulo) foi maior do que 20 kJ mol^{-1}.

6 CONCLUSÕES

Os materiais: octa (2-mercaptopirimidinapropil) silsesquioxano (2-MCP-SSQ) e o octa (2-amino-1,3,4-tiadiazolpropil) silsesquioxano (ATD-SSQ) foram sintetizados com sucesso. As estruturas do 2-MCP-SSQ e do ATD-SSQ foram confirmadas por meio da caracterização pelas técnicas de FTIR, NMR ^{13}C, NMR ^{29}Si, SEM, análise elementar e análise termogravimétrica.

A análise elementar do nitrogênio indicou um grau de funcionalização de 4,4 e 3,6 mmol g^{-1} para o 2-MCP-SSQ e o ATD-SSQ, respectivamente.

As análises termogravimétricas indicaram que os materiais 2-MCP-SSQ e ATD-SSQ são estáveis termicamente até uma temperatura aproximada de 200 e 180 ºC, respectivamente.

A adsorção das espécies químicas CuX_2, CoX_2 e NiX_2 (X= Cl^-, Br^- e ClO_4^-) em soluções aquosas, etanólicas e cetônicas, pelo método de "Batch" (batelada), mostrou que estes materiais adsorventes, baseados em silsesquioxanos quimicamente modificados, têm potencial aplicação como adsorventes de íons metálicos em solução.

O tempo de equilíbrio de adsorção para os dois adsorventes estudados foi de aproximadamente 40 minutos para todos os solventes e íons metálicos estudados.

Foi possível observar que os silsesquioxanos organofuncionalizados com o 2-MCP e ATD apresentaram uma capacidade de adsorção de íons metálicos em torno de oito vezes maior do que a sílica gel organofuncionalizada com as mesmas moléculas.

Foi observado que as capacidades de adsorção obedecem a seguinte ordem: acetona > etanol >> água, o que é devido à menor constante dielétrica do etanol e da acetona. Como estes solventes são menos polares, consequentemente são menos solvatantes do que a água, permitindo assim uma interação maior dos íons metálicos com o ligante imobilizado na superfície.

Nos meios etanólico e cetônico a adsorção obedece a seguinte ordem: $Cu^{2+} > Co^{2+} > Ni^{2+}$ e em meio aquoso: $Ni^{2+} > Co^{2+} > Cu^{2+}$.

A baixa adsorção do $Cu(ClO_4)_2$ em comparação com o $CuBr_2$ e o $CuCl_2$ é conseqüência da pouca habilidade de coordenação do ClO_4^- em relação ao o íon metálico em solução, quando comparada ao Cl^- e Br^-.

Os modelos de Langmuir, pseudo-segunda-ordem e de Boyd & Reichenberg foram os mais apropriados para descrever os dados de adsorção, cinética e difusão, respectivamente.

As capacidades de adsorção (N_f), para a maior parte dos processsos de adsorção, aumentaram com o aumento da temperatura, indicando processos endotérmicos. As exceções

foram os processos de adsorção do $CuCl_2$ sobre o ATD-SSQ e do $CoCl_2$ sobre o 2-MCP-SSQ, ambos em meio aquoso, que resultaram em processos de adsorção exotérmicos.

Os valores de ΔG indicam que o processo de adsorção é não espontâneo ($\Delta G > 0$) para a maioria dos processos de adsorção estudados.

REFERÊNCIAS

ADAMSON, A. W. **Physical chemistry of surfaces.** 3. ed. New York: John Wiley & Sons, 1976. 698 p.

ALBRECHT-GARY, A. M.; CRUMBLISS, A. L. Coordination chemistry of siderophores: thermodynamics and kinetics of iron chelation and release. **Metal Ions in Biological Systems,** Hoboken, v. 35, p. 239-327, 1998.

ALVES, A. N. L.; ROSA, H. V. D. Exposição ocupacional ao cobalto: aspectos toxicológicos. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas = Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences,** São Paulo, v. 39, n. 2, p. 129-139, 2003.

AVERY, S. V.; TOBIN, J. M. Mechanism of adsorption of hard and soft metal ions to Saccharomyces cerevisiae and influence of hard and soft anions. **Applied and Environmental Microbiology,** Washington-DC, v. 59, n. 9, p. 2851-2856, 1993.

AZIZIAN, S. Kinetic models of sorption: a theoretical analysis. **Journal of Colloid and Interface Science,** Maryland Heights, v. 276, n. 1, p. 47-52, 2004.

BACH, L. **Obtenção e decomposição térmica dos quelatos de Co, Mn e Ni com 8-hidroxiquinolina**. 2011. 56 f. Trabalho de conclusão de curso (Bacharel em Química) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, Pato Branco, 2011.

BANEY, R. H.; ITOH, M.; SAKAKIBARA, A.; SUZUKI, T. Silsesquioxanes. **Chemical Review**, Washington-DC, v. 95, n. 5, p. 1409-1430, 1995.

BARRAL, L.; DÍEZ, F. J.; GARCÍA-GARABAL, S.; LÓPEZ, J.; MONTERO, B.; MONTES, R.; RAMÍREZ, C.; RICO, M. Thermodegradation kinetics of a hybrid inorganic–organic epoxy system. **European Polymer Journal,** Kidlington, v. 41, n. 7, p. 1662-1666, 2005.

BARROS, M. A. S. D.; ARROYO, P. A.; SOUSA-AGUILAR, E.; AVILA, P. Métodos de remoção de cromo de águas residuais-métodos de adsorção. In: PROGRAMA IBEROAMERICANO DE CIENCIA Y TECNOLOGIA PARA EL DESARROLLO – CYTED. **Problemas ambientales con soluciones catalíticas**. Madrid, 2001. Cap. 5.

BARRY, A. J.; DAUDT, W. H.; DOMICONE, J. J.; GILKEY, J. W. Crystalline organosilsesquioxanes. **Journal of the American Chemical Society,** Washington-DC, v. 77, n. 16, p. 4248-4252, 1955.

BARRY, A. J.; GILKEY, J. W. **Alkylsilsesquioxanes**. US Patent 2465188. 27 Mar. 1948, 22 Mar. 1949.

BÄRTSCH, M.; BORNHAUSER, P.; CALZAFERRI, G.; IMHOF, R. $H_8Si_8O_{12}$: a model for the vibrational structure of zeolite A. **The Journal of Physical Chemistry,** Washington-DC, v. 98, n. 11, p. 2817-2831, 1994.

BÄRTSCH, M.; CALZAFERRI, G.; MARCOLLI, C., Why is the Si-X stretching frequency of $X_8Si_8O_{12}$ (X = H, CH_3, Cl) much higher than That of $XSi(OSiMe_3)_3$? **Research on Chemical Intermediates,** Dordrecht, v. 21, n. 6, p. 577-586, 1995.

BENITE, A. M. C.; MACHADO, S. P.; BARREIRO, E. J. Uma visão da química bioinorgânica medicinal. **Química Nova,** São Paulo, v. 30, n. 8, p. 2062-2067, 2007.

BHATTACHARYYA, K. G.; SEN GUPTA, S. Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: a review. **Advances in Colloid and Interface Science**, Amsterdam, v. 140, n. 2, p. 114–131, 2008.

BORNHAUSER, P.; CALZAFERRI, G. Normal coordinate analysis of H8Si8O12. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy,** Amsterdam, v. 46, n. 7, 1045-1056, 1990.

BRITTO, P. F. **Adsorção de íons Cu(II) Sobre superfícies de sílicas gel modificadas com 4-Amino-2-Mercaptopiridina e com 2- Mercaptopiridina**. 2005. 83 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2005.

BROWN, T. L.; LEMAY, H. E.; BURSTEN, B. E. **Química:** a ciência central. 9. ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2005. 972 p.

BRUM, M. C. **Remoção de cromo hexavalente de água por adsorção em argilas modificadas por surfatantes catiônicos**. 2010. 128 f. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

BRUNAUER, S.; DEMING, L. S.; DEMING, W. E.; TELLER, E. J. On a theory of the van der waals adsorption of gases. **Journal of the American Chemical Society,** Washington-DC, v. 62, n. 7, p. 1723-1732, 1940.

CAMBUIM, K. B. **Carvão de endocarpo de coco da baía ativado quimicamente com H_3PO_4 e fisicamente com vapor d'água**: produção, caracterização e aplicações. 2009. 137 f. Tese (Doutorado em Química Analítica) – Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2009.

CESTARI, A. R.; AIROLDI, C. Thiol-anchored silica and its oxidized form – some divalent cations chemisorbed in aqueous and non-aqueous solvents. **Journal of the Brazilian Chemical Society,** São Paulo, v. 6, n. 3, p. 291-296. 1995.

CHANGYOU, Y.; CHUNYE, H. Synthesis and characterization of cage-like octa (γ - chloropropyl) silsesquioxane**. Chemical Journal on Internet,** Beijing, v. 2, n. 5, p. 26, 2000.

CHEREMISINOFF, N. P.; CHEREMISINOFF, P. N. **Process and pollution control equipment.** New Jersey: Prentice Hall, 1993. 310 p.

CHEUNG, C. W.; PORTER, J. F.; MCKAY, G. Sorption kinetic analysis for the removal of cadmium ions from effluents using bone char. **Water Research**, London, v. 35, n. 3, p. 605-612, 2001.

COSTA, R. M. **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 dos Materiais) – Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2009.

DANA, J. D. **Manual de mineralogia**. 6. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1978. 2 v.

DANG, V. B. H.; DOAN, H. D.; DANG-VU, T.; LOHI, A. Equilibrium and kinetics of biosorption of Cadmium (II) and Copper (II) ions by wheat straw. **Bioresource Technology,** Amsterdam, v. 100, n. 1, p. 211-219, 2009.

DIAS FILHO N. L. Adsorption at surface-modified silica gels. In: In: SOMASUNDARAN, P. **Encyclopedia of surface and colloid science**. 2. ed. New York: Taylor & Francis, 2006. v. 1, p. 229-241.

DIAS FILHO, N. L. Adsorption and structure of copper (II) complexes on a silica gel surface chemically modified with 2-aminothizole. **Polyhedron,** New York, v. 18, n. 18, p. 2241-2247, 1999.

DIAS FILHO, N. L. Adsorption of copper(II) and cobalt(II) complexes on a silica gel surface chemically modified with 3 - amino - 1,2,4 - triazole. **Colloids and Surfaces A: Physiochemical and Engineering Aspects**, Amsterdam, v. 144, n. 1/3, p. 219-227, 1998.

DIAS FILHO, N. L.; CARMO, D. R. do. Adsorption at silica, alumina and related surfaces. In: SOMASUNDARAN, P. **Encyclopedia of surface and colloid science**. 2. ed. New York: Taylor & Francis, 2006. v. 1, p. 209–228.

DIAS FILHO, N. L.; COSTA, R. M.; MARANGONI, F. Adsorption of transition-metal ions in ethanol solution by a nanomaterial based on modified silsesquioxane. **Colloids and Surfaces: A Physicochemical and Engineering Aspects**, Amsterdam, v. 317, n. 1, p. 625-635, 2008.

DIAS FILHO, N. L.; COSTA, R. M.; MARANGONI, F.; PEREIRA, D. S. Nanoparticles of octakis [3-(3-amino-1,2,4-triazole) propyl] octasilsesquioxane as ligands for Cu(II), Ni(II), Cd(II), Zn(II), and Fe(III) in aqueous solution. **Journal of Colloid and Interface Science,** New York, v. 316, n. 2, p. 250-259, 2007.

DIAS FILHO, N. L.; COSTA, R. M.; OKAJIMA, G. L. Preconcentration and determination of metal ions in commercial ethanol used as fuel for automotive engines. **Separation Science and Technology,** New York, v. 43, n. 3, p. 624-641, 2008.

DIAS FILHO, N. L.; COSTA, R. M.; SCHULTZ, M. S. Structure of copper(II) complexes adsorbed on functionalized polyhedral oligomeric silsesquioxano. **Inorganica Chimica Acta,** Lausanne, v. 361, n. 8, p. 2314-2320, 2008.

DIAS FILHO, N. L.; GUSHIKEM, Y.; POLITO, W. L.; MOREIRA, J. C.; EHIRIM, E. O. Sorption and preconcentration of metal ions in ethanol solution with a silica gel surface chemically modified with benzimidazole. **Talanta**, Amsterdam, v. 42, n. 11, p. 1625-1630, 1995.

DIAS FILHO, N. L.; GUSHIKEM, Y.; RODRIGUES, E.; MOREIRA, J. C.; POLITO, W. L. Structure of copper complexes adsorbed on a silica gel surface chemically modified with benzimidazole. **Journal of the Chemical Society - Dalton Transaction,** Cambridge, n. 9, p. 1493-1497, 1994.

DIAS FILHO, N. L.; MARANGONI, F.; BRITTO, P. F.; COSTA, R. M. Preparação de materiais adsorventes através da modificação de nano-plataformas de Octa-(hidridodimetilsiloxil) silsesquioxanos. **Revista Matéria**, Rio de Janeiro, v. 10, n. 2, p. 338-349, 2005.

DIAS FILHO, N. L.; MARANGONI, F.; COSTA, R. M. Preparation, characterization, and CuX_2 and CoX_2 ($X = Cl^-$, Br^-, ClO^{-4}) adsorption behavior of a polyhedral oligomer silsesquioxane functionalized with an organic base. **Journal of Colloid and Interface Science,** Maryland Heights, v. 313, n. 1, p. 34–40, 2007.

DJERIBI, R.; HAMDAOUI, O. Sorption of copper(II) from aqueous solutions by cedar sawdust and crushed brick. **Desalination**, Amsterdam, v. 225, n. 1-3, p. 95-112, 2008.

DUBININ, M. M.; RADUSHKEVICH, L. V. Equation of the characteristic curve of activated charcoal. **Proceedings of the Academy of Sciences,** Physical Chemistry Section USSR, Moscow, v. 55, p. 331-333, 1947.

FAUST, S. D.; ALY, O. M. **Adsorption processes for water treatment**. Boston: Butterworth, 1987. 294 p.

FREITAS, P. A. M. **Estudos de adsorção de di-2-piridil cetona saliciloilhidrazona (DPKSH) em resinas amberlite xad-2 e xad-7**: extração de íons cobre em fase sólida envolvendo a fase xad-7 modificada com DPKSH. 2007. 172 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade de São Paulo-USP, São Paulo, 2007.

FRYE, C. L.; COLLINS, W. T. Oligomeric silsesquioxanes, $(HSiO_{3/2})_n$. **Journal of the American Chemical Society**, Washington-DC, v. 92, n. 19, p. 5586-5588, 1970.

GILES, H.; MACEWANS, T. H.; NAKHWA, N.; SMITH, D. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. **Journal of Chemical Society**, Cambridge, 3973-3993, Oct. 1960.

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, 2007.

GUSHIKEM, Y.; MOREIRA, J. C. Adsorption of MX_2 (M = Mn, Ni, Cu, Zn, and Cd; X = Cl, Br, and I) and $FeCl_3$ by modified silica surface with imidazolylpropyl group. **Journal of Colloid and Interface Science**, Maryland Heights, v. 107, n. 1, p. 70-74, 1985.

HEIMBERG, J. A.; WAHL, K. J.; SINGER, I. L.; ERDEMIR, A. Superlow friction behavior of diamond-like carbon coatings: time and speed effects. **Applied Physics Letters**, College Park, v. 78, n. 17, p. 2449-2451, 2001.

HELFFERICH, F. **Ion exchange**. New York: McGraw-Hill, 1962. 624 p.

HO, Y. S. Review of second-order models for adsorption systems. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 136, n. 3, p. 103-111, 2006.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Kinetic model for lead (II) sorption on to Peat. **Adsorption Science & Technology**, Essex, v. 16, n. 4, p. 243-255, 1998b.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Sorption of dye from aqueous solution by peat. **Chemical Engineering Journal,** Amsterdam, v. 70, n. 2, p. 115-124, 1998a.

HO, Y. S.; MCKAY, G. The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat. **Water Research**, London, v. 34, n. 3, p. 735-742, 2000.

HORSTMANN B. J.; CHASE H. A. Modeling the affinity adsorption of immunoglobulin G to protein A immobilized to agarose matrices. **Chemical Engineering Research and Design**, London, v. 67, n. 03, p. 243-254, 1989.

HU, X. J.; WANG, J. S.; LIU, Y. G.; LI, X.; ZENG, G. M.; BAO, Z. L.; ZENG, X. X.; CHEN, A. W.; LONG, F. Adsorption of chromium (VI) by ethylenediamine-modified cross-linked magnetic chitosan resin: isotherms, kinetics and thermodynamics. **Journal of Hazardous Materials,** Amsterdam, v. 185, n. 1, p. 306-314, 2011.

IGWE, J. C.; ONYEGBADO, C. O.; ABIA, A. A. Studies on the kinetics and intraparticle diffusivities of BOD, colour and TSS reduction from palm oil mill effluent (POME) using boiler fly ash. **African Journal of Environmental Science and Technology,** Lagos, v. 4, n. 6, p. 392-400, 2010.

JESUS, H. C.; COSTA, E. A.; MENDONÇA, A. S. F.; ZANDONADE, E. Distribuição de metais pesados em sedimentos do sistema estuarino da Ilha de Vitória-ES**. Química Nova**, São Paulo, v. 27, n. 3, p. 378, 2004.

JONES, C. J. **d- and f- block chemistry.** London: Royal Society of Chemistry, 2002. 175 p. (Basic concepts in chemistry, v. 6).

KARNITZ, O. J.; GURGEL, L. V. A.; MELO, J. C. P.; BOTARO, V. R.; MELO, T. M. S.; GIL, R. P. F.; GIL, L. F. Adsorption of heavy metal ion from aqueous single metal solution by chemically modified sugarcane bagasse. **Bioresource Technology**, Amsterdam, v. 98, n. 6, p. 1291-1297, 2007.

KLUG, M.; SANCHES, M. N. M.; LARANJEIRA, M. C. M.; FÁVERE, V. T.; RODRIGUES, C. A. Análise das isotermas de adsorção de Cu(II), Cd(II), Ni(II) e Zn(II) pela N - (3,4 - Dihidroxibenzil) quitosana empregando o método da regressão não linear. **Química Nova**, São Paulo, v. 21, n. 4, p. 410-413, 1997.

LAGERGREN, S. About the theory of so-called adsorption of soluble substances**.. Kungliga Svenska Vetenskapsa-kademiens, Handlingar**, Stockholm, v. 24, n. 4, 39 p. 1898.

LAZARIDIS, N. K.; ASOUHIDOU, D. D. Kinetics of sorptive removal of chromium(VI) from aqueous solutions by calcined Mg-Al-CO_3 hydrotalcite. **Water Research**, London, v. 37, n. 12, p. 2875-2882, 2003.

LEE, J. D. **Química inorgânica não tão concisa**. 7. ed. São Paulo: Edgard Blücher, 2008. 527 p.

LESSI, P. **Propriedades da sílica gel modificada com o grupo 2,5-di mercapto-1,3,4-Tiadiazol (Bismutoli) e sua aplicação na extração e separação de cátions metálicos em meio não aquoso**. 1995. 59 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 1995.

LESSI, P.; DIAS FILHO N. L.; MOREIRA, J. C.; CAMPOS, J. T. S. Sorption and preconcentration of metal ions on silica gel modified with 2, 5 dimercapto-1, 3, 4-thiadiazole. **Analytica Chimica Acta,** Amsterdam, v. 327, n. 2, p. 183-190, 1996.

LI, G.; WANG, L.; NI, H.; PITTMAN, C. U. J. Polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) polymers and copolymers: a review. **Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials**, New York, v. 11, n. 3, p. 123-154, 2001.

LICKISS, P. D.; RATABOUL, F. Fully condensed Polyhedral OligoSilsesquioxanes (POSS) : from synthesis to application. In: HILL, A.; FINK, M. J. (Eds.). **Advances in organometallic chemistry.** Amsterdam: Elsevier, 2008. Cap. 1. (Advances in organometallic chemistry, v. 57).

LIU, Y. Some consideration on the Langmuir isotherm equation. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, Amsterdam, v. 274, n. 1-3, p. 34-36, 2006.

MACEDO, O. **Dicionário de física**. Rio de Janeiro: Nova Fronteira, 1976. p. 74-75.

MAGALHÃES, L. F. **Niquel**: uma riqueza de Goiás. Goiânia: IMB/SEPLAN, 2011. Disponível em: <http://www.seplan.go.gov.br/sepin/pub/conj/conj5/03.htm>. Acesso em: 29 abr. 2011.

MARANGONI, F. **Síntese de um novo oligômero poliédrico de silsesquioxano funcionalizado com 3-amino-1,2,4-triazolpropil e sua aplicação para sorção de íons metálicos em solução**. 2005. 100 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2005.

MARMIER, N. Metal ion adsorption on silica, alumina, and related surfaces. In: SOMASUNDARAN, P.; HUBBARD, A. **Encyclopedia of surface and colloid science.** Paris: Taylor & Francis, 2002. p. 3265-3282.

MASEL, R. I. **Principles of adsorption and reaction on solid surfaces**. New York: John Wiley & Sons, 1996. 804 p.

MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOT, P. **Units operations of chemical engineering.** 5. ed. New York: McGraw Hill, 1993. p. 810-821.

MEDEIROS, M. A. **Quip Tabela 4.01**. Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais, nov. 2004. Disponível em: <http://www.baixaki.com.br/site/dwnld5105.htm>. Acesso em: 23 maio 2011.

MEENA, A. K.; MISHRA, G. K.; RAI, P. K.; RAJAGOPAL, C.; NAGAR, P. N. Removal of heavy metal ions from aqueous solutions using carbon aerogel as an adsorbent. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 122, n. 1-2, p. 161-170, 2005.

MONIER, M.; AYAD, D. M.; WEI, Y.; SARHAN, A. A. Adsorption of Cu(II), Co(II), and Ni(II) ions by modified magnetic chitosan chelating resin. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, n. 177, n. 1-3, p. 962-970, 2010.

MOREIRA, J. C.; PAVAN, L. C.; GUSHIKEM, Y. Adsorption of Cu(II), Zn(II), Hg(II) and Pb(II) from aqueous solutions on a 2-mercaptobenzimidazole-modified silica gel. **Mikrochimica Acta**, Viena, v. 102, n. 1-3, p. 107-115, 1990.

NASCIMENTO, C. J.; BLOCH JR., C. Ressonância magnética nuclear: Gradus Primus. **Biotecnologia Ciência & Desenvolvimento,** Brasília-DF, n. 21, p. 53, 2001.

NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY – AIST. **Spectral Database for Organic Compounds SDBS**. Tokyo, 2013. Disponível em: <http://sdbs.riodb.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi>. Acesso em: 26 jan. 2013.

NI, Y.; ZHENG, S.; NIE, K. Morphology and termal properties of inorganic-organic hybrids involving epoxy resin and polyhedral oligomeric silsesquioxanos. **Polymer**, London, v. 45, n. 16, p. 5557-5568, 2004.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S. **Introduction to spectroscopy.** 3. ed. New York: Thomson Learning, 2001. 579 p.

PEARSON, R. G. Physical and inorganic chemistry: hard and soft acids and bases. **Journal of the American Chemical Society,** Washington-DC, v. 85, n. 22, p. 3533-3539, 1963.

PÉREZ-QUINTANILLA, D.; HIERRO, I.; FAJARDO, M.; SIERRA, I. Adsorption of cadmium(II) from aqueous media onto a mesoporous silica chemically modified with 2-mercaptopyrimidine. **Journal of Materials Chemistry**, Cambridge, v. 16, n. 18, p. 1757-1764, 2006.

PÉREZ-QUINTANILLA, D.; SÁNCHEZ, A.; HIERRO, I.; FAJARDO, M.; SIERRA, I. Preparation, characterization, and Zn^{2+} adsorption behavior of chemically modified MCM-41 with 5-mercapto-1-methyltetrazole. **Journal of Colloid and Interface Science**, Maryland Heights, v. 313, n. 2, p. 551-562, 2007.

PROVATAS, A.; LUFT, M.; MU, J. C.; WHITE, A. H.; MATISONS, J. G.; SKELTON, B. W. Silsesquioxanes: Part I: a key intermediate in the building of molecular composite materials. **Journal of Organometallic Chemistry**, Lausanne, v. 565, n. 1-2, p. 159-164, 1998.

QIU, H.; LV, L.; PAN, B.; ZHANG, Q.; ZHANG, W.; ZHANG, Q. Critical review in adsorption kinetic models. **Journal of Zhejiang University, Science A**, Hangzhou, v. 10, n. 5, p. 716-724, 2009.

QU, R.; SUN, C.; MA, F.; CUI, Z.; ZHANG, Y.; SUN, X.; JI, C.; WANG, C.; YIN, P. Adsorption kinetics and equilibrium of copper from ethanol fuel on silica-gel functionalized with amino-terminated dendrimer-like polyamidoamine polymers. **Fuel**, Oxford, v. 92, n. 1, p. 204-210, 2012.

ROCHA, O. R. S. da; NASCIMENTO, G. E. do; CAMPOS, N. F.; SILVA, V. L. da; DUARTE, M. M. M. B. Avaliação do processo adsortivo utilizando mesocarpo de coco verde para remoção do corante cinza reativo BF-2R. **Química Nova**, São Paulo, v. 35, n. 7, p. 1369-1374, 2012.

ROCHA, W. X. **Tabela de valores de absorção no infravermelho para compostos orgânicos**. [S.l.]: Química 2000, 1999. Disponível em: <http://reocities.com/Vienna/choir/9201/tabela_de_absorcao_no_infravermelho.htm>. Acesso em 03 ago. 2011.

ROUT, K.; MOHAPATRA, M.; ANAND, S. 2-Line ferrihydrite: synthesis, characterization and its adsorption behaviour for removal of Pb (II), Cd (II), Cu (II) and Zn (II) from aqueous solutions. **Dalton Transactions**, Cambridge, v. 41, n. 11, p. 3302-3312, 2012.

RUDZINSKI, W.; PANCZYK, T. Kinetics of isothermal adsorption on energetically heterogeneous solid surfaces: a new theoretical description based on the statistical rate theory of interfacial transport. **Journal of Physical Chemistry B**, Washington-DC, v. 104, n. 39, p. 9149-9162, 2000.

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

SAĞ, Y.; AKTAY, Y. Kinetic studies on sorption of Cr(VI) and Cu(II) ions by chitin, chitosan and Rhizopus arrhizus. **Biochemical Engineering Journal**, Amsterdam, v. 12, n. 2, p. 143-153, 2002.

SANTILLI, C. V.; DIAS FILHO, N. L.; PULCINELLI, S. H.; MOREIRA, J. C.; GUSHIKEM, Y. N_2 adsorption isotherms study of the texture changes in silica gel modified by organofunctional. **Journal of Materials Science Letters,** New York, v. 15, n. 16, p. 1450-1453, 1996.

SARGENTELLI, V.; MAURO, A. E.; MASSABNI, A. C. Aspéctos do metabolismo do cobre no homem. **Química Nova**, São Paulo, v. 19, n. 3, p. 290-293, 1996.

SCHNEIDER, E. L. **Adsorção de compostos fenólicos sobre carvão ativado**. 2008. 79 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2008.

SCOTT, D. W. Thermal rearrangement of branched-chain methylpolysiloxanes. **Journal of the American Chemical Society**, Washington-DC, v. 68, n. 3, p. 356-358, 1946.

SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W. **Química inorgânica**. 3. ed. Porto Alegre: Bookman, 2003. 816 p.

SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRILL, T. C. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos.** 5. ed. Rio de Janeiro: Guanabara, 1991. 387 p.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Spectrometric identification of organic compounds**. 7. ed. New York: John Wiley & Sons, 2005. 502 p.

SIMONOVA, L. N.; KUDRYAVTSEV, G. V.; BRUSKINA, I. M.; ISPRAVNIKOVA, V.V. Sorption preconcentration of mercury (II) on silica gel chemically modified by 2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazole. **Journal of Analytical Chemistry**, Moscow, v. 42, n. 6, p. 1047-1050, 1987.

SOARES, L. A. **Propriedades analíticas e eletroanalíticas de um silsesquioxano nanoestruturado organofuncionalizado.** 2011. 130 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) - Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2011.

SOUSA, F. W.; NASCIMENTO, R. F.; MOREIRA, S. A.; OLIVEIRA, A. G.; CAVALCANTE, R. M.; ROSA, M. F. Uso da casca de coco verde como adsorbente na remoção de metais tóxicos. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 5, p. 1153-1157, 2007.

SPOSITO, G. Derivation of the freundlich equation for ion-exchange reactions in soils. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 44, n. 3, p. 652-654, 1980.

STARKEY, B. J. Aluminium in renal disease: current knowledge and future developments. **Annals of Clinical Biochemistry**, London, v. 24, part. 4, p. 337-344, 1998.

STOHS, S. J.; BAGCHI, D. Oxidative mechanisms in the toxicity of metal ions. **Free Radical Biology & Medicine,** Philadelphia, v. 18, n. 2, p. 321-336, 1995.

STUMM, W. **Chemistry of the solid-water interface**. New York: John Wiley & Sons, 1992. 428 p.

SUTHERLAND, C.; VENKOBACHAR, C. A diffusion-chemisorption kinetic model for simulating biosorption using forest macro-fungus, *fomes fasciatus.* **International Research Journal of Plant Science**, Sapele, v. 1, n. 4, p. 107-117, 2010.

SWAYAMPAKULA, K.; BODDU, V. M.; NADAVALA, S. K.; ABBURI, K. Competitive adsorption of Cu (II), Co (II) and Ni (II) from their binary and tertiary aqueous solutions using chitosan-coated perlite beads as biosorbent. **Journal of Hazardous Materials,** Amsterdam, v. 170, n. 2-3, p. 680-689, 2009.

TEIXEIRA, V. G.; COUTINHO, F. M. B.; GOMES, A. S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. **Química Nova,** São Paulo, v. 24, n. 6, p. 808-818, 2001.

TIAN, Y.; YIN, P.; QU, R.; WANG, C.; ZHENG, H.; YU, Z. Removal of transition metal ions from aqueous solutions by adsorption using a novel hybrid material silica gel chemically modifed by triethylenetetraminomethylenephosphonic acid. **Chemical Engineering Journal,** Amsterdam, v. 162, n. 2, p. 573-579, 2010.

TUNDO, P.; VENTURELLO, P. Catalysis mechanism of phosphonium salts supported on silica gel in organic-aqueous two-phase systems. **Journal of the American Chemical Society,** Washington-DC, v. 103, n. 4, p. 856-861, 1981.

VIEIRA, E. G.; SOARES, I. V.; DIAS FILHO, N. L.; DA SILVA, N. C.; PERUJO, S. D.; BASTOS, A. C.; GARCIA, E. F.; FERREIRA, T. T.; FRACETO, L. F.; ROSA, A. H. Study on soluble heavy metals with preconcentration by using a new modified oligosilsesquioxane sorbent. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 237-238, p. 215-222, 2012.

VIJAYARGHAVAN, K.; JEGAN, J.; PALANIVELU, K.; VELAN, M.. Batch and column removal of Cu from aqueous solution using a brown marine alga Turbinaria ornate. **Chemical Engineering Journal**, Amsterdam, v. 106, n. 2, p. 177-184, 2005.

VILAR, R. B. C.; JESUS, A.; BENVENUTTI, E. V.; SILVA, M. M. Sílica quimicamente modificada com os grupos *P*-Anisidina, *P*-Fenitidina e *P*-Fenilenodiamina usada como adsorvente para Pb^{2+}, Cu^{2+}, Cd^{2+} E Ni^{2+} em soluções aquosa e etanólica. **Química Nova,** São Paulo, v. 31, n. 2, p. 285-289, 2008.

VOGEL, A. I. **Análise inorgânica quantitativa**. 4. ed. Rio de Janeiro: Guanabara, 1981. 690 p.

WANG, X.; ZHANG, L.; MA, C.; SONG, R.; HOU, H.; LI, D. Enrichment and separation of silver from waste solutions by metal ion imprinted membrane. **Hydrometallurgy**, Amsterdam, v. 100, n. 1-2, p. 82-86, 2009.

WEBER, W. J.; MORRIS, C. J. Advances in water pollution research: removal of biologically resistant pollutants from waste water by adsorption. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON WATER POLLUTION SYMPOSIUM, 1962, London. **Proceedings…** Oxford: Pergamon Press, 1962. v. 2, p. 231-266.

XIE, K.; ZHANG, Y.; CHEN, S. Synthesis and characterization of reactive polyhedral oligomeric silsesquioxanos (R-POSS) containing multi-N-methylol groups. **Journal of Organometallic Chemistry,** Lausanne, v. 695, n. 5., p. 687-691, 2010.

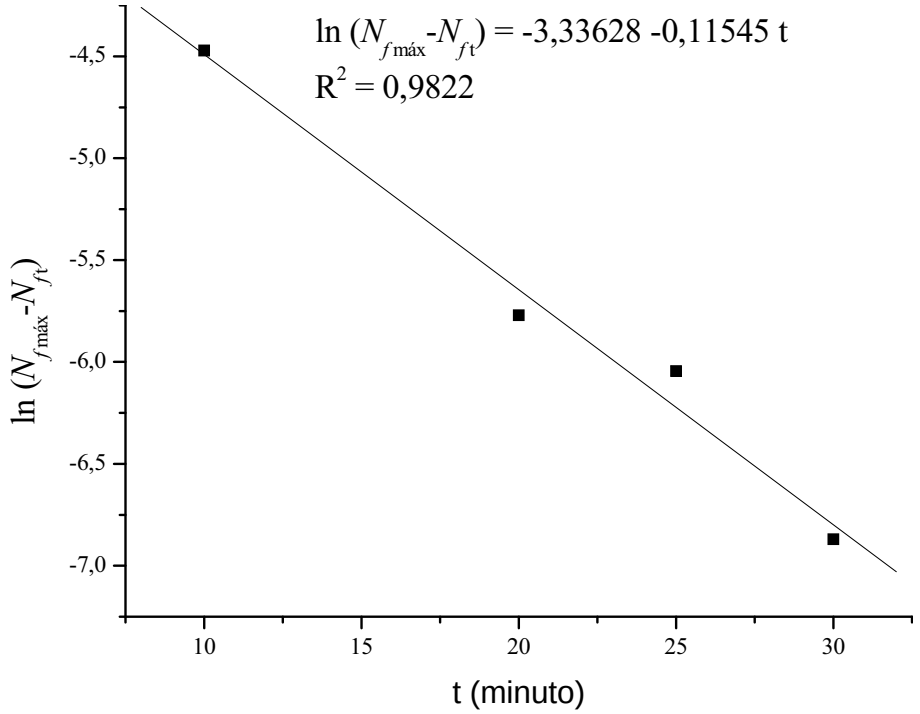
YAVUZ, Ö.; ALTUNKAYNAK, Y.; GÜZEL, F. Removal of copper, nickel, cobalt and manganese from aqueous solution by kaolinite. **Water Research,** London, v. 37, n. 4, p. 948-952, 2003.

ZHANG, X.; SUN, J.; FANG, S.; HAN, X.; LI, Y.; ZHANG, C. Thermal, crystalline, and mechanical properties of Octa (3-chloropropylsilsesquioxane) / Poly (L-lactic acid) hybrid films. **Journal of Applied Polymer Science**, Hoboken, v. 122, n. 1, p. 296-303, 2011.

ZELDOWITSCH, J. Über den mechanismus der katalytischen oxydation von CO an MnO_2. **Acta Physicochemical URSS**, Moscow, v. 1, p. 364-449, 1934.

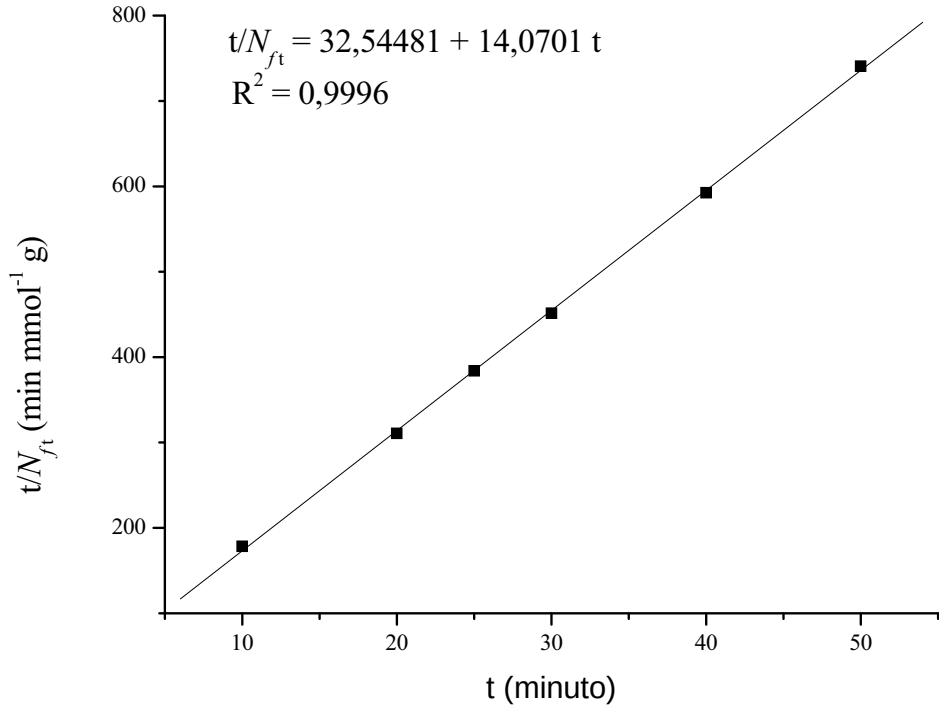
APÊNDICE A – GRÁFICOS DAS LINEARIZAÇÕES DOS MODELOS DE CINÉTICA, DIFUSÃO, ISOTERMAS E TERMODINÂMICA DE ADSORÇÃO

Figura 126 – Gráfico da cinética de adsorção do $CuCl_2$ sobre o 2-MCP-SSQ em meio aquoso, linearizada conforme o modelo de pseudo-primeira ordem



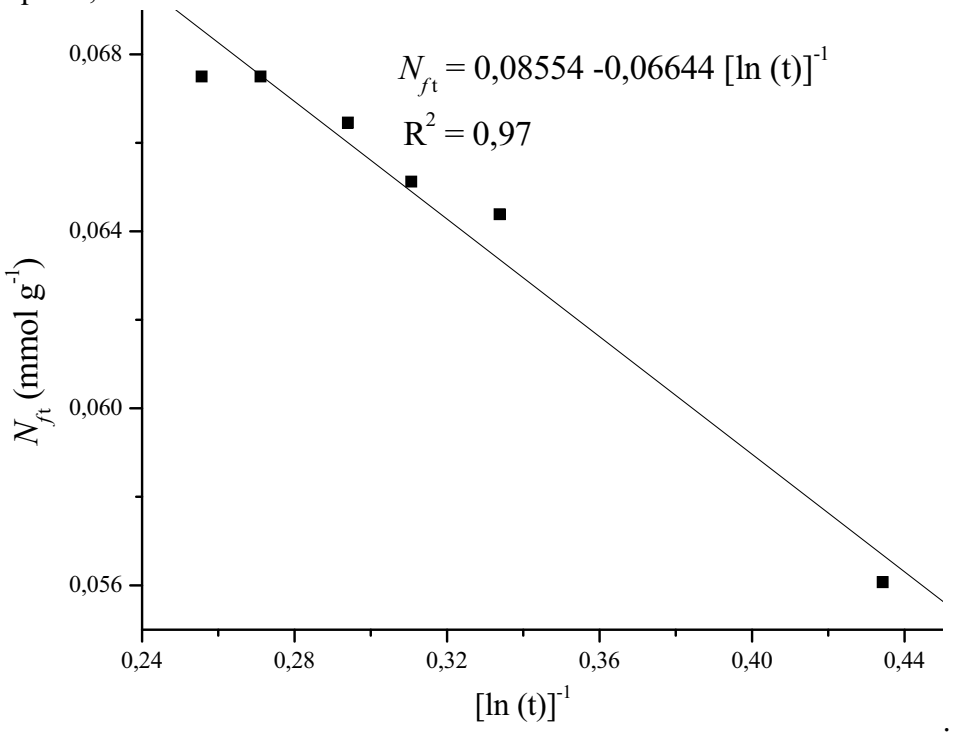
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 127 – Gráfico da cinética de adsorção do $CuCl_2$ sobre o 2-MCP-SSQ em meio aquoso, linearizada conforme o modelo de pseudo-segunda ordem



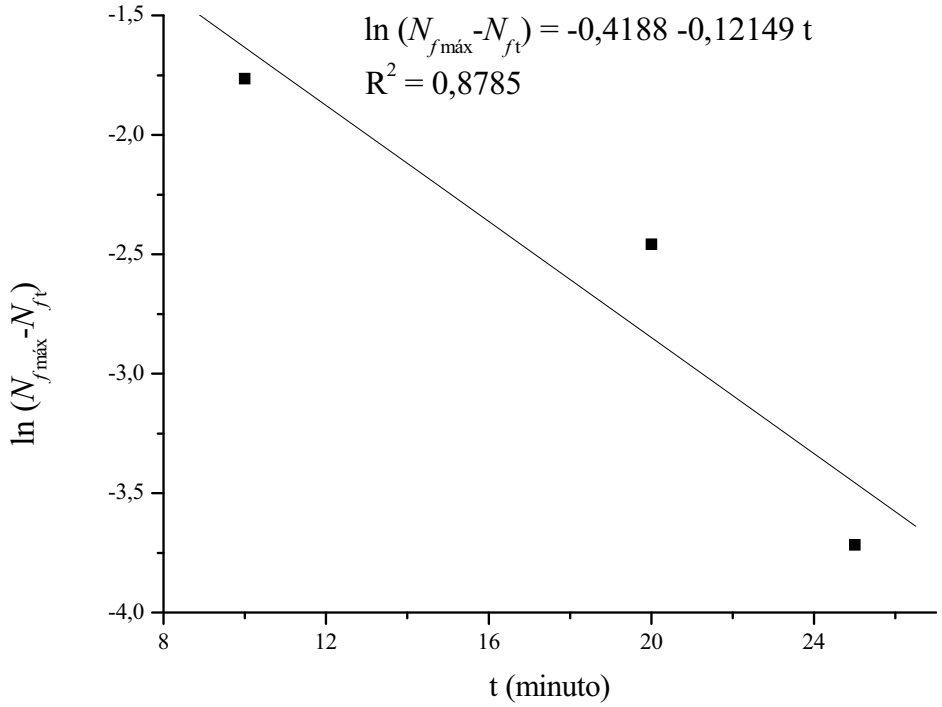
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 128 – Gráfico da cinética de adsorção do $CuCl_2$ sobre o 2-MCP-SSQ em meio aquoso, linearizada conforme o modelo de Elovich



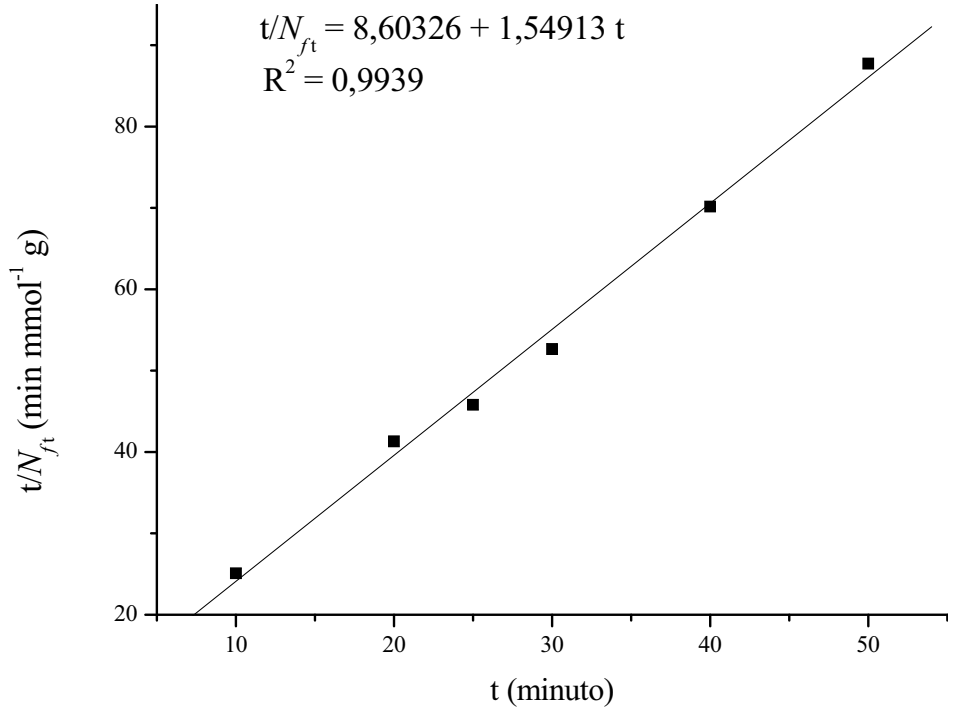
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 129 – Gráfico da cinética de adsorção do $CuCl_2$ sobre o 2-MCP-SSQ em meio etanólico, linearizada conforme o modelo de pseudo-primeira ordem



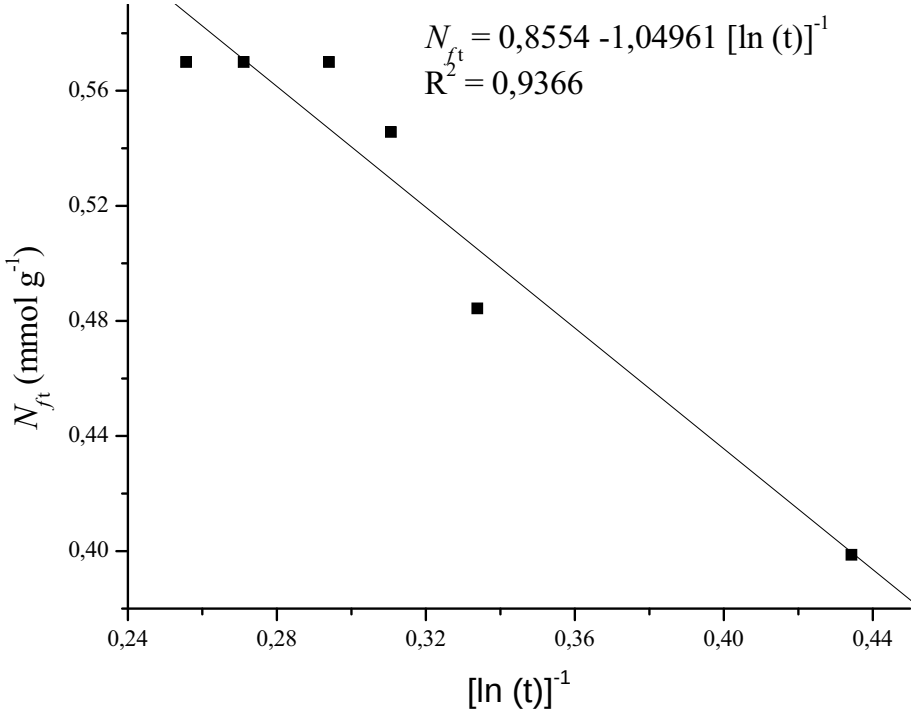
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 130 – Gráfico da cinética de adsorção do $CuCl_2$ sobre o 2-MCP-SSQ em meio etanólico, linearizada conforme o modelo de pseudo-segunda ordem



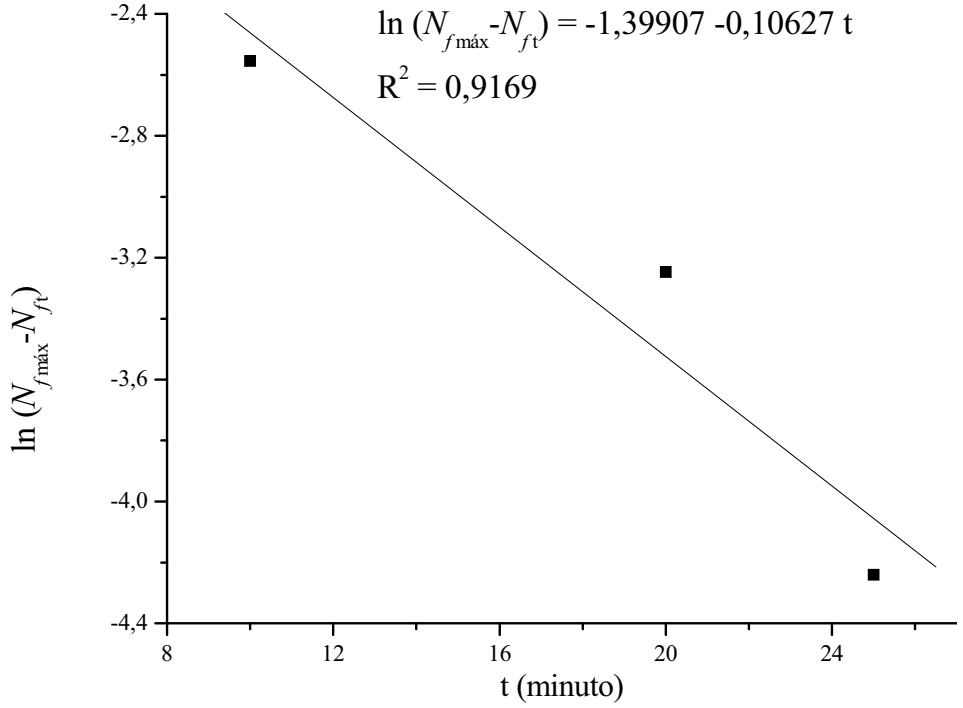
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 131 – Gráfico da cinética de adsorção do $CuCl_2$ sobre o 2-MCP-SSQ em meio etanólico, linearizada conforme o modelo de Elovich



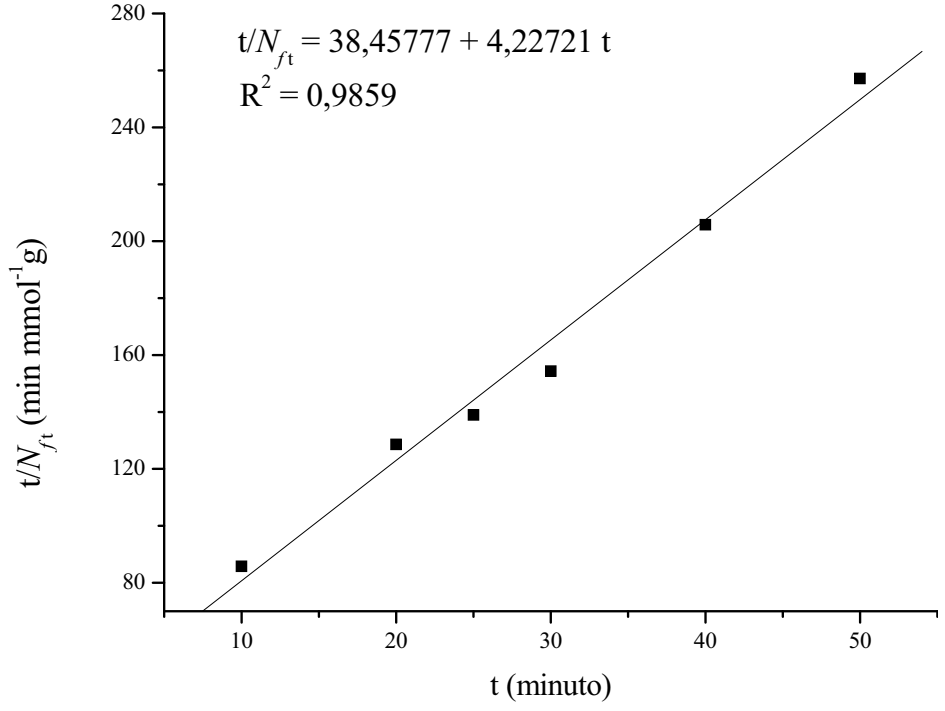
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 132 – Gráfico da cinética de adsorção do $CoCl_2$ sobre o 2-MCP-SSQ em meio aquoso, linearizada conforme o modelo de pseudo-primeira ordem



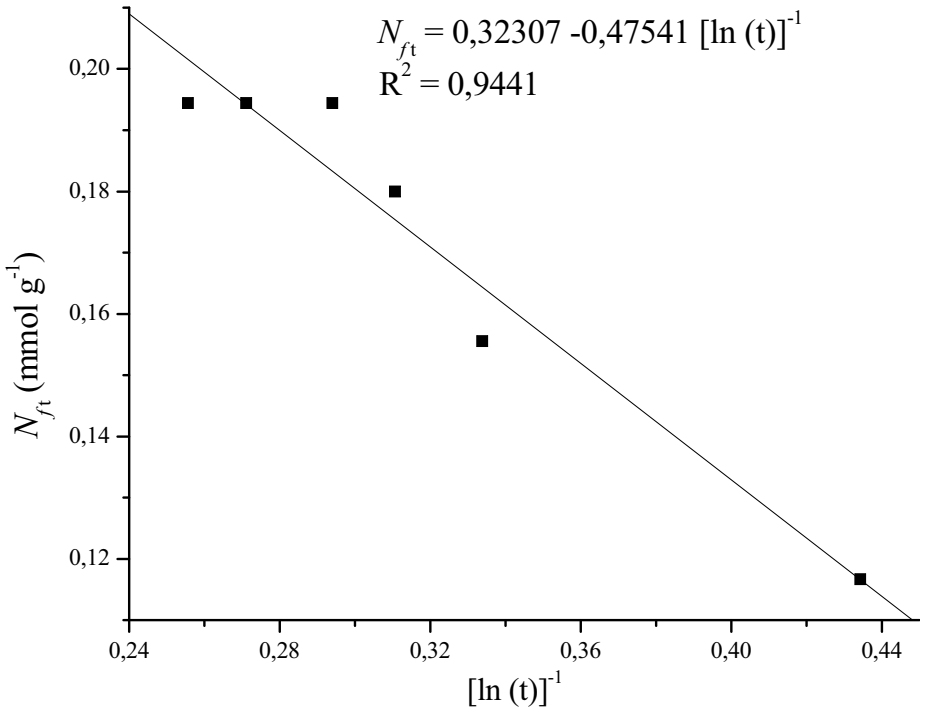
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 133 – Gráfico da cinética de adsorção do $CoCl_2$ sobre o 2-MCP-SSQ em meio aquoso, linearizada conforme o modelo de pseudo-segunda ordem



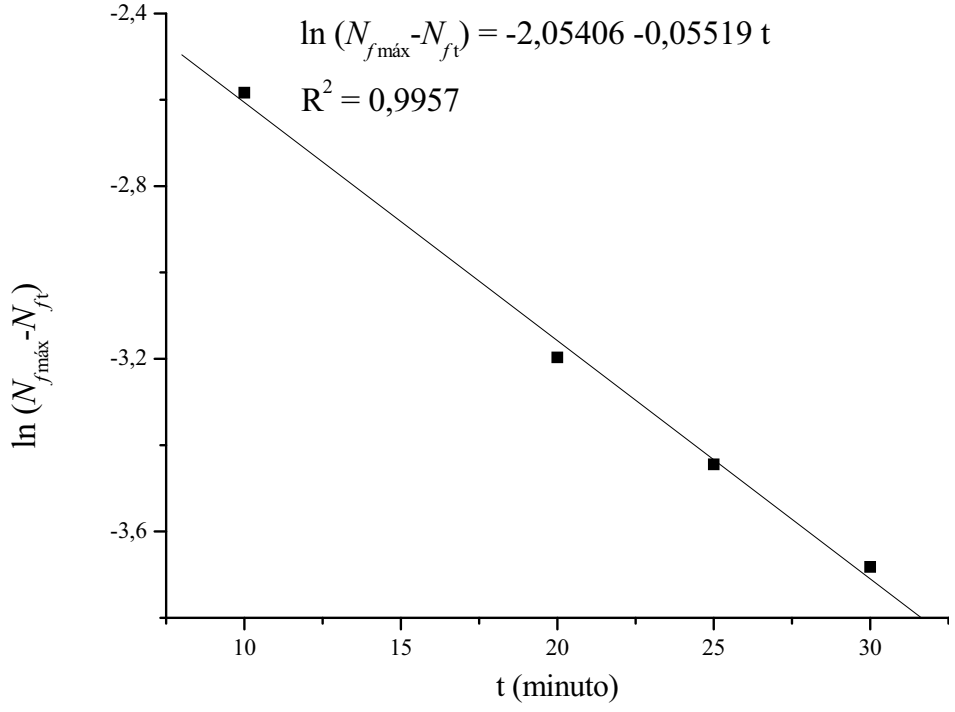
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 134 – Gráfico da cinética de adsorção do $CoCl_2$ sobre o 2-MCP-SSQ em meio aquoso, linearizada conforme o modelo de Elovich



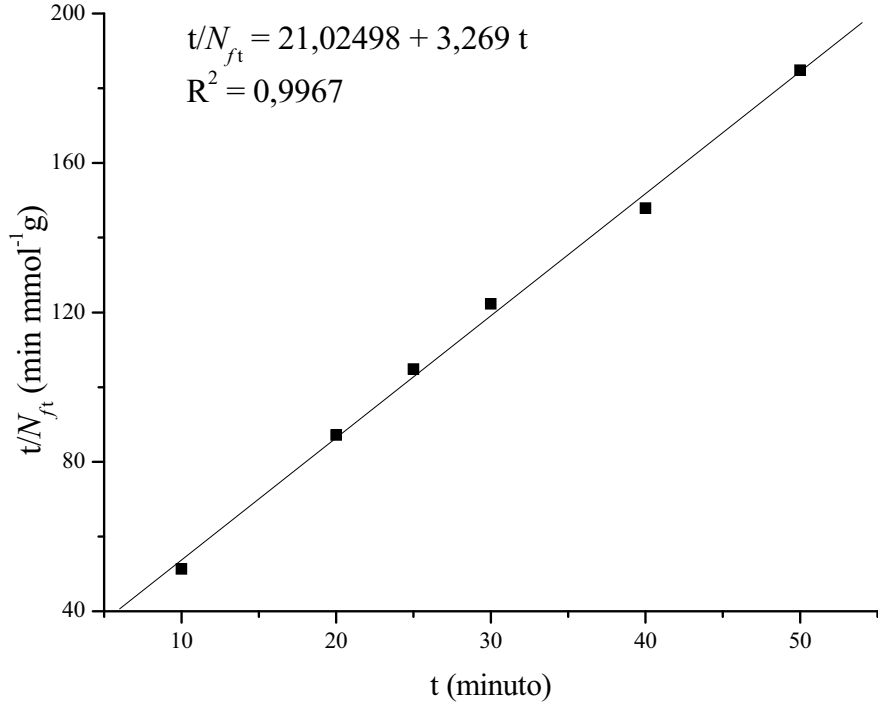
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 135 – Gráfico da cinética de adsorção do $CoCl_2$ sobre o 2-MCP-SSQ em meio etanólico, linearizada conforme o modelo de pseudo-primeira ordem



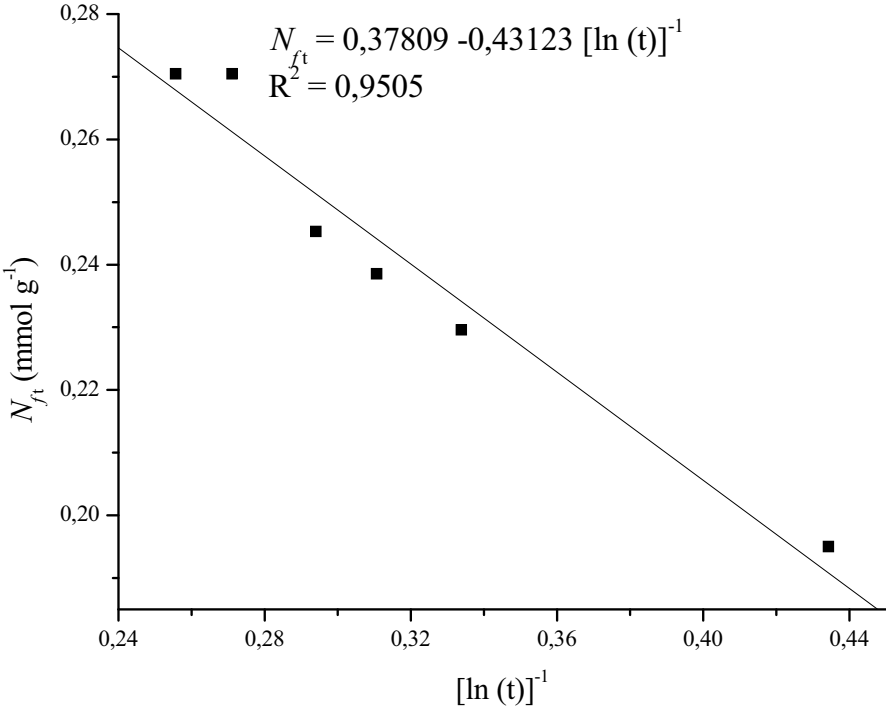
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 136 – Gráfico da cinética de adsorção do $CoCl_2$ sobre o 2-MCP-SSQ em meio etanólico, linearizada conforme o modelo de pseudo-segunda ordem



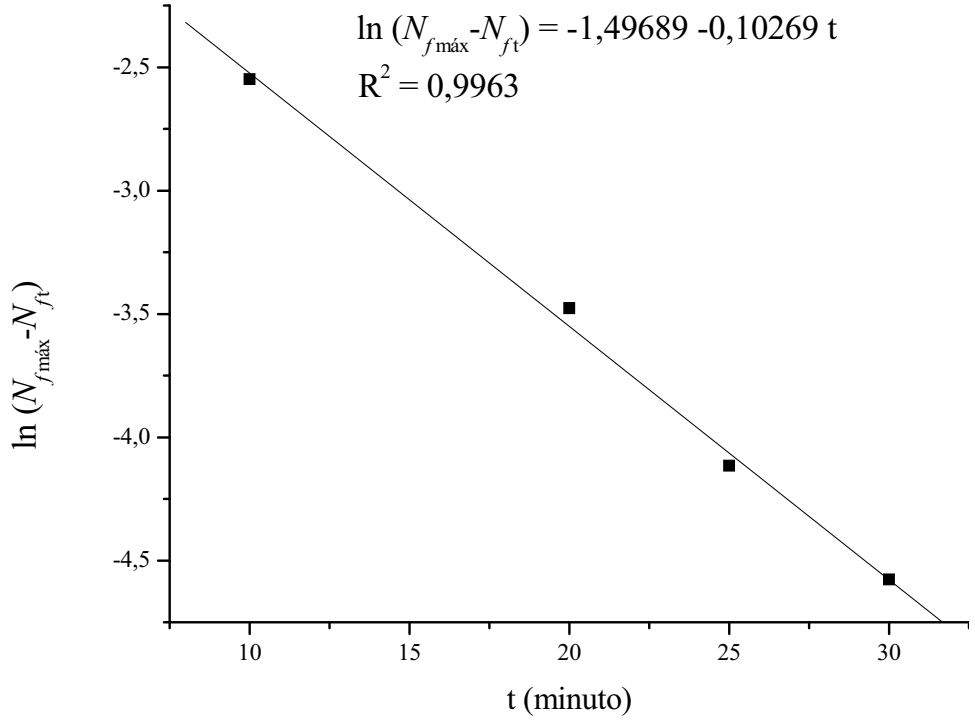
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 137 – Gráfico da cinética de adsorção do $CoCl_2$ sobre o 2-MCP-SSQ em meio etanólico, linearizada conforme o modelo de Elovich



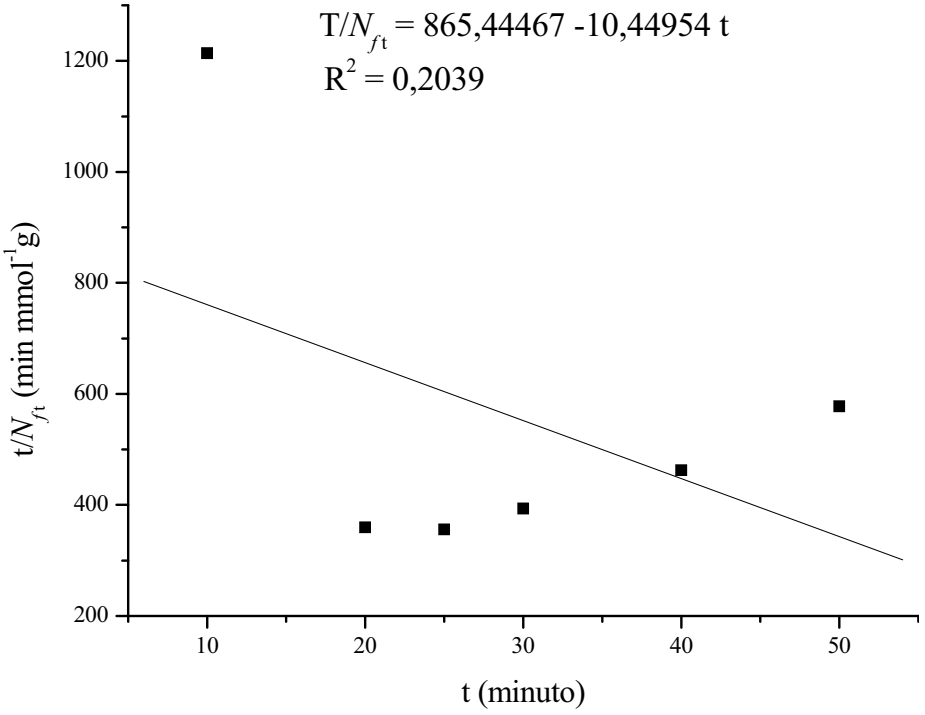
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 138 – Gráfico da cinética de adsorção do $NiCl_2$ sobre o 2-MCP-SSQ em meio aquoso, linearizada conforme o modelo de pseudo-primeira ordem



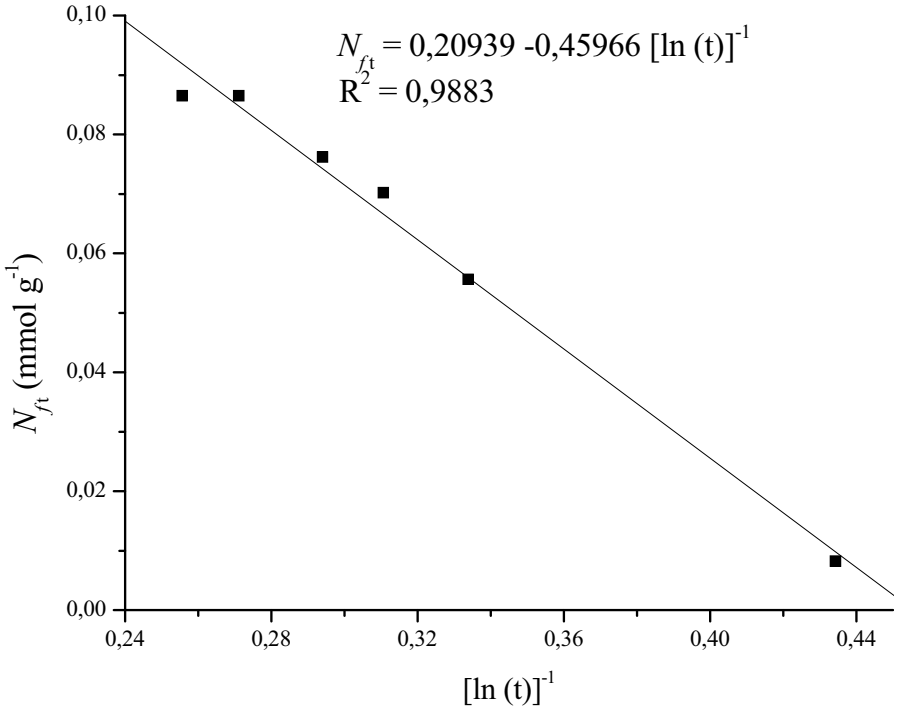
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 139 – Gráfico da cinética de adsorção do $NiCl_2$ sobre o 2-MCP-SSQ em meio aquoso, linearizada conforme o modelo de pseudo-segunda ordem



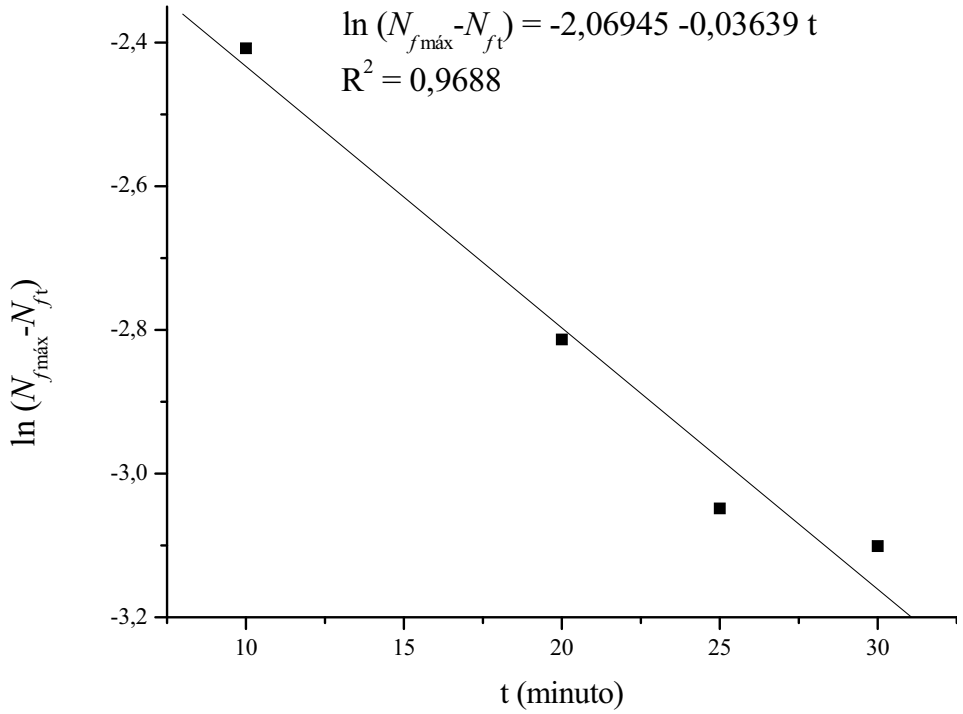
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 140 – Gráfico da cinética de adsorção do $NiCl_2$ sobre o 2-MCP-SSQ em meio aquoso, linearizada conforme o modelo de Elovich



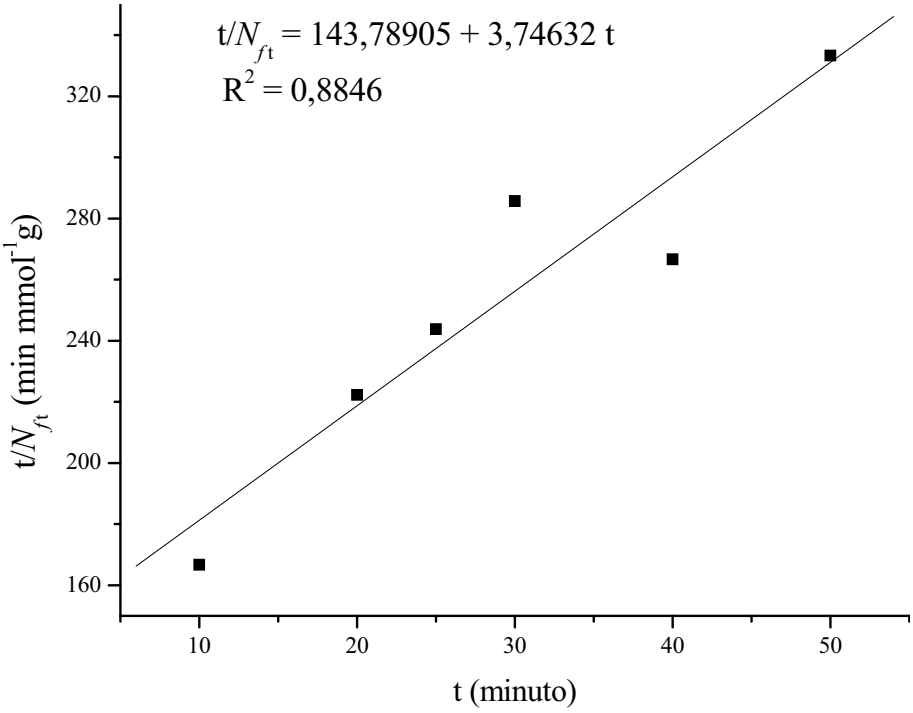
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 141 – Gráfico da cinética de adsorção do $NiCl_2$ sobre o 2-MCP-SSQ em meio etanólico, linearizada conforme o modelo de pseudo-primeira ordem



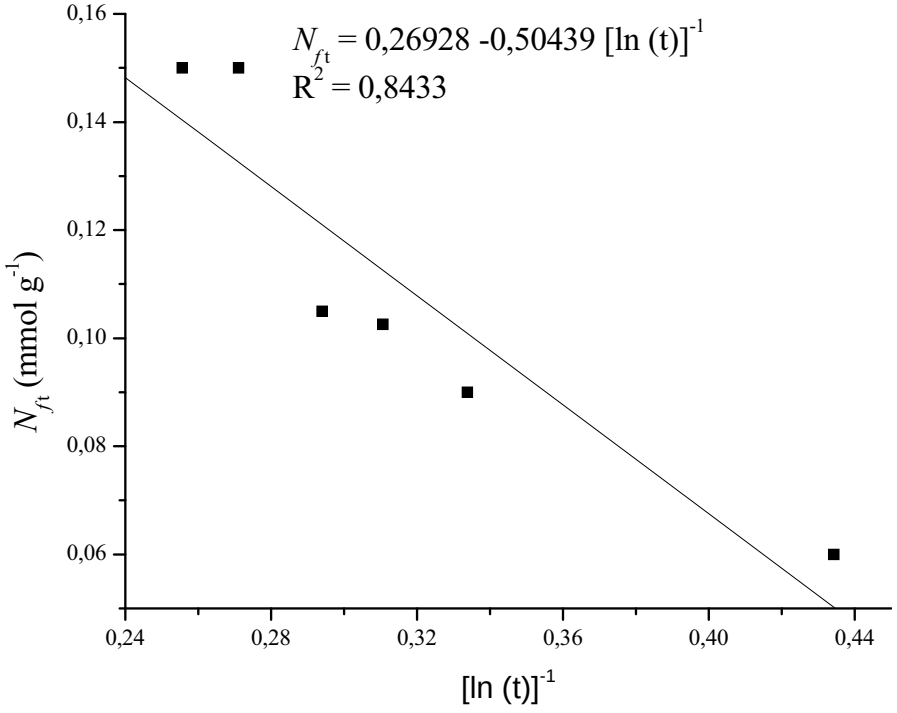
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 142 – Gráfico da cinética de adsorção do $NiCl_2$ sobre o 2-MCP-SSQ em meio etanólico, linearizada conforme o modelo de pseudo-segunda ordem



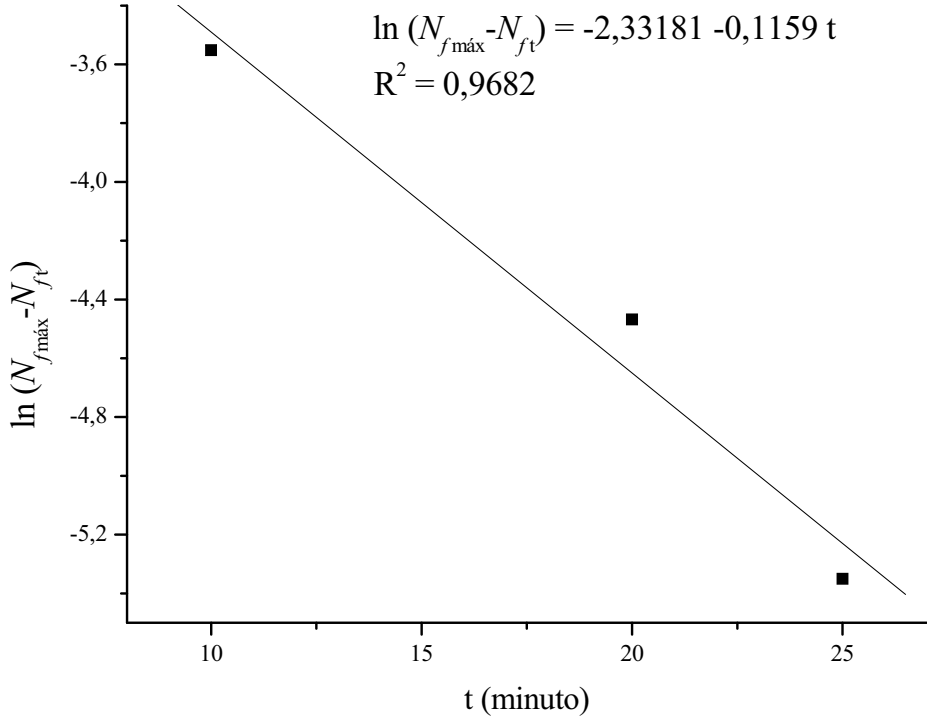
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 143 – Gráfico da cinética de adsorção do $NiCl_2$ sobre o 2-MCP-SSQ em meio etanólico, linearizada conforme o modelo de Elovich



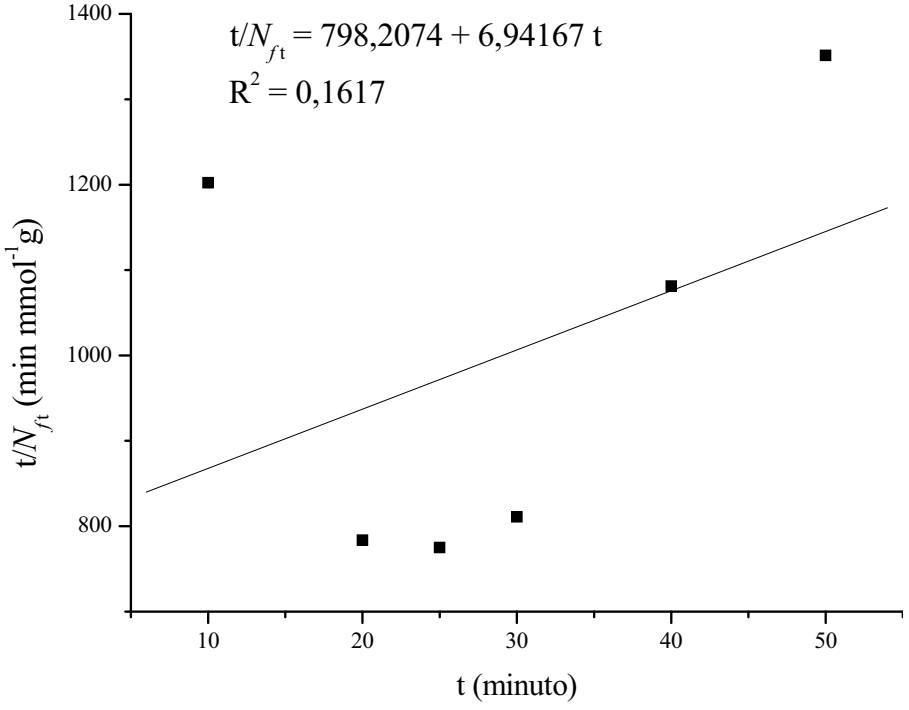
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 144 – Gráfico da cinética de adsorção do $CuCl_2$ sobre o ATD-SSQ em meio aquoso, linearizada conforme o modelo de pseudo-primeira ordem



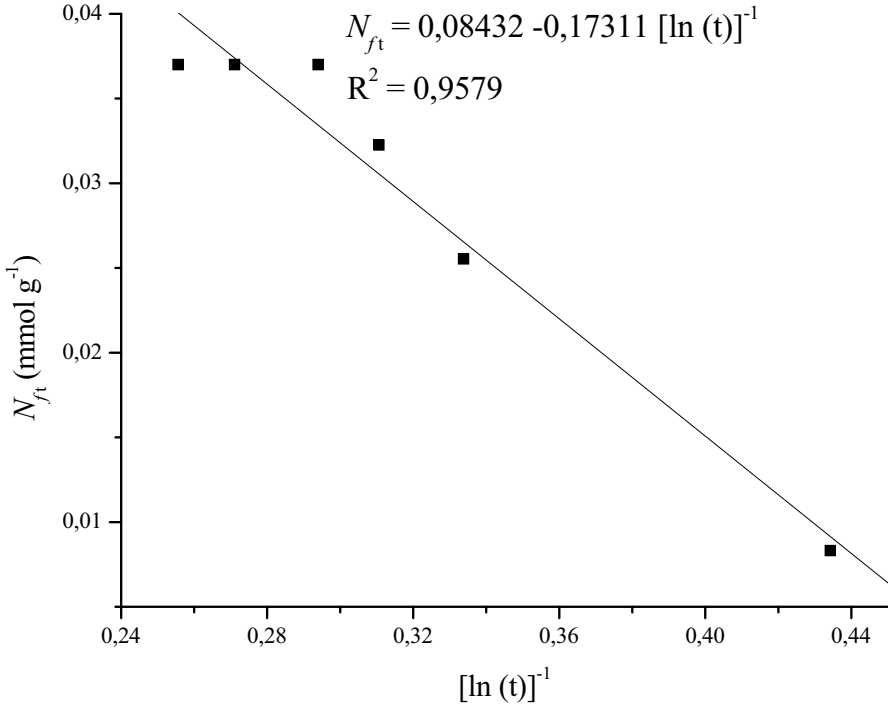
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 145 – Gráfico da cinética de adsorção do $CuCl_2$ sobre o ATD-SSQ em meio aquoso, linearizada conforme o modelo de pseudo-segunda ordem



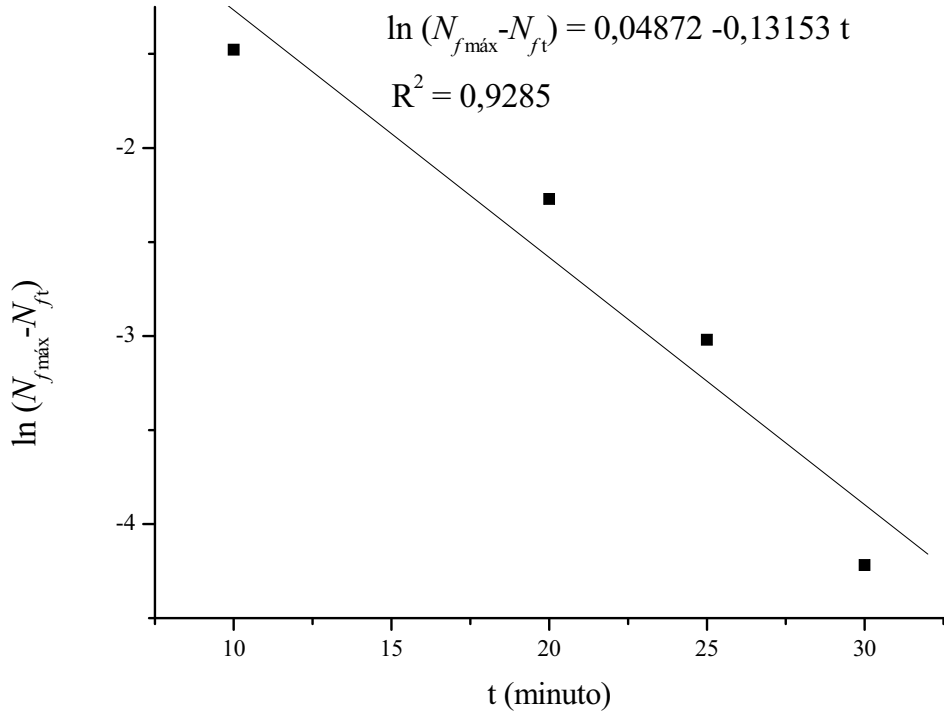
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 146 – Gráfico da cinética de adsorção do $CuCl_2$ sobre o ATD-SSQ em meio aquoso, linearizada conforme o modelo de Elovich



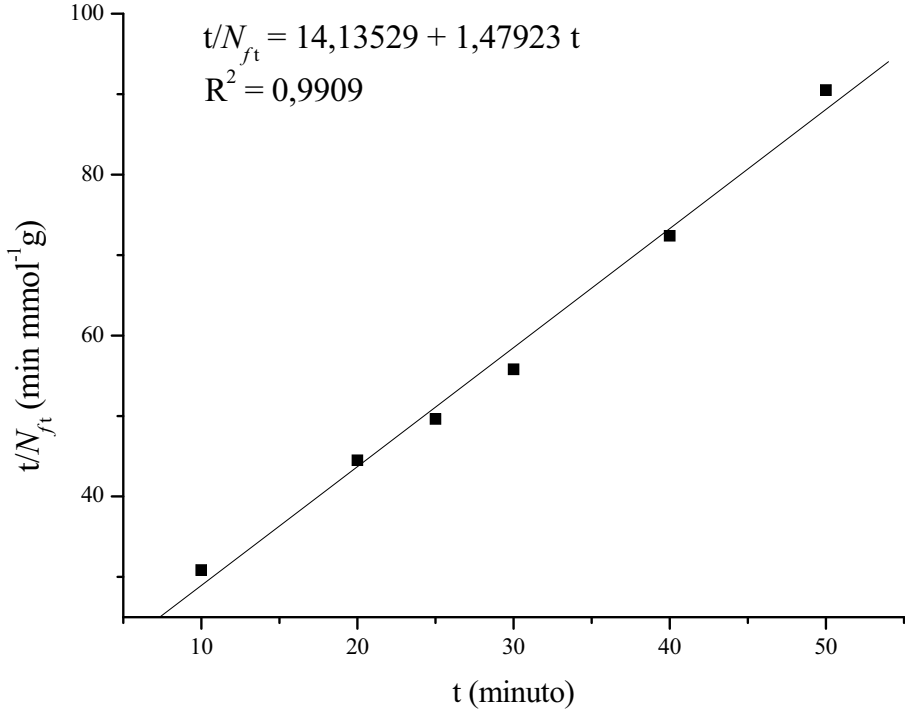
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 147 – Gráfico da cinética de adsorção do $CuCl_2$ sobre o ATD-SSQ em meio etanólico, linearizada conforme o modelo de pseudo-primeira ordem



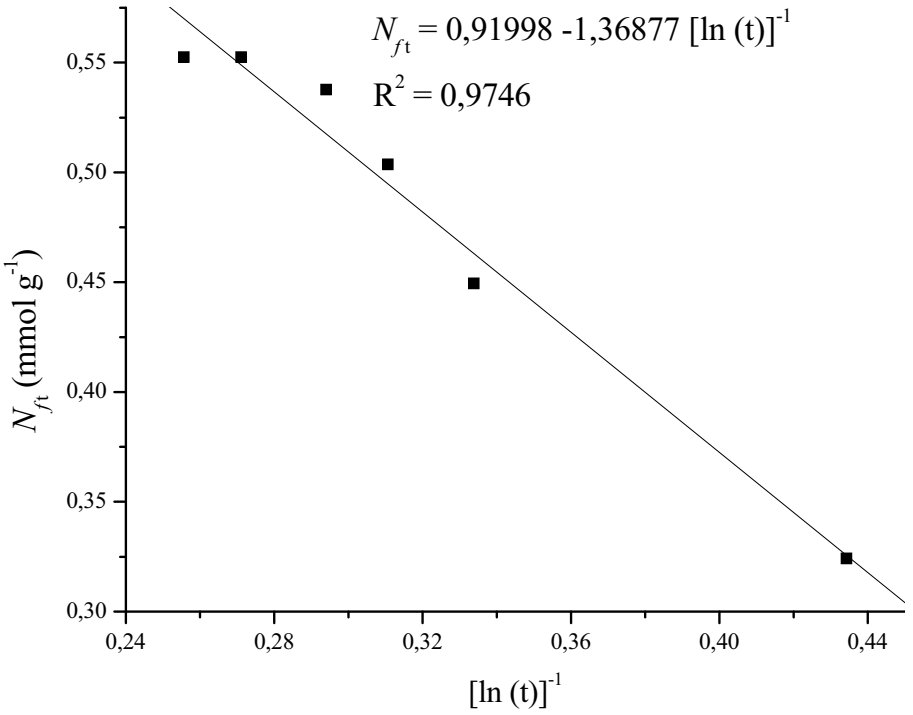
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 148 – Gráfico da cinética de adsorção do $CuCl_2$ sobre o ATD-SSQ em meio etanólico, linearizada conforme o modelo de pseudo-segunda ordem



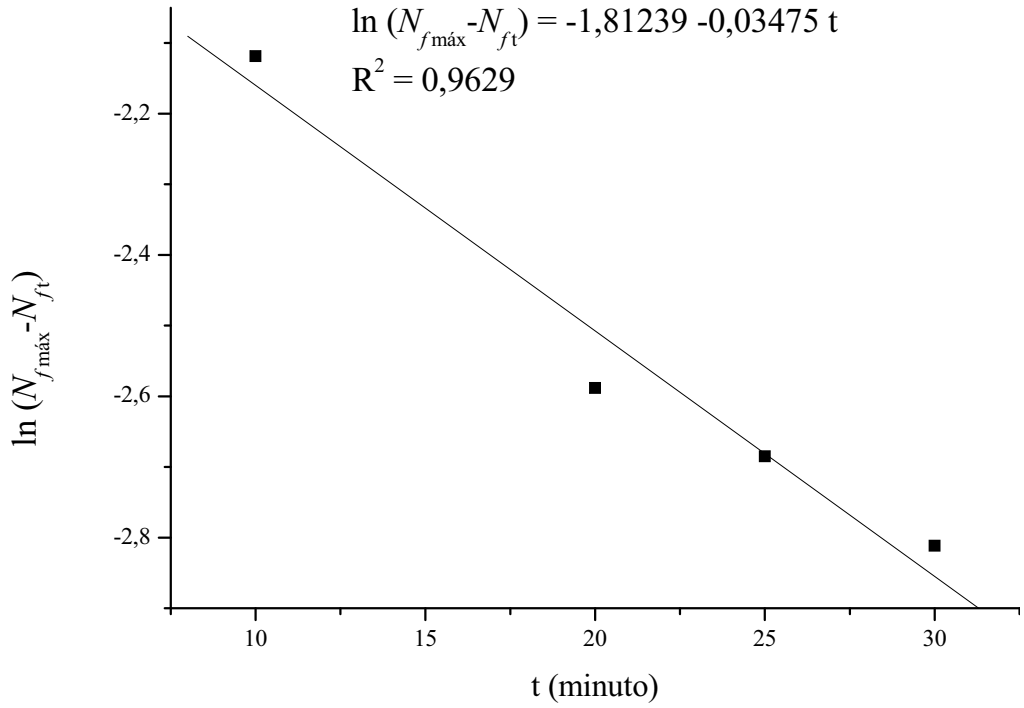
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 149 – Gráfico da cinética de adsorção do $CuCl_2$ sobre o ATD-SSQ em meio etanólico, linearizada conforme o modelo de Elovich



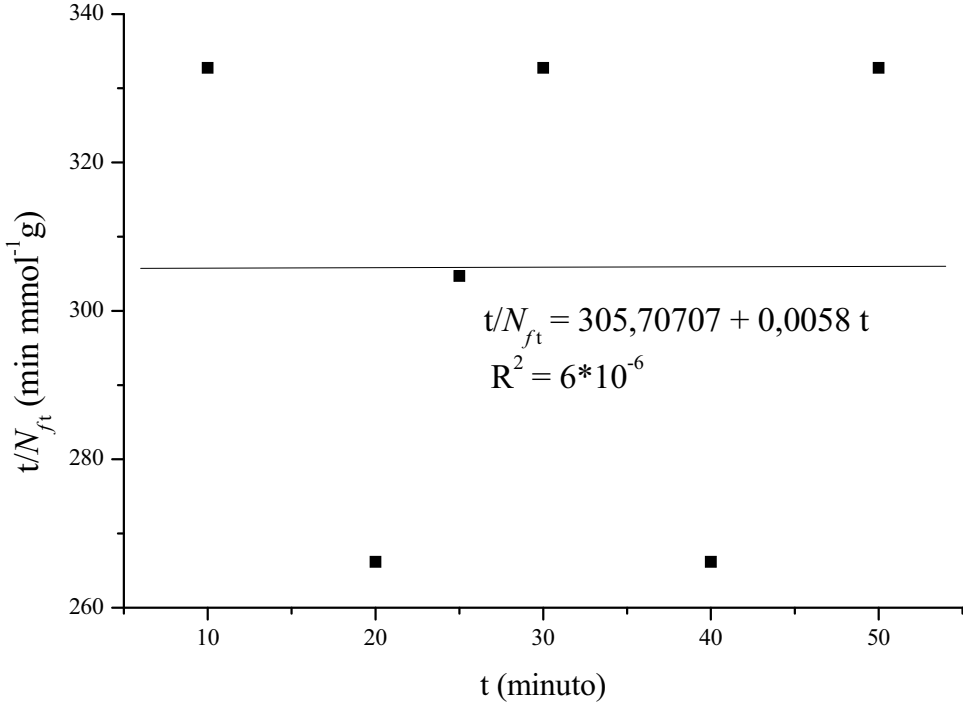
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 150 – Gráfico da cinética de adsorção do $CoCl_2$ sobre o ATD-SSQ em meio aquoso, linearizada conforme o modelo de pseudo-primeira ordem



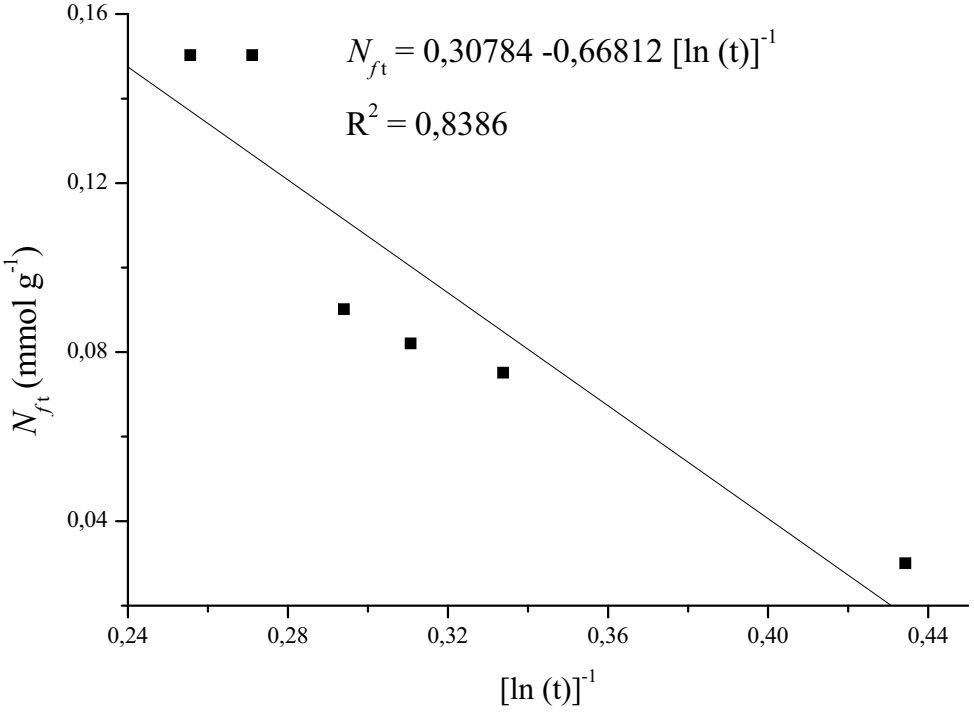
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 151 – Gráfico da cinética de adsorção do $CoCl_2$ sobre o ATD-SSQ em meio aquoso, linearizada conforme o modelo de pseudo-segunda ordem



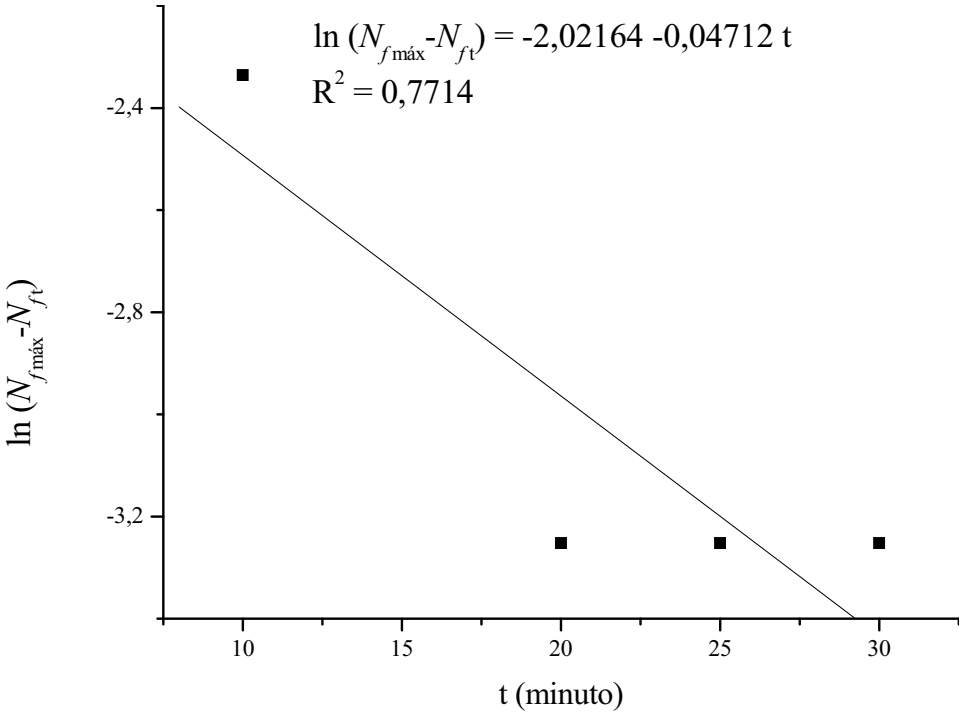
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 152 – Gráfico da cinética de adsorção do $CoCl_2$ sobre o ATD-SSQ em meio aquoso, linearizada conforme o modelo de Elovich



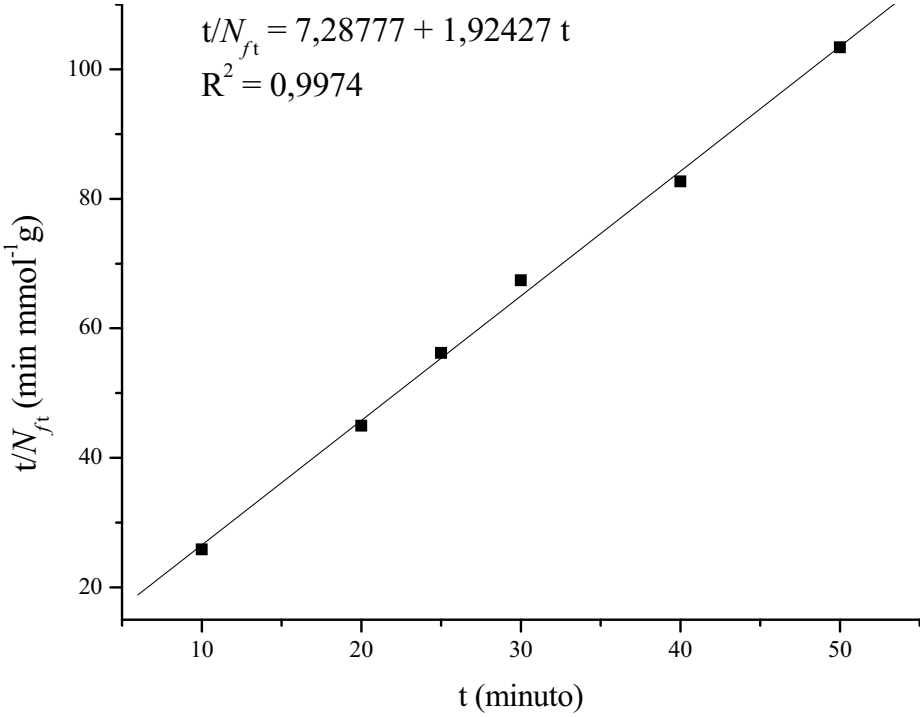
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 153 – Gráfico da cinética de adsorção do $CoCl_2$ sobre o ATD-SSQ em meio etanólico, linearizada conforme o modelo de pseudo-primeira ordem



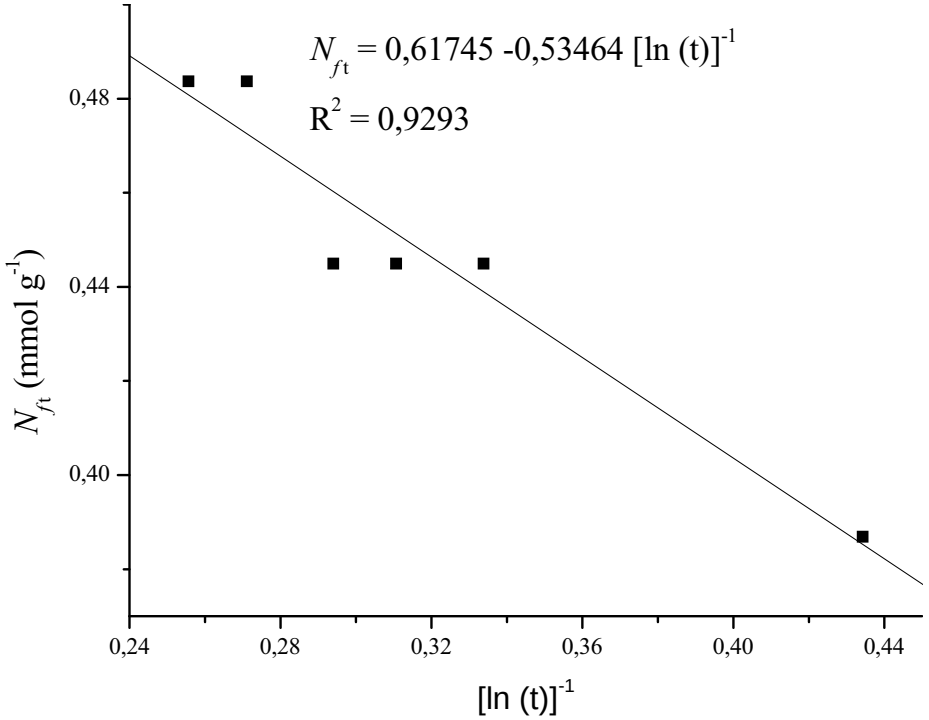
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 154 – Gráfico da cinética de adsorção do $CoCl_2$ sobre o ATD-SSQ em meio etanólico, linearizada conforme o modelo de pseudo-segunda ordem



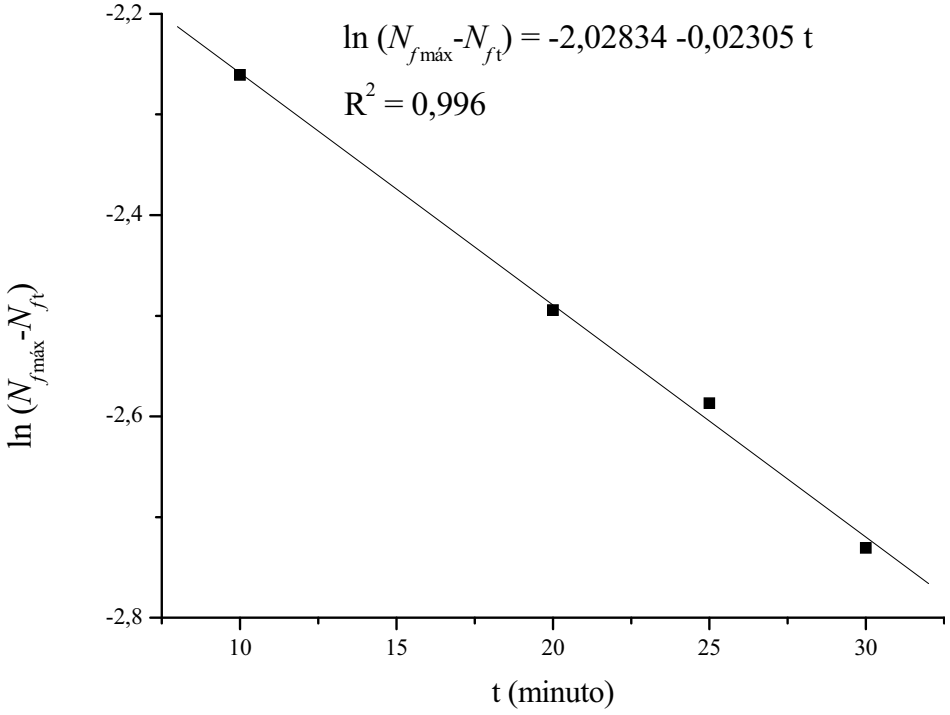
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 155 – Gráfico da cinética de adsorção do $CoCl_2$ sobre o ATD-SSQ em meio etanólico, linearizada conforme o modelo de Elovich



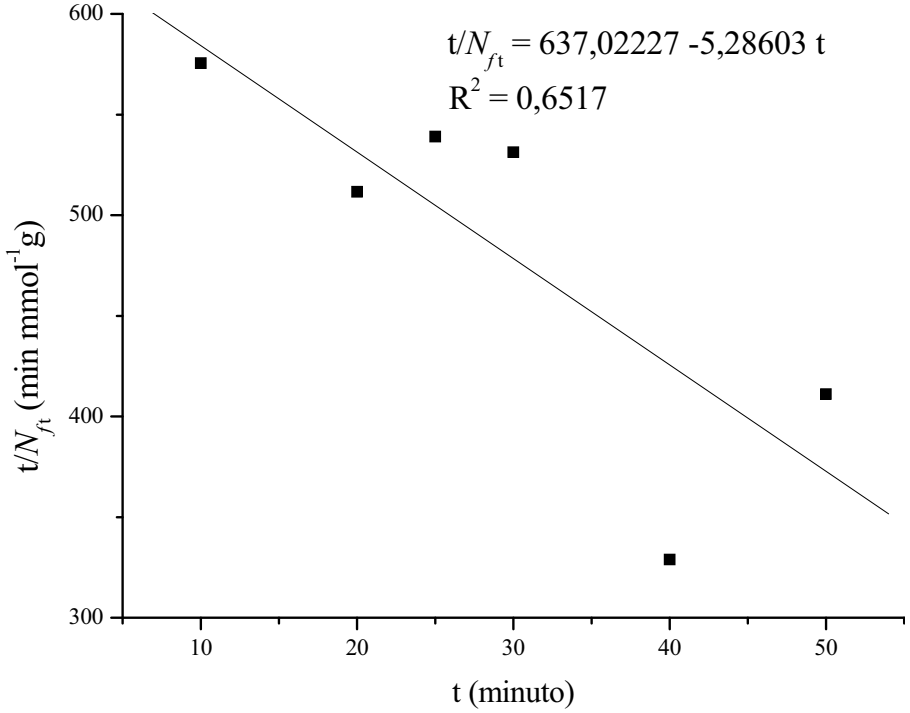
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 156 – Gráfico da cinética de adsorção do $NiCl_2$ sobre o ATD-SSQ em meio aquoso, linearizada conforme o modelo de pseudo-primeira ordem



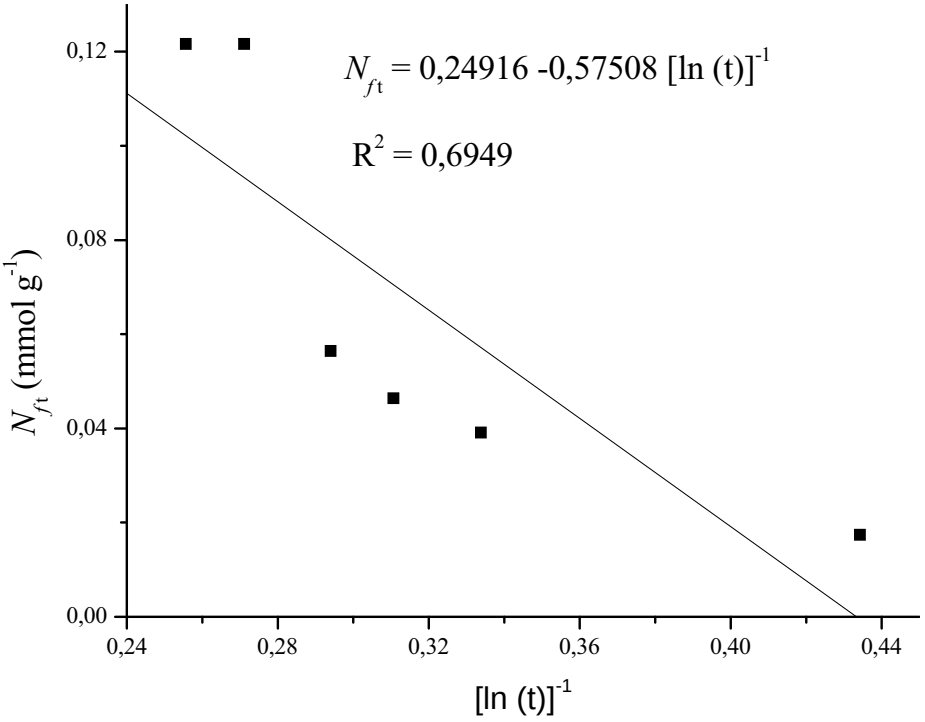
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 157 – Gráfico da cinética de adsorção do $NiCl_2$ sobre o ATD-SSQ em meio aquoso, linearizada conforme o modelo de pseudo-segunda ordem



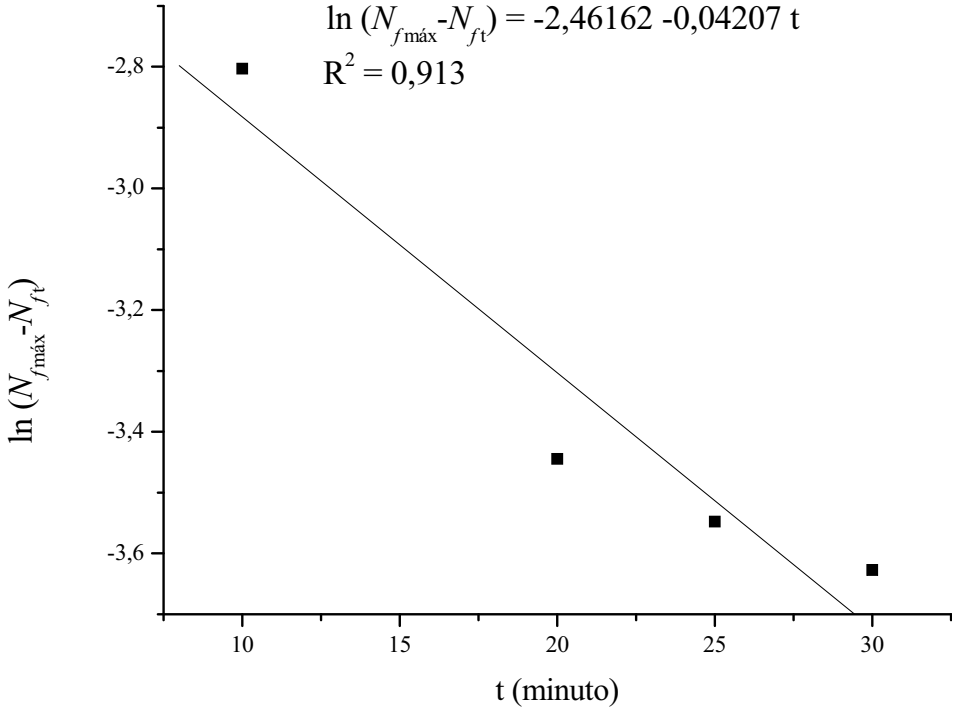
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 158 – Gráfico da cinética de adsorção do $NiCl_2$ sobre o ATD-SSQ em meio aquoso, linearizada conforme o modelo de Elovich



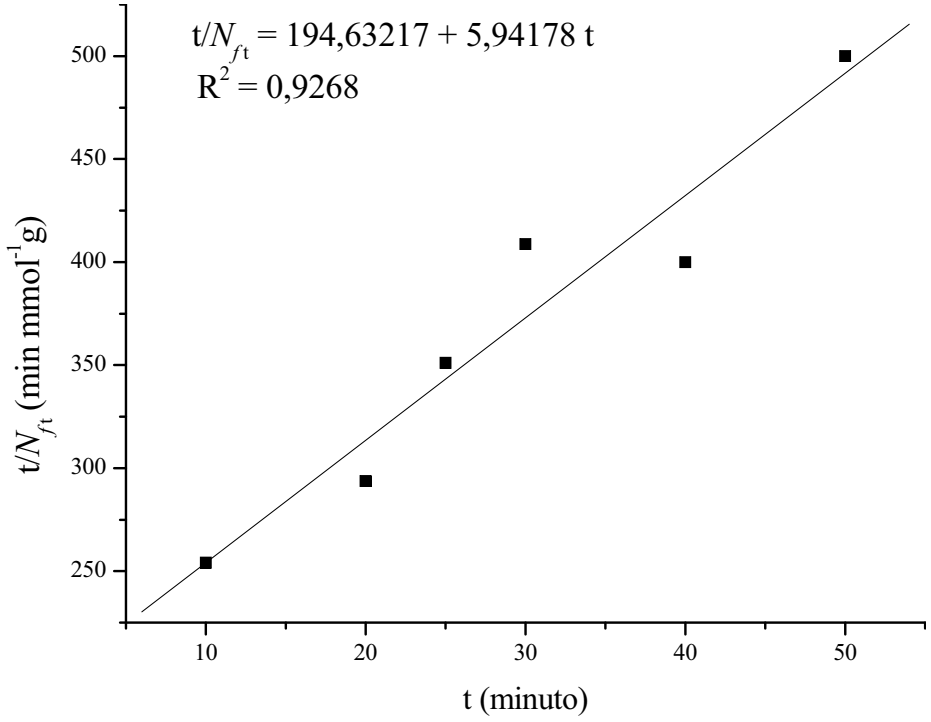
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 159 – Gráfico da cinética de adsorção do $NiCl_2$ sobre o ATD-SSQ em meio etanólico, linearizada conforme o modelo de pseudo-primeira ordem



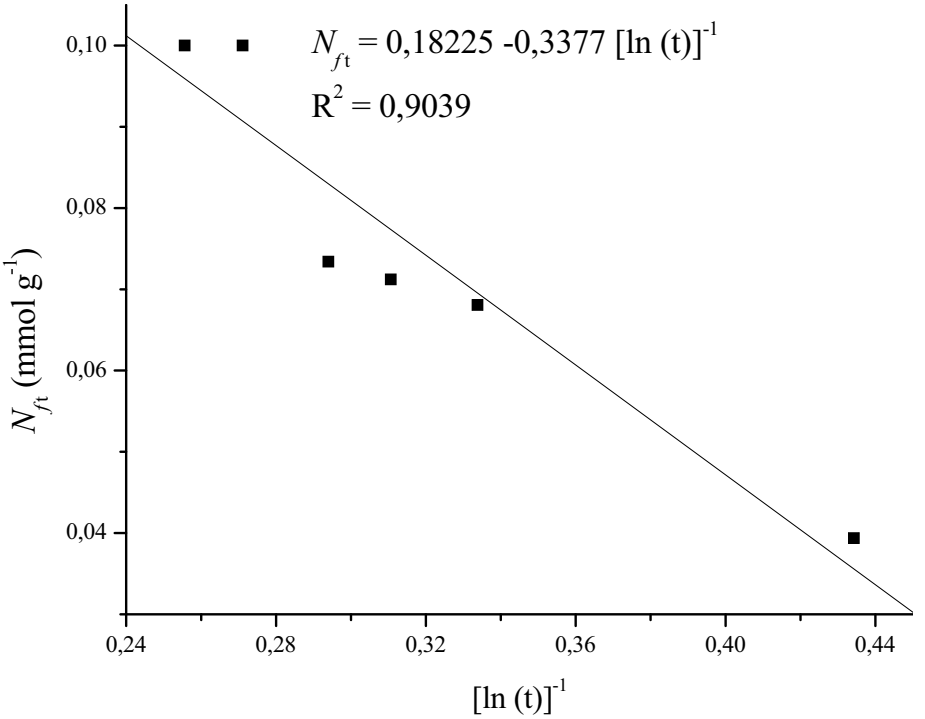
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 160 – Gráfico da cinética de adsorção do $NiCl_2$ sobre o ATD-SSQ em meio etanólico, linearizada conforme o modelo de pseudo-segunda ordem



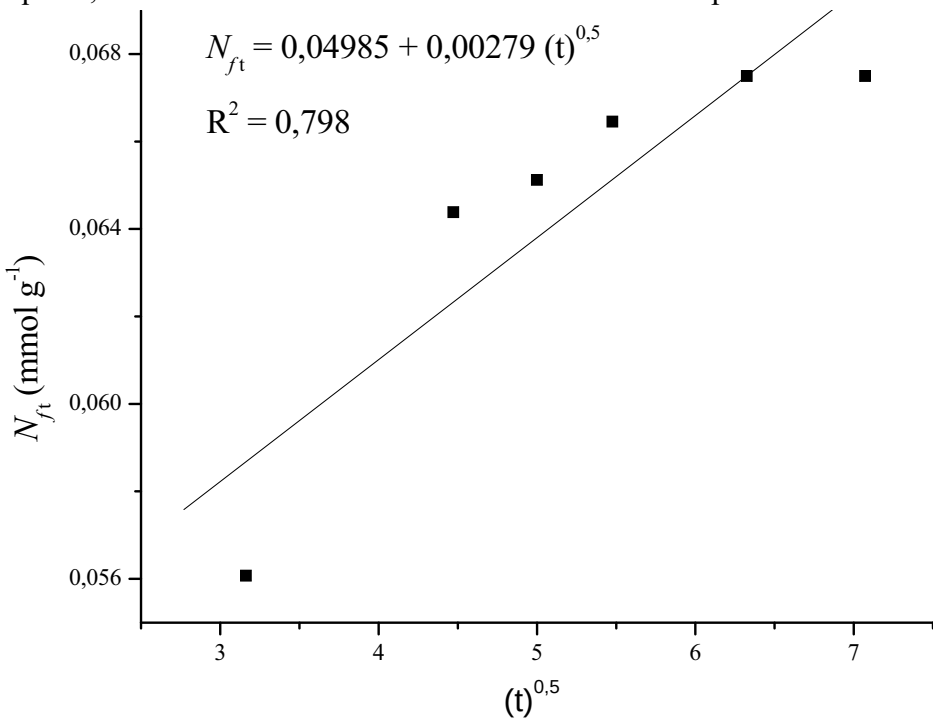
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 161 – Gráfico da cinética de adsorção do $NiCl_2$ sobre o ATD-SSQ em meio etanólico, linearizada conforme o modelo de Elovich



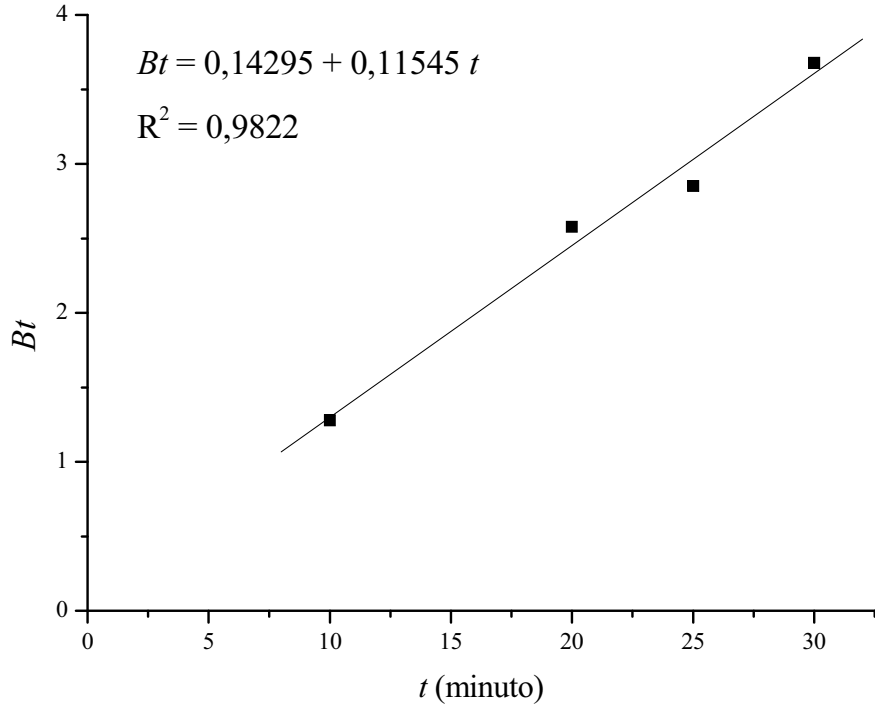
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 162 – Gráfico da cinética de adsorção do $CuCl_2$ sobre o 2-MCP-SSQ em meio aquoso, linearizada conforme o modelo de difusão intrapartícula



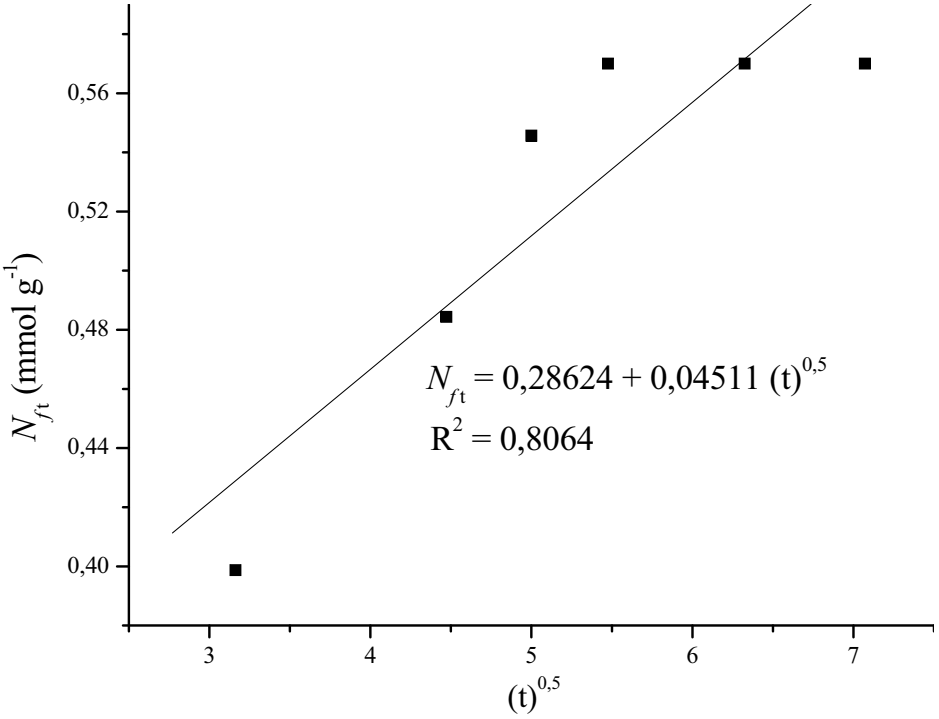
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 163 – Gráfico da cinética de adsorção do $CuCl_2$ sobre o 2-MCP-SSQ em meio aquoso, gráfico de Boyd, relativo à difusão



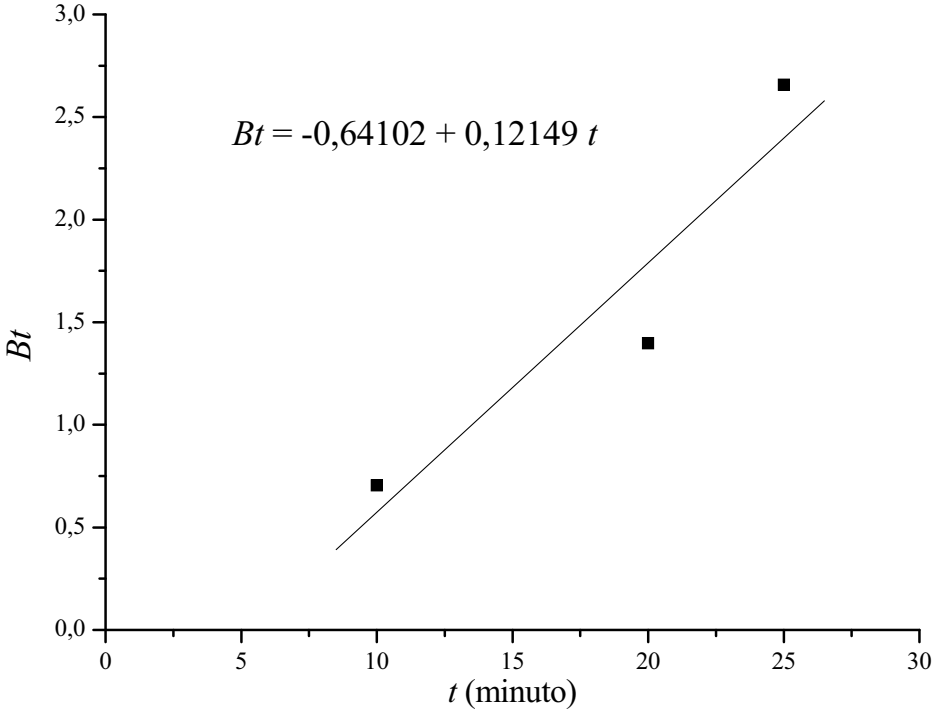
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 164 – Gráfico da cinética de adsorção do $CuCl_2$ sobre o 2-MCP-SSQ em meio etanólico, linearizada conforme o modelo de difusão intrapartícula



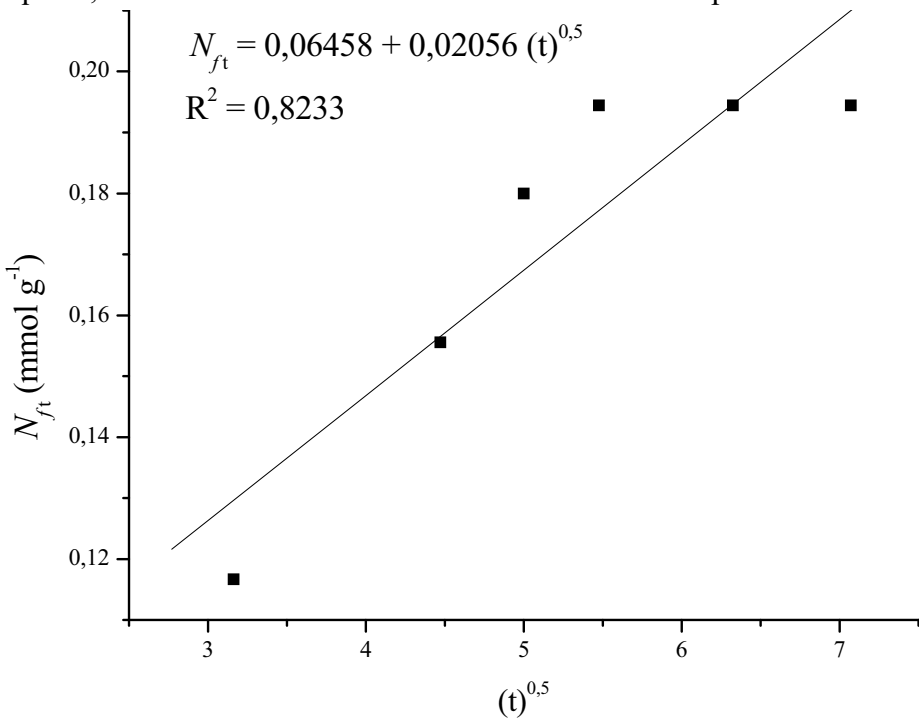
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 165 – Gráfico da cinética de adsorção do $CuCl_2$ sobre o 2-MCP-SSQ em meio etanólico, gráfico de Boyd, relativo à difusão



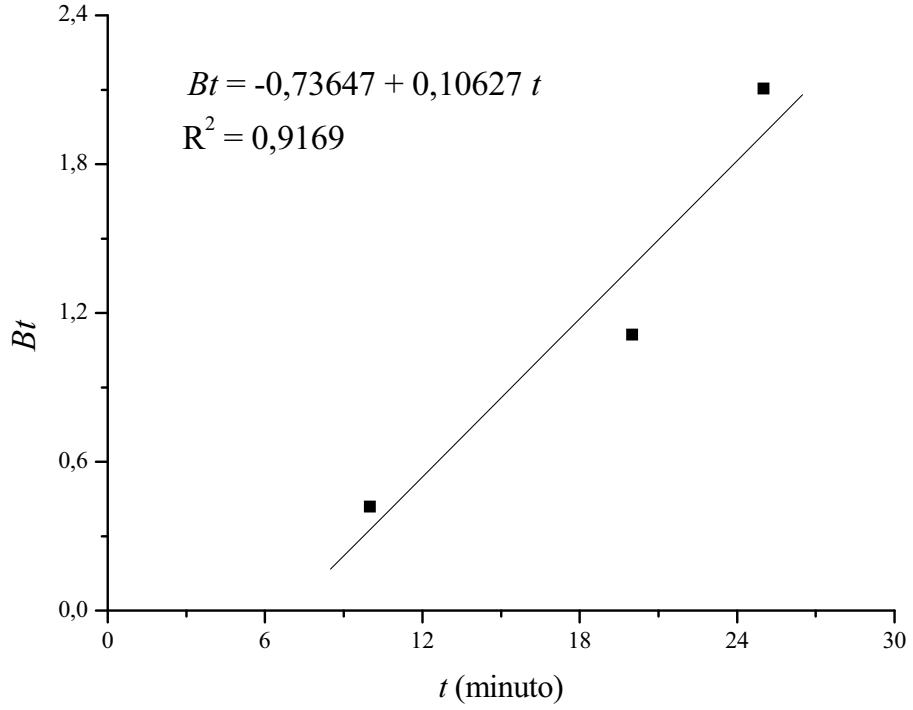
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 166 – Gráfico da cinética de adsorção do $CoCl_2$ sobre o 2-MCP-SSQ em meio aquoso, linearizada conforme o modelo de difusão intrapartícula



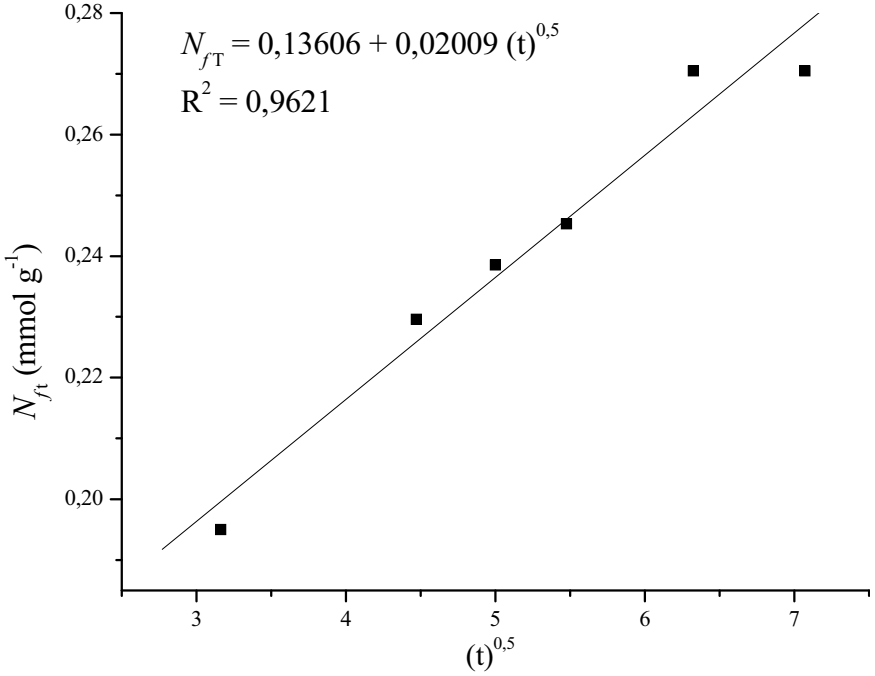
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 167 – Gráfico da cinética de adsorção do $CoCl_2$ sobre o 2-MCP-SSQ em meio aquoso, gráfico de Boyd relativo à difusão



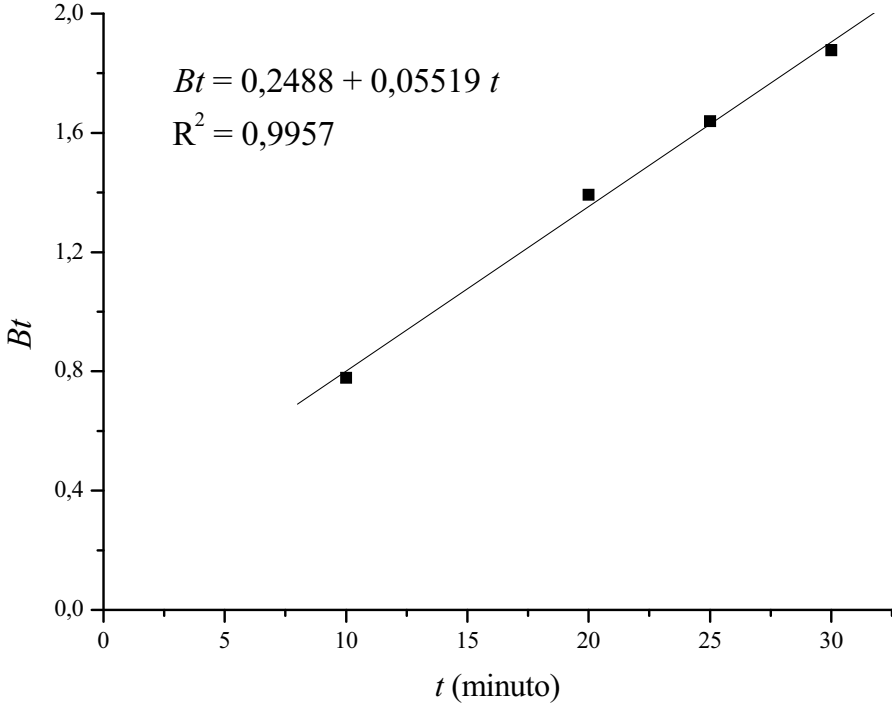
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 168 – Gráfico da cinética de adsorção do $CoCl_2$ sobre o 2-MCP-SSQ em meio etanólico, linearizada conforme o modelo de difusão intrapartícula



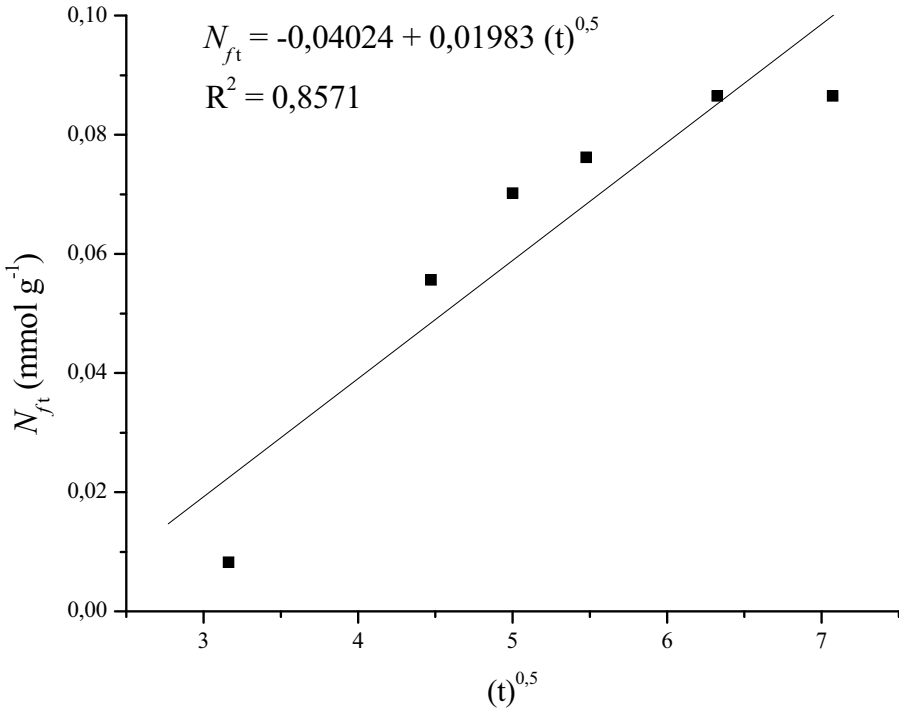
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 169 – Gráfico da cinética de adsorção do $CoCl_2$ sobre o 2-MCP-SSQ em meio etanólico, gráfico de Boyd relativo à difusão



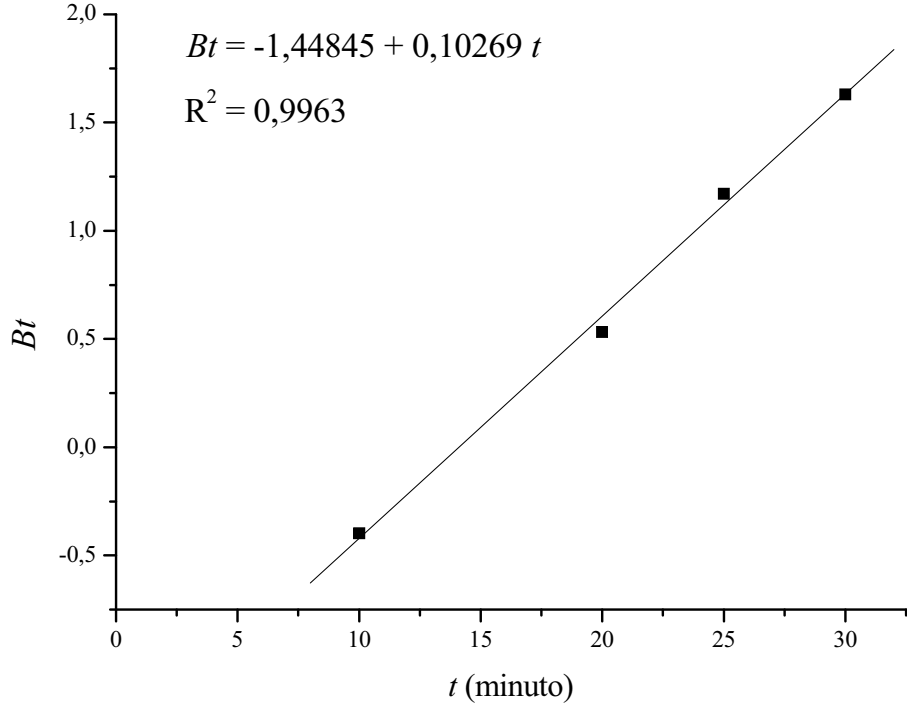
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 170 – Gráfico da cinética de adsorção do $NiCl_2$ sobre o 2-MCP-SSQ em meio aquoso, linearizada conforme o modelo de difusão intrapartícula



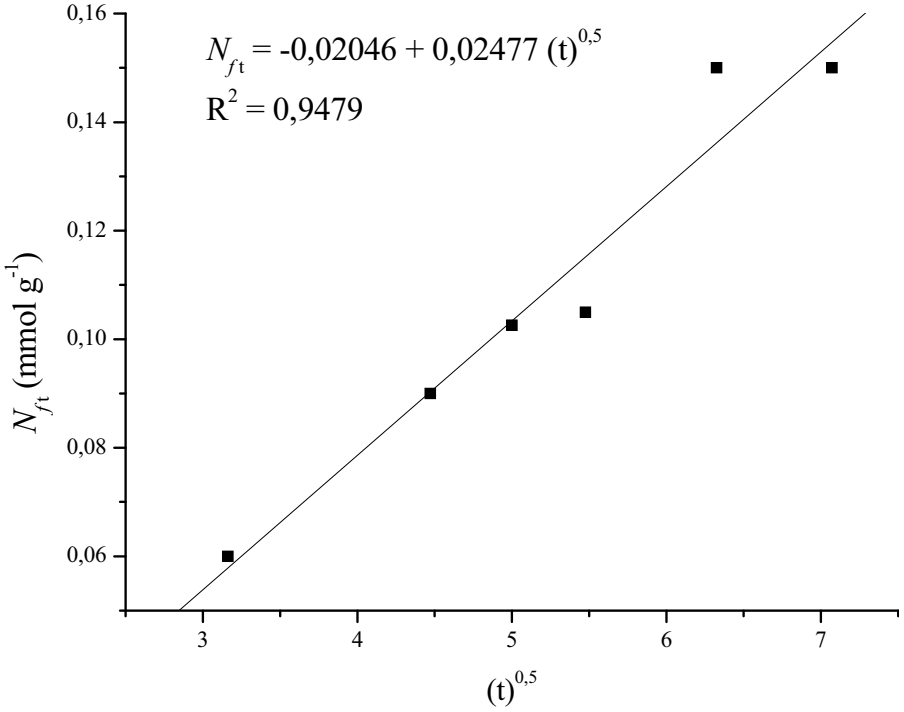
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 171 – Gráfico da cinética de adsorção do $NiCl_2$ sobre o 2-MCP-SSQ em meio aquoso, gráfico de Boyd, relativo à difusão



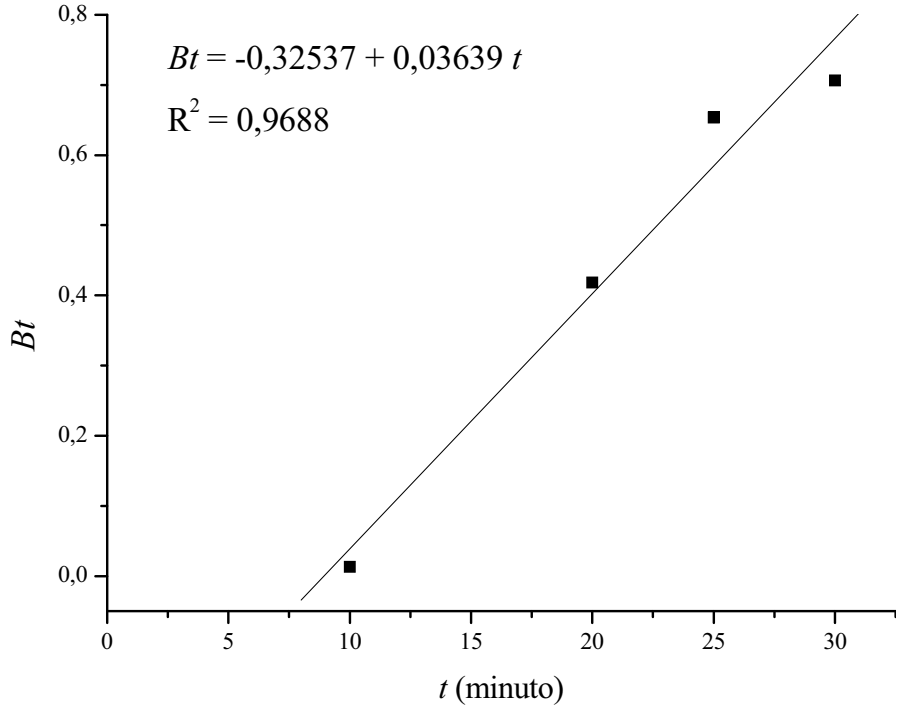
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 172 – Gráfico da cinética de adsorção do $NiCl_2$ sobre o 2-MCP-SSQ em meio etanólico, linearizada conforme o modelo de difusão intrapartícula



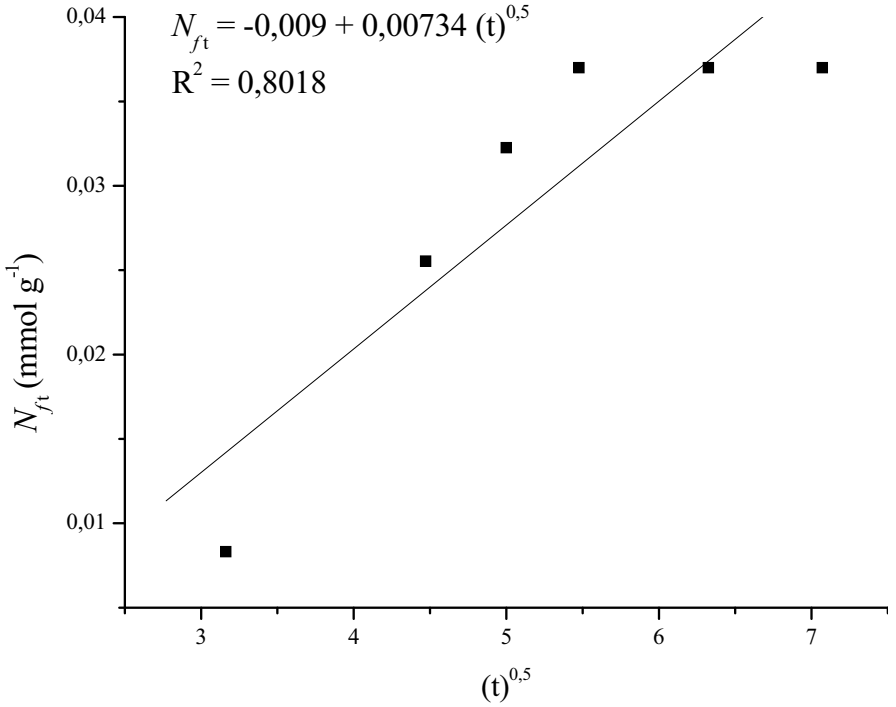
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 173 – Gráfico da cinética de adsorção do $NiCl_2$ sobre o 2-MCP-SSQ em meio etanólico, gráfico de Boyd, relativo à difusão



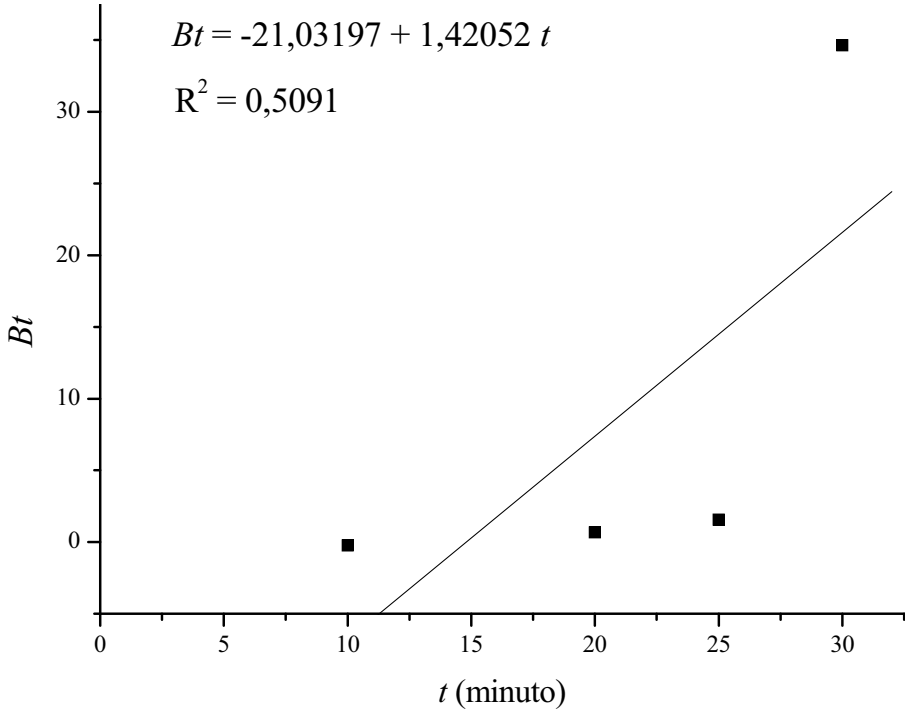
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 174 – Gráfico da cinética de adsorção do $CuCl_2$ sobre o ATD-SSQ em meio aquoso, linearizada conforme o modelo de difusão intrapartícula



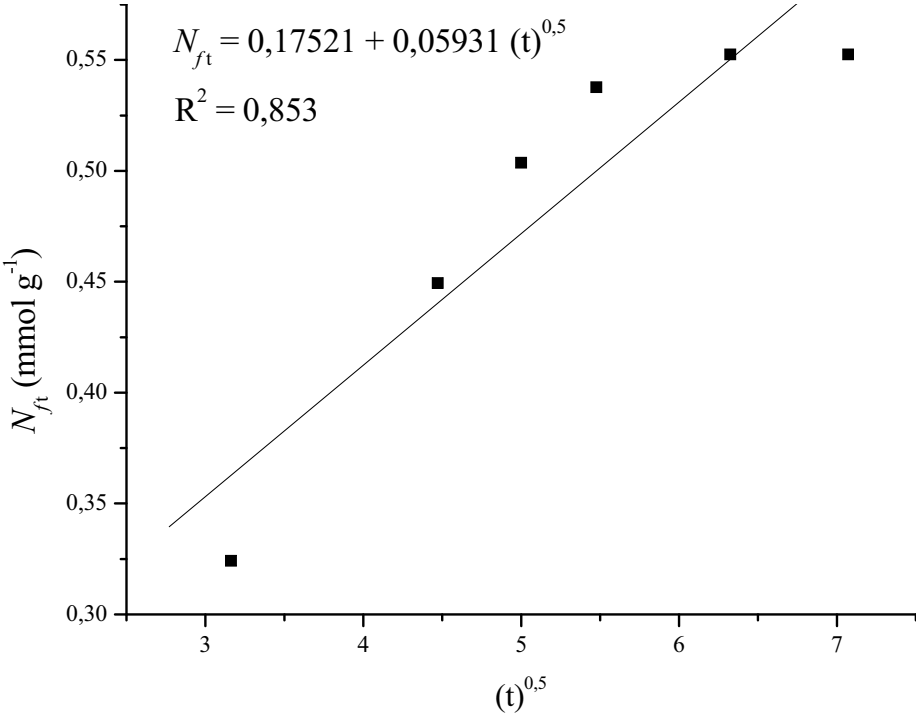
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 175 – Gráfico da cinética de adsorção do $CuCl_2$ sobre o ATD-SSQ em meio aquoso, gráfico de Boyd, relativo à difusão



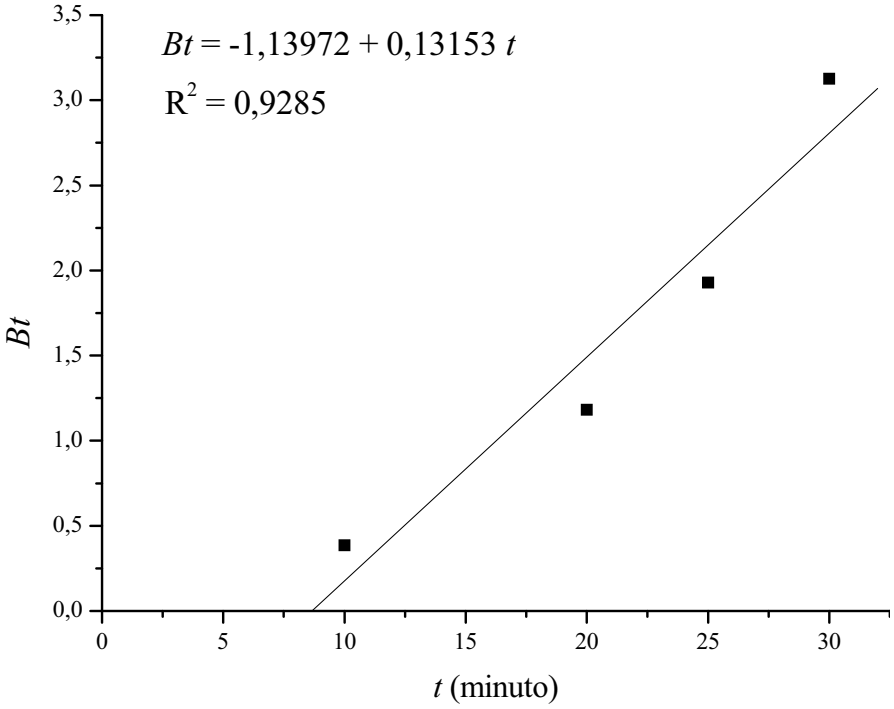
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 176 – Gráfico da cinética de adsorção do $CuCl_2$ sobre o ATD-SSQ em meio etanólico, linearizada conforme o modelo de difusão intrapartícula



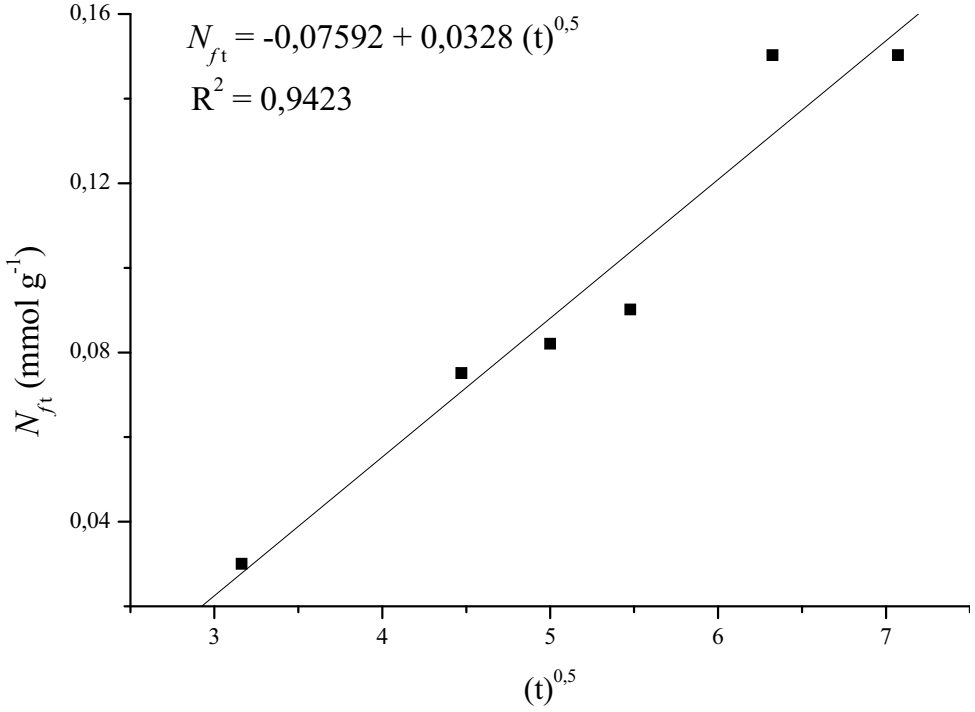
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 177 – Gráfico da cinética de adsorção do $CuCl_2$ sobre o ATD-SSQ em meio aquoso, gráfico de Boyd, relativo à difusão



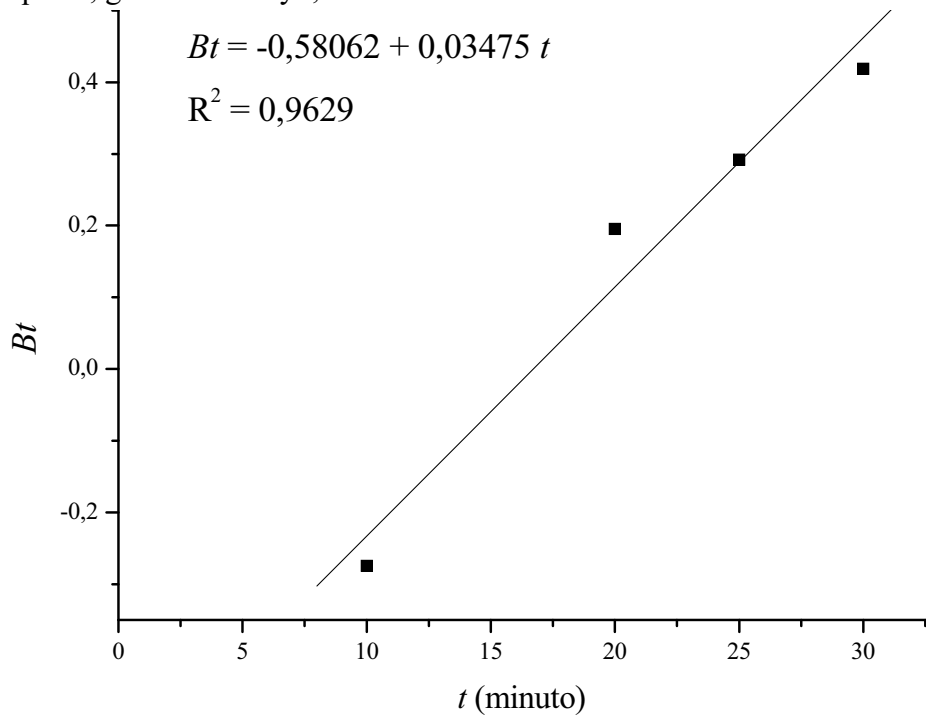
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 178 – Gráfico da cinética de adsorção do $CoCl_2$ sobre o ATD-SSQ em meio aquoso, linearizada conforme o modelo de difusão intrapartícula



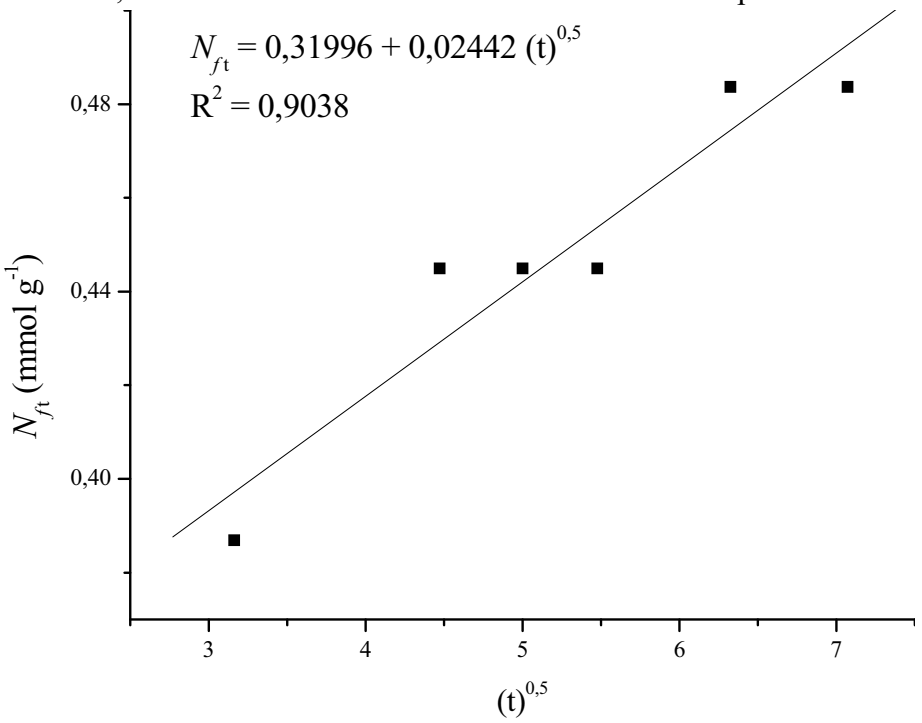
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 179 – Gráfico da cinética de adsorção do $CoCl_2$ sobre o ATD-SSQ em meio aquoso, gráfico de Boyd, relativo à difusão



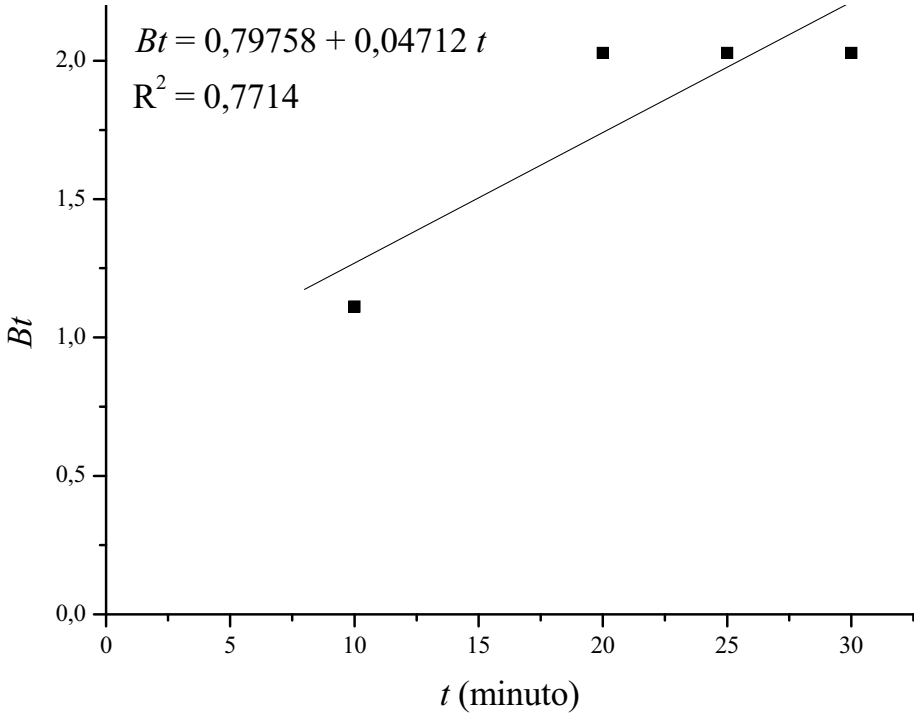
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 180 – Gráfico da cinética de adsorção do $CoCl_2$ sobre o ATD-SSQ em meio etanólico, linearizada conforme o modelo de difusão intrapartícula



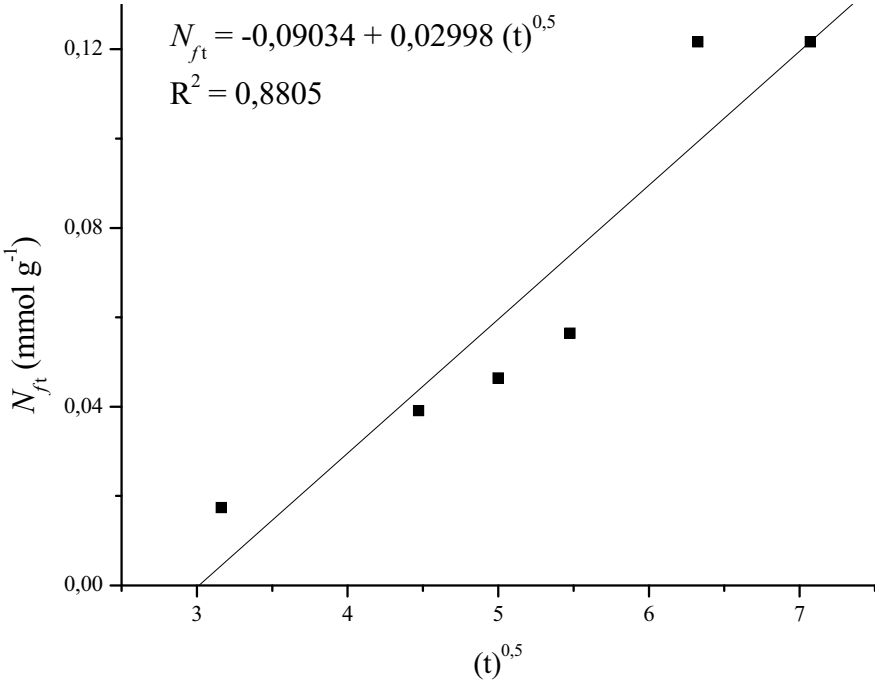
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 181 – Gráfico da cinética de adsorção do $CoCl_2$ sobre o ATD-SSQ em meio etanólico, gráfico de Boyd, relativo à difusão



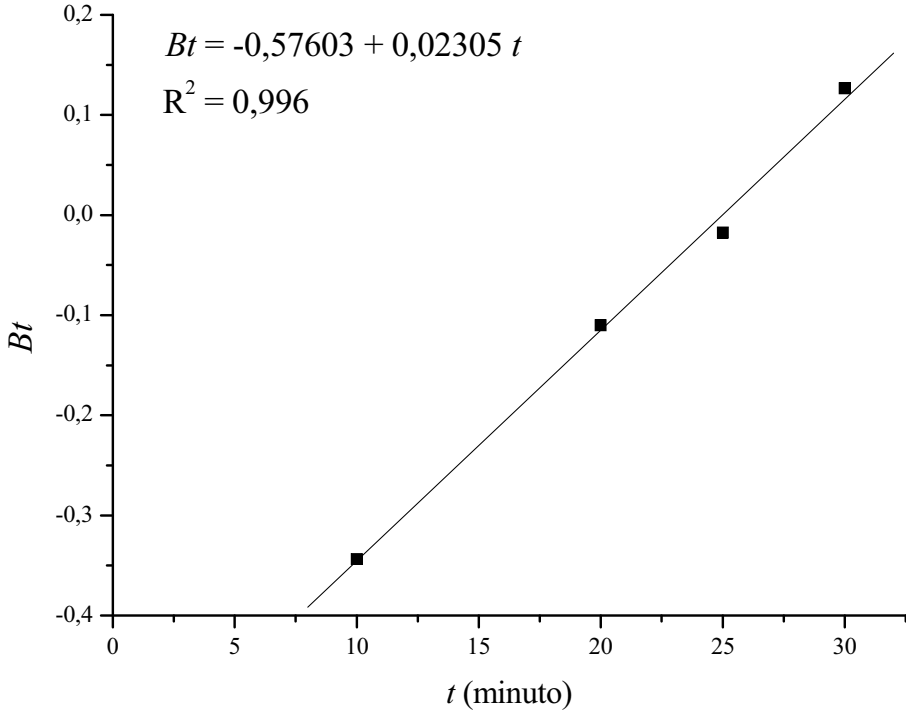
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 182 – Gráfico da cinética de adsorção do $NiCl_2$ sobre o ATD-SSQ em meio aquoso, linearizada conforme o modelo de difusão intrapartícula



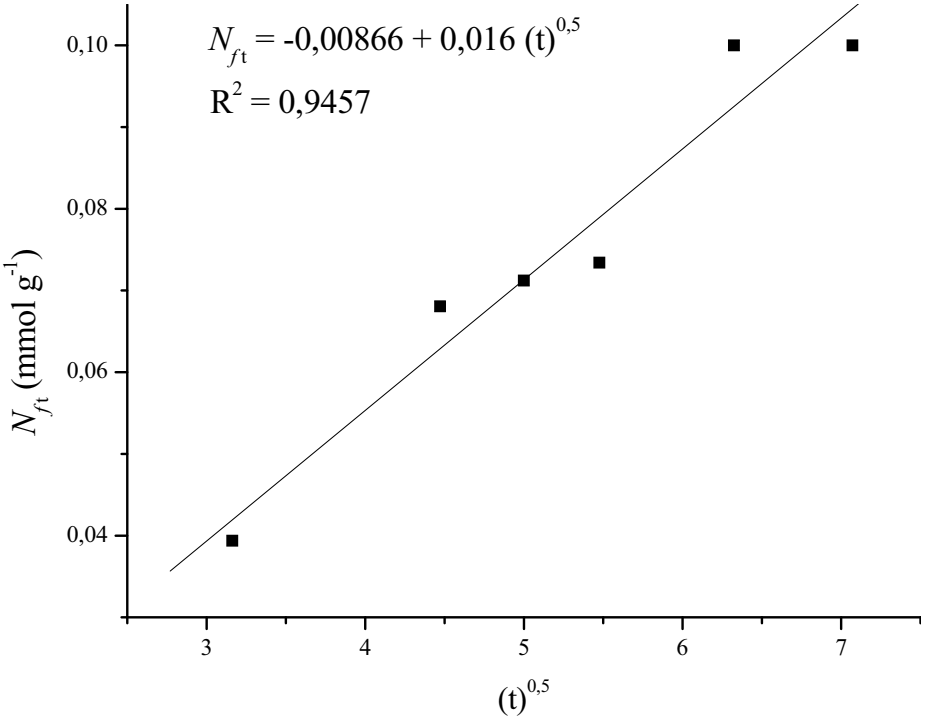
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 183 – Gráfico da cinética de adsorção do $NiCl_2$ sobre o ATD-SSQ em meio aquoso, gráfico de Boyd, relativo à difusão



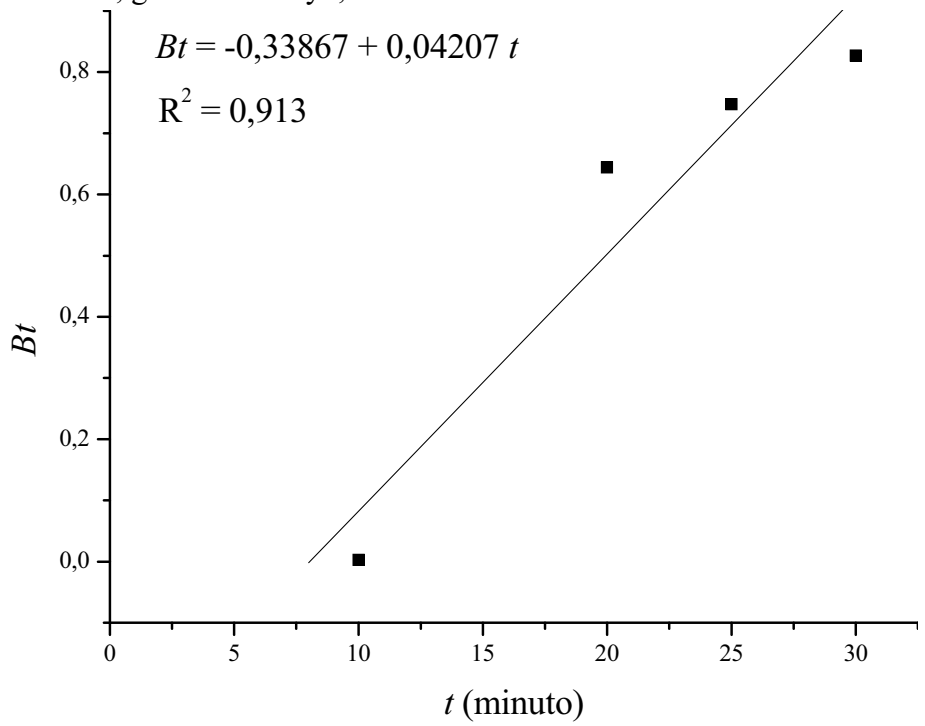
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 184 – Gráfico da cinética de adsorção do $NiCl_2$ sobre o ATD-SSQ em meio etanólico, linearizada conforme o modelo de difusão intrapartícula



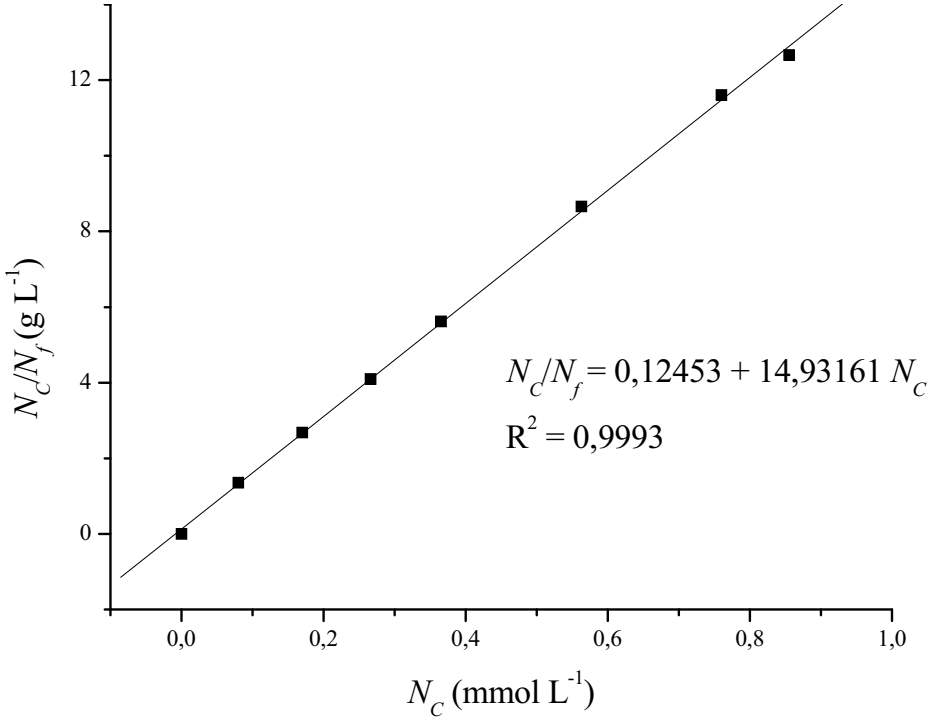
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 185 – Gráfico da cinética de adsorção do $NiCl_2$ sobre o ATD-SSQ em meio etanólico, gráfico de Boyd, relativo à difusão



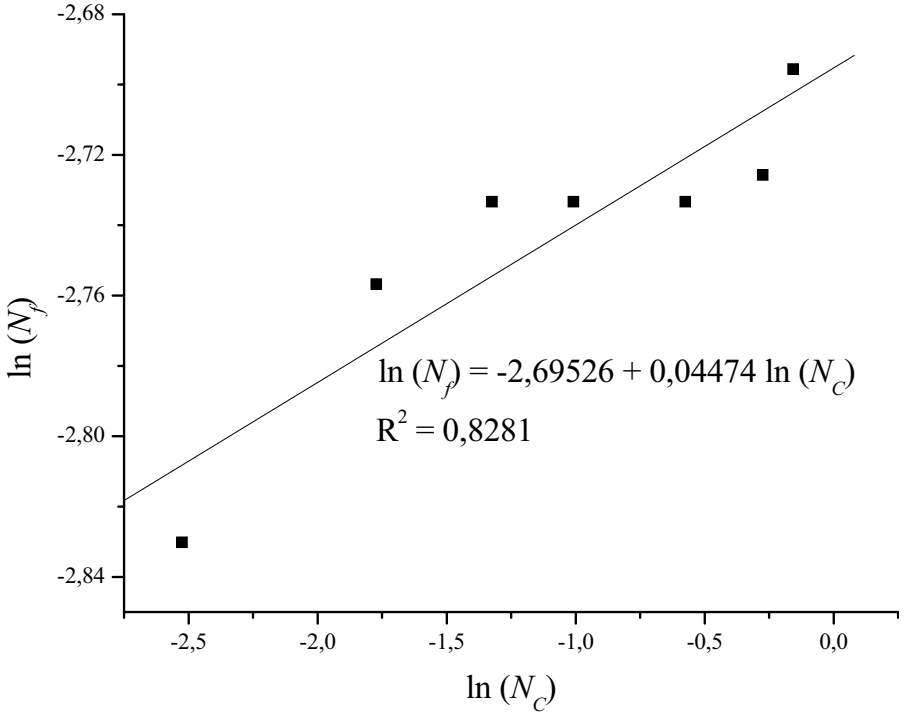
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 186 – Gráfico da isoterma de adsorção do $CuCl_2$ sobre o 2-MCP-SSQ em meio aquoso, linearizada conforme o modelo de adsorção de Langmuir



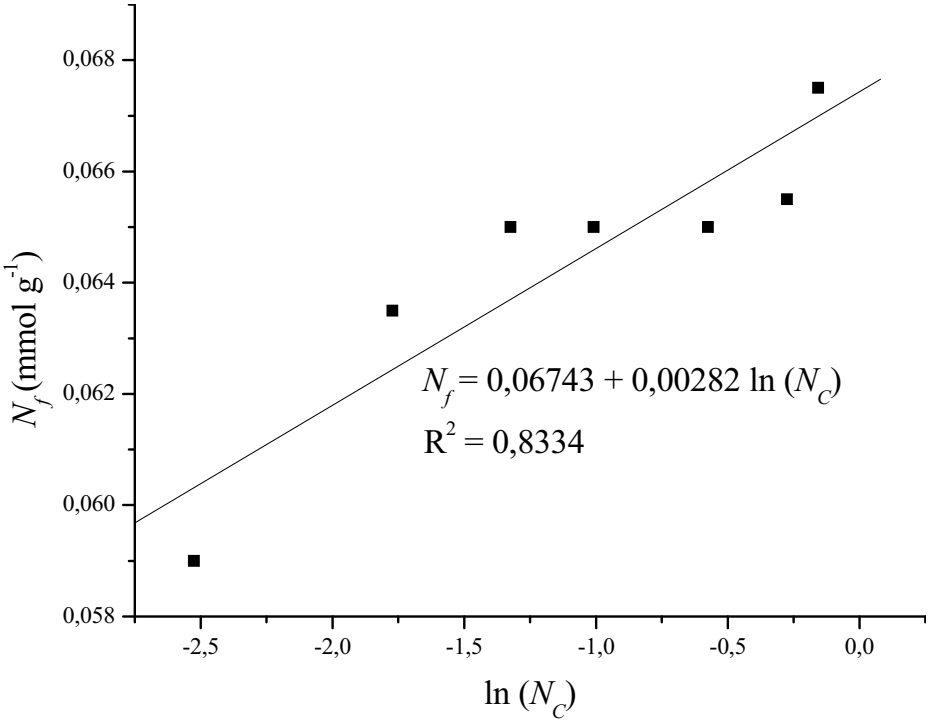
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 187 – Gráfico da isoterma de adsorção do $CuCl_2$ sobre o 2-MCP-SSQ em meio aquoso, linearizada conforme o modelo de adsorção de Freundlich



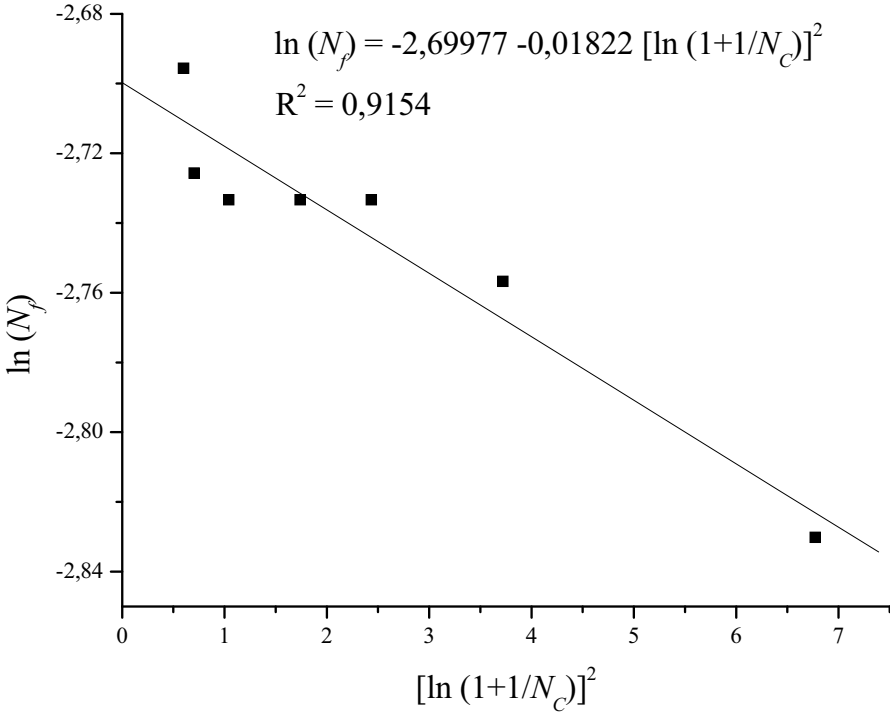
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 188 – Gráfico da isoterma de adsorção do $CuCl_2$ sobre o 2-MCP-SSQ em meio aquoso, linearizada conforme o modelo de adsorção de Temkin



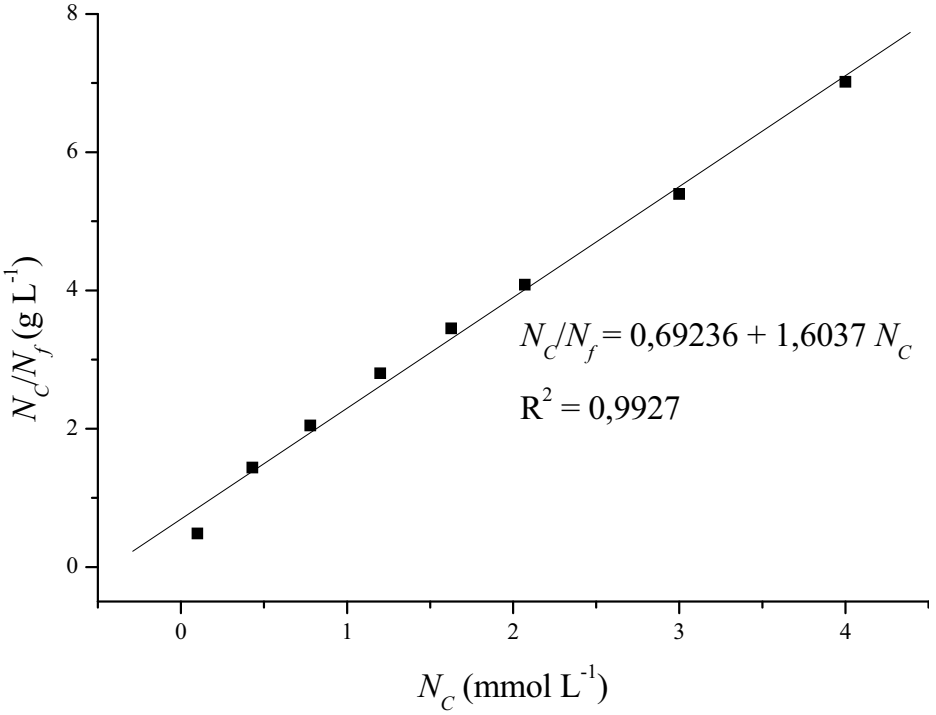
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 189 – Gráfico da isoterma de adsorção do $CuCl_2$ sobre o 2-MCP-SSQ em meio aquoso, linearizada conforme o modelo de adsorção de D-R



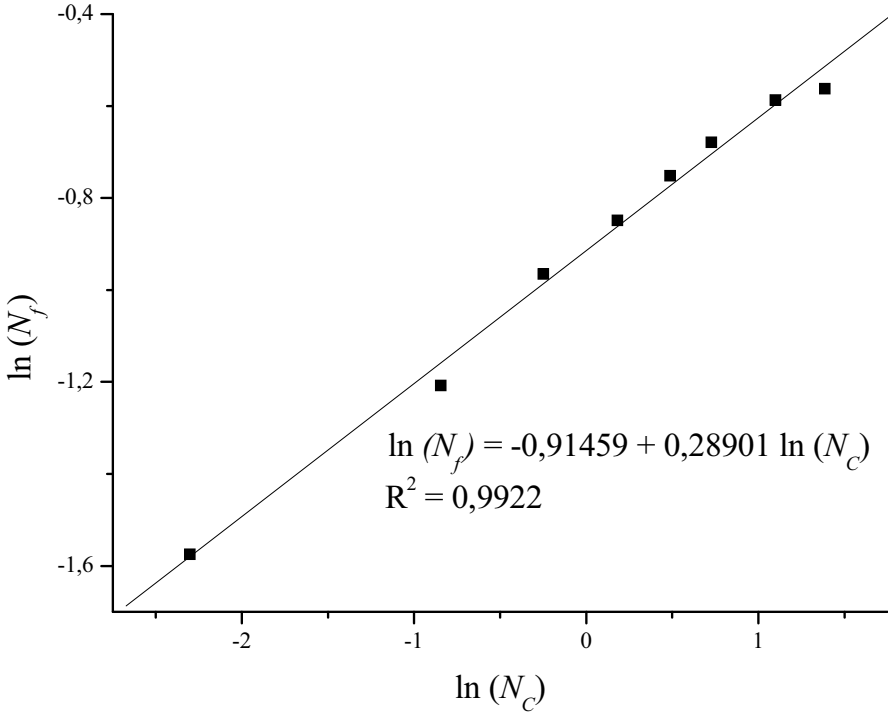
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 190 – Gráfico da isoterma da adsorção do $CuCl_2$ sobre o 2-MCP-SSQ em meio etanólico, linearizada conforme o modelo de adsorção de Langmuir



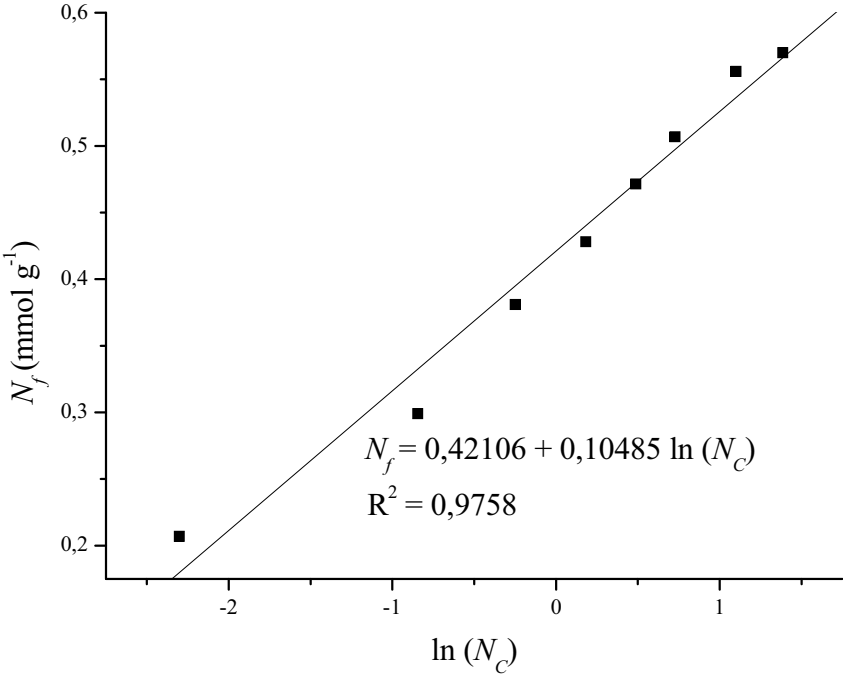
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 191 – Gráfico da isoterma da adsorção do $CuCl_2$ sobre o 2-MCP-SSQ em meio etanólico, linearizada conforme o modelo de adsorção de Freundlich



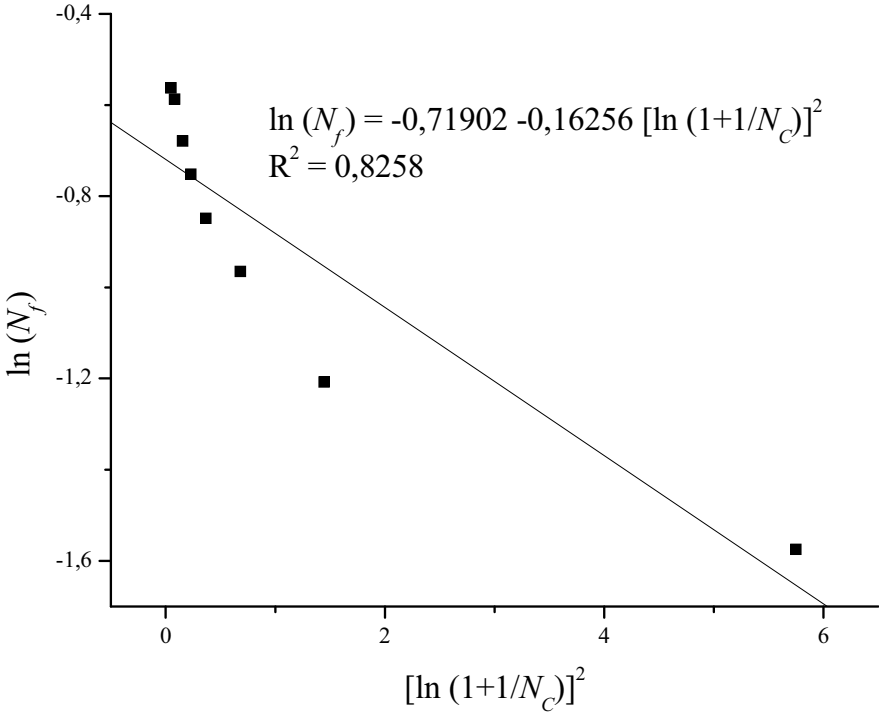
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 192 – Gráfico da isoterma de adsorção do $CuCl_2$ sobre o 2-MCP-SSQ em meio etanólico, linearizada conforme o modelo de adsorção de Temkin



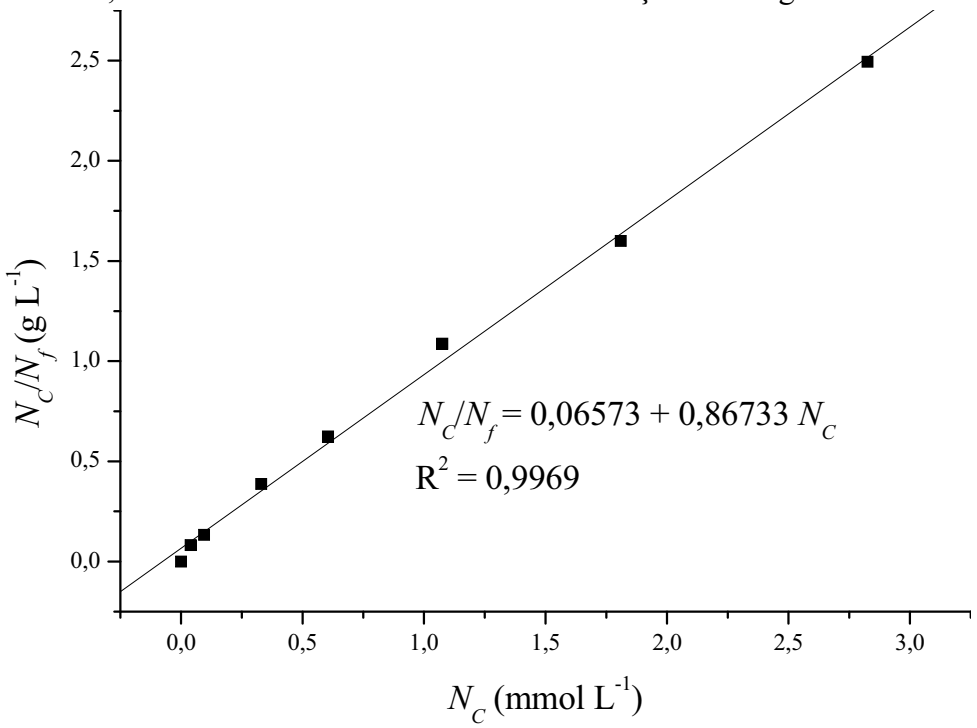
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 193 – Gráfico da isoterma de adsorção do $CuCl_2$ sobre o 2-MCP-SSQ em meio etanólico, linearizada conforme o modelo de D-R



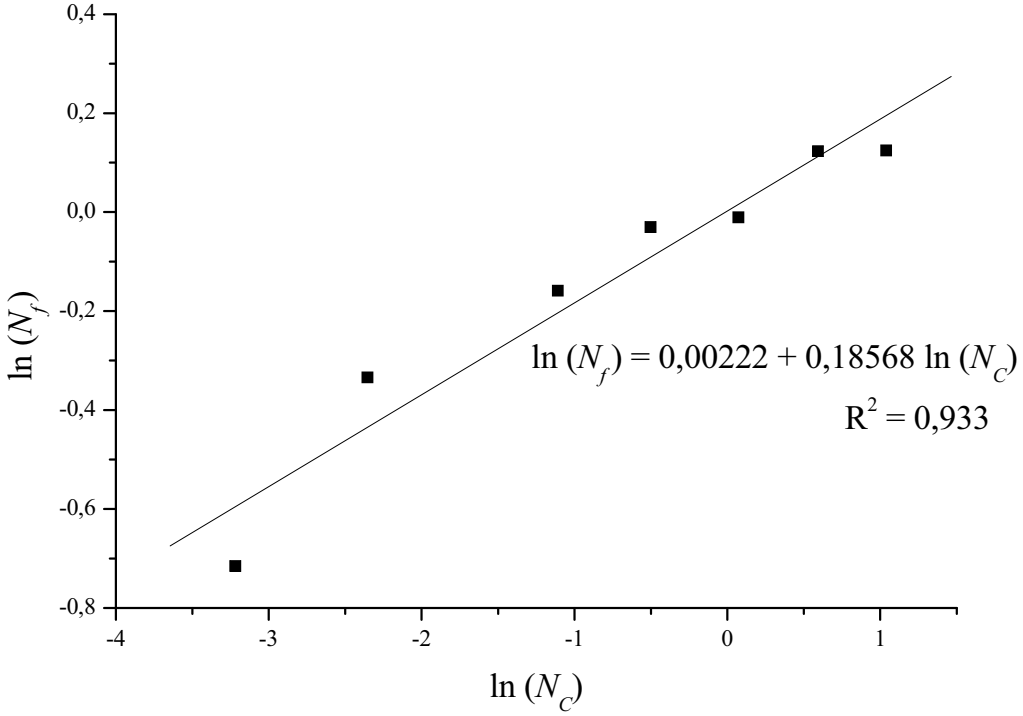
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 194 – Gráfico da isoterma de adsorção do $CuCl_2$ sobre o 2-MCP-SSQ em meio cetônico, linearizada conforme o modelo de adsorção de Langmuir



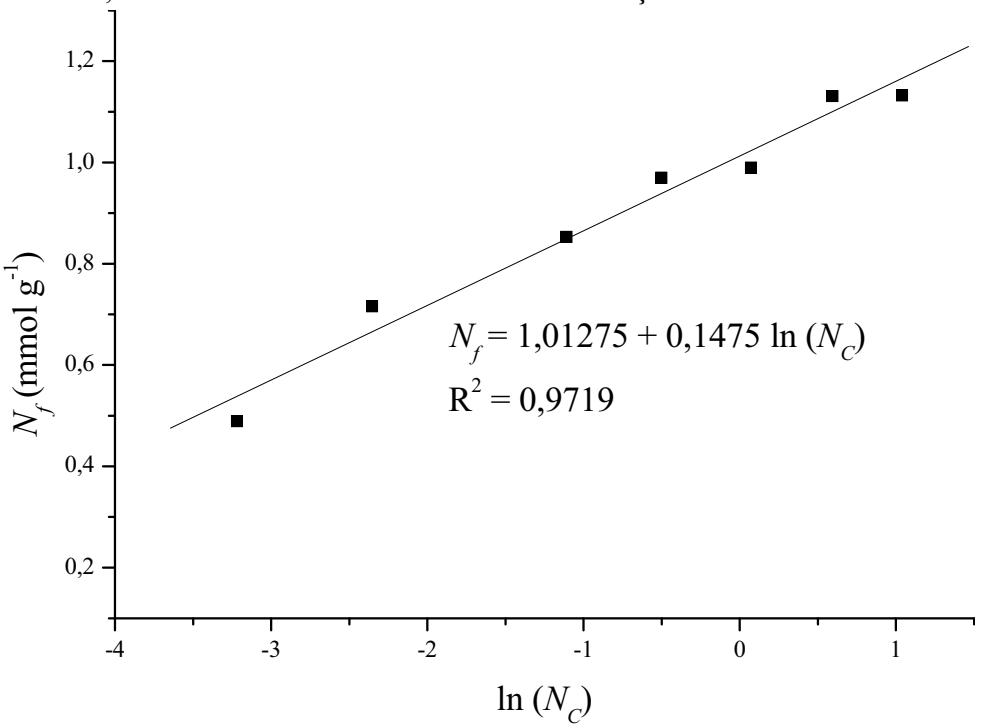
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 195 – Gráfico da isoterma de adsorção do $CuCl_2$ sobre o 2-MCP-SSQ em meio cetônico, linearizada conforme o modelo de adsorção de Freundlich



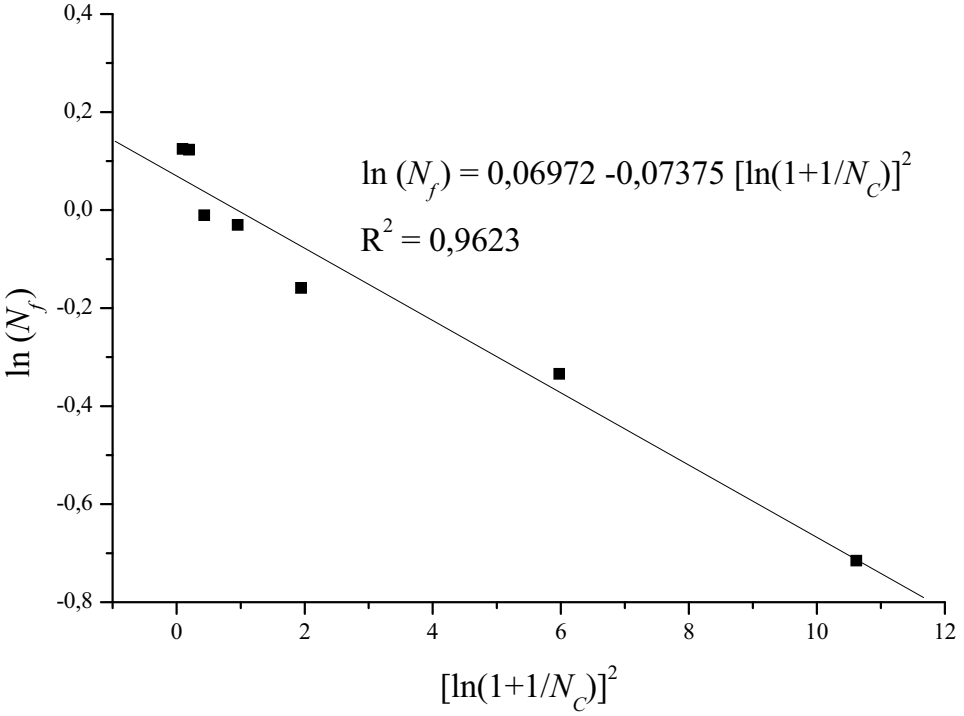
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 196 – Gráfico da isoterma de adsorção do $CuCl_2$ sobre o 2-MCP-SSQ em meio cetônico, linearizada conforme o modelo de adsorção de Temkin



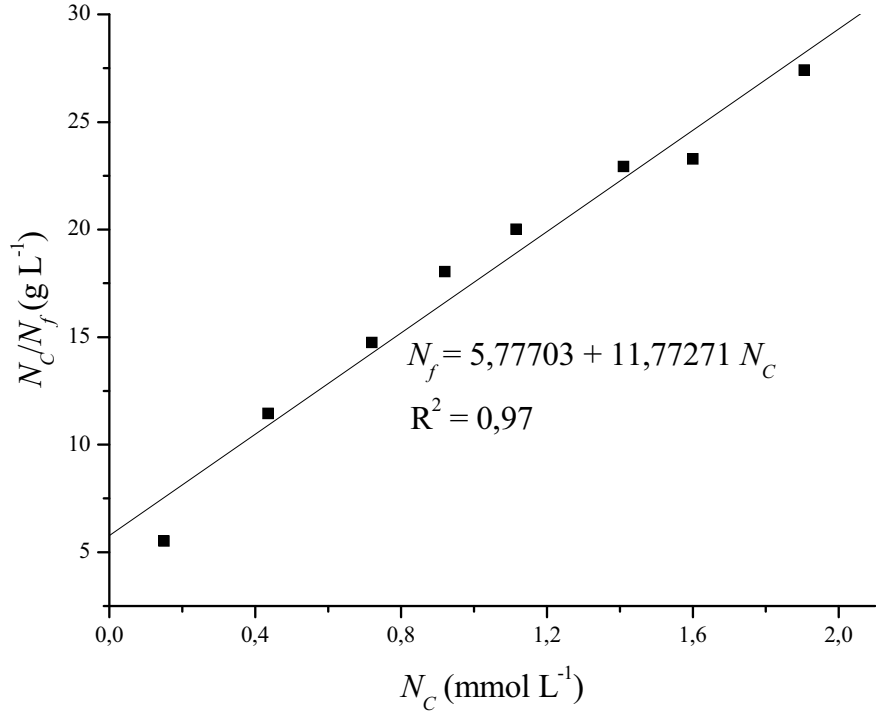
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 197 – Gráfico da isoterma de adsorção do $CuCl_2$ sobre o 2-MCP-SSQ em meio cetônico, linearizada conforme o modelo de adsorção de D-R



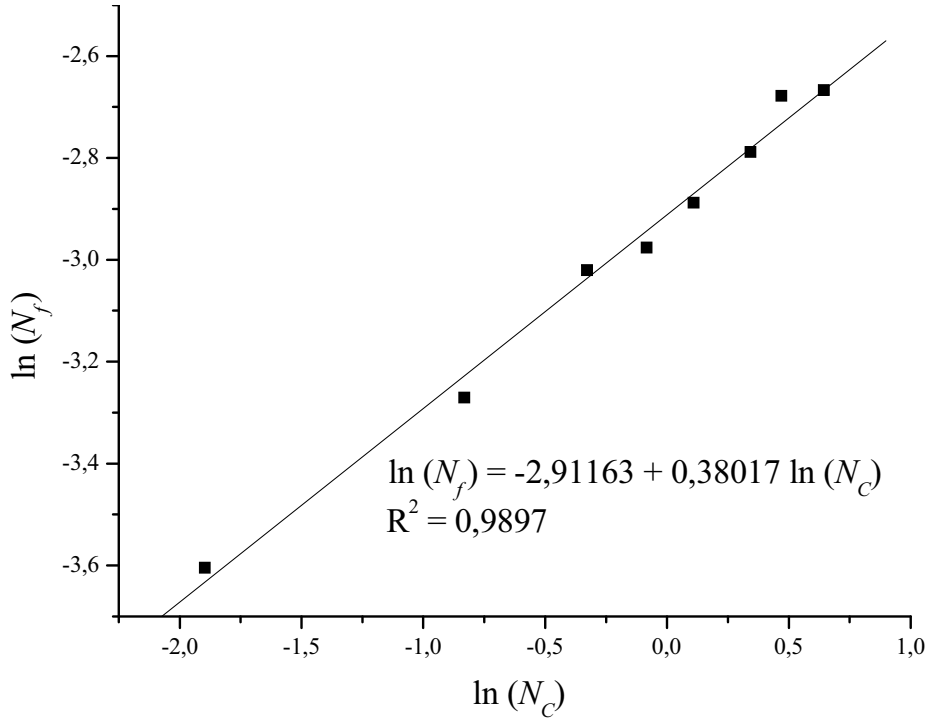
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 198 – Gráfico da isoterma de adsorção do $CuBr_2$ sobre o 2-MCP-SSQ em meio aquoso, linearizada conforme o modelo de adsorção de Langmuir



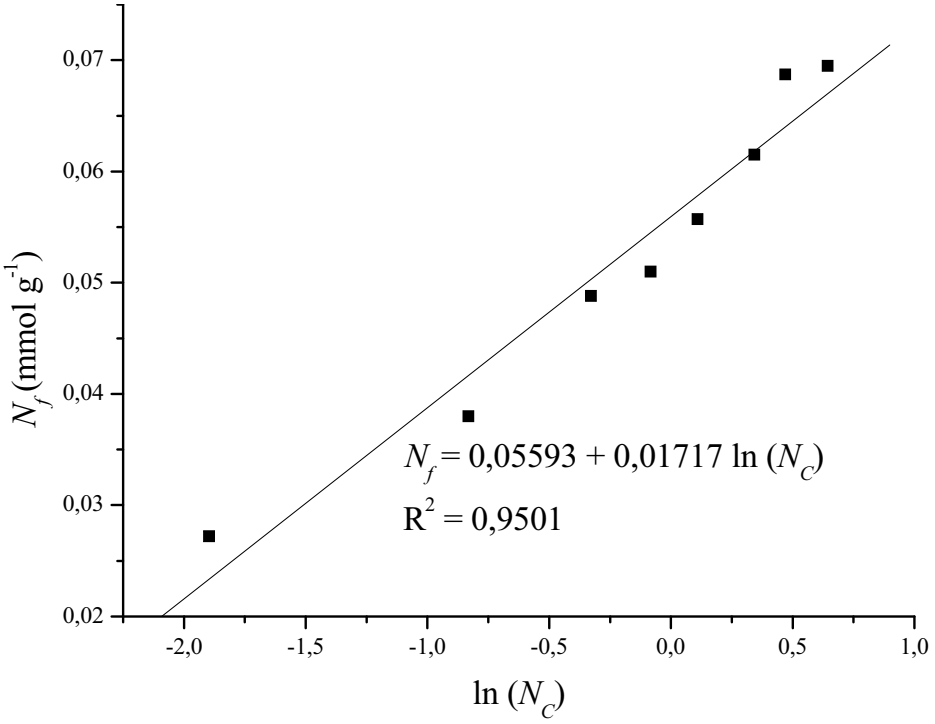
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 199 – Gráfico da isoterma de adsorção do $CuBr_2$ sobre o 2-MCP-SSQ em meio aquoso, linearizada conforme o modelo de adsorção de Freundlich



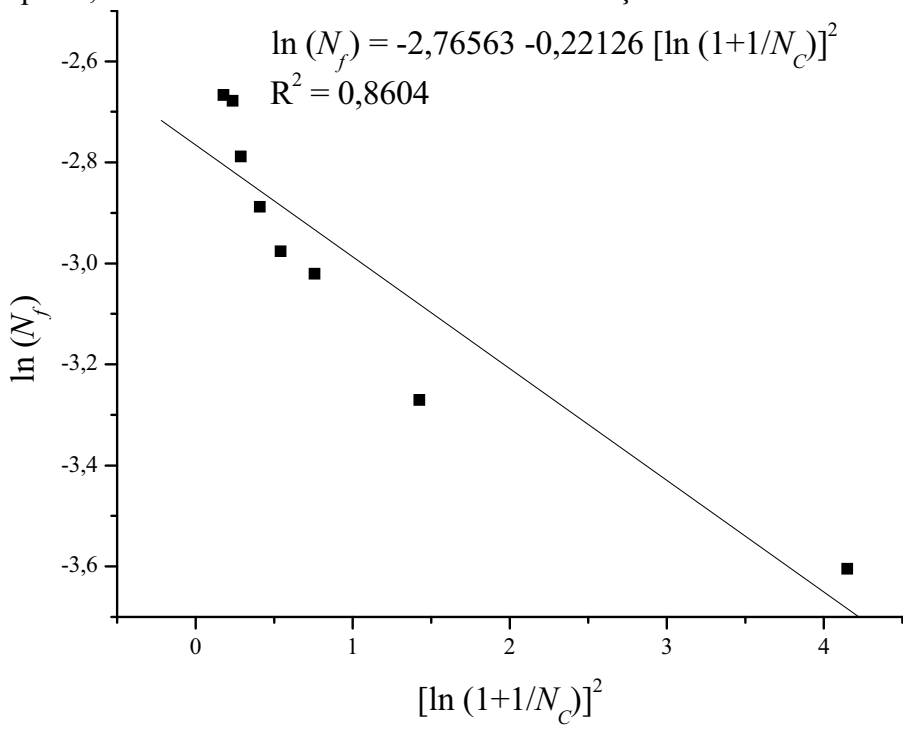
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 200 – Gráfico da isoterma de adsorção do $CuBr_2$ sobre o 2-MCP-SSQ em meio aquoso, linearizada conforme o modelo de adsorção de Temkin



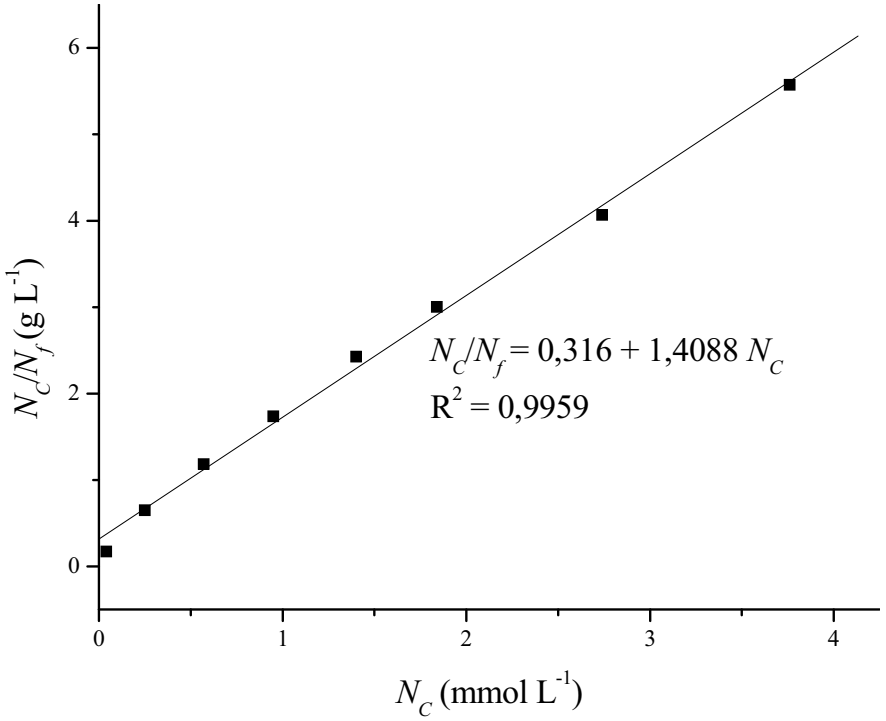
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 201 – Gráfico da isoterma de adsorção do $CuBr_2$ sobre o 2-MCP-SSQ em meio aquoso, linearizada conforme o modelo de adsorção de D-R



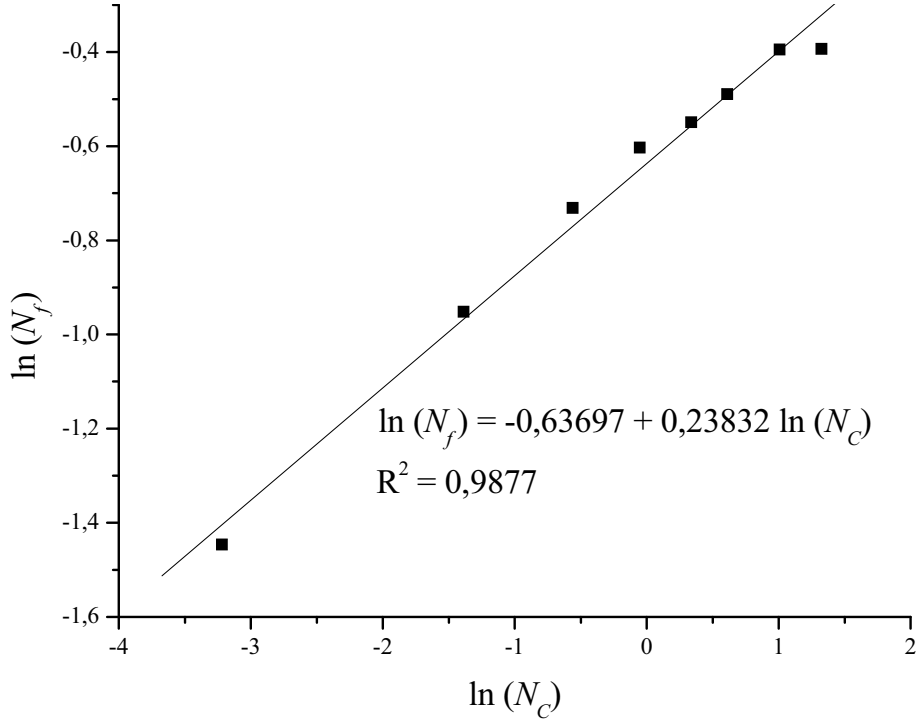
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 202 – Gráfico da isoterma de adsorção do $CuBr_2$ sobre o 2-MCP-SSQ em meio etanólico, linearizada conforme o modelo de adsorção de Langmuir



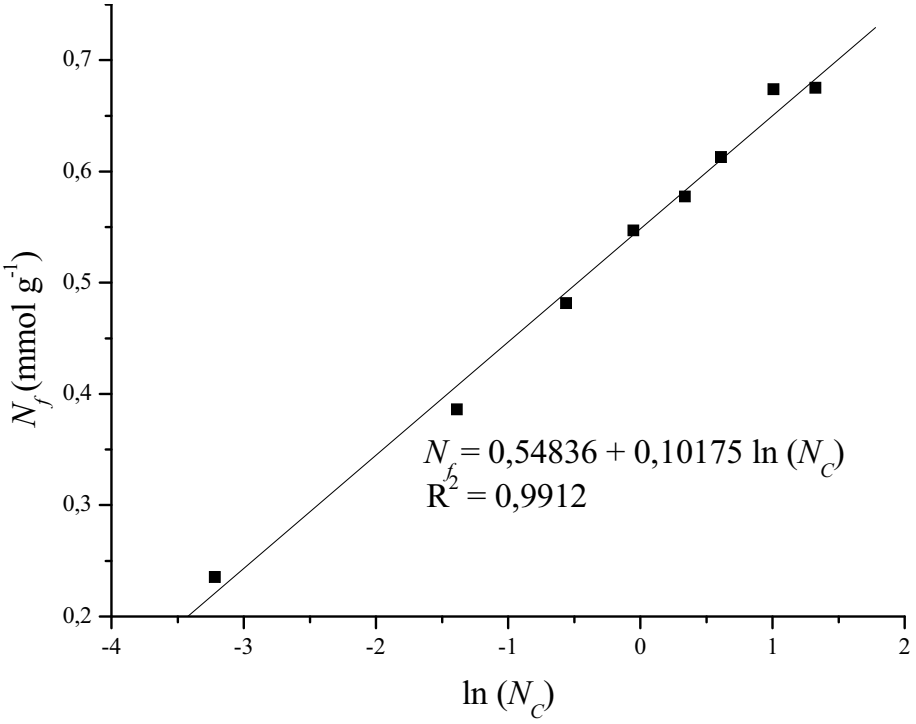
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 203 – Gráfico da isoterma de adsorção do $CuBr_2$ sobre o 2-MCP-SSQ em meio etanólico, linearizada conforme o modelo de adsorção de Freundlich



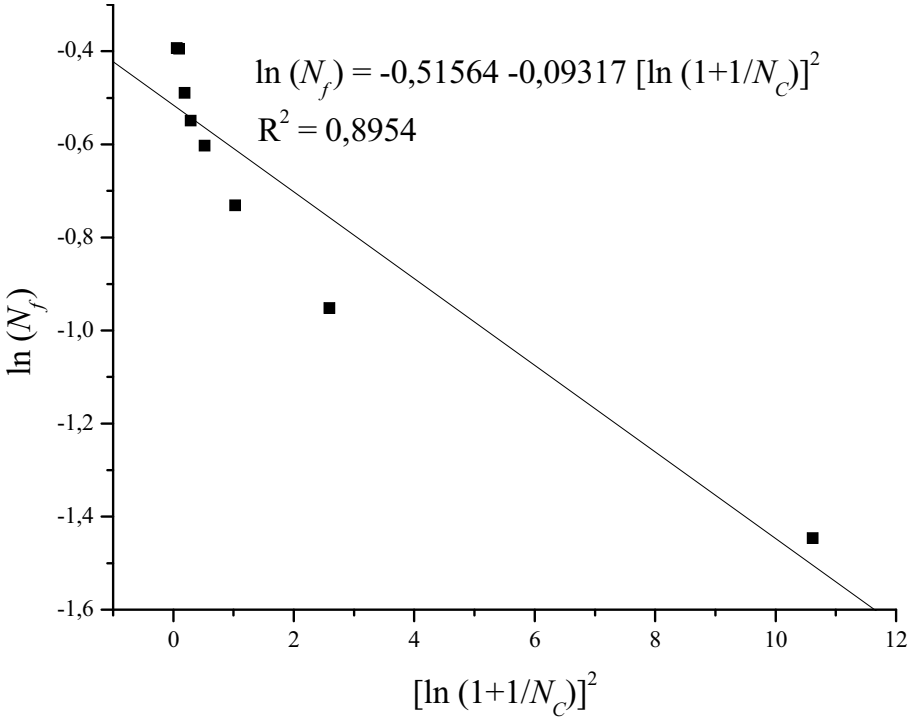
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 204 – Gráfico da isoterma de adsorção do $CuBr_2$ sobre o 2-MCP-SSQ em meio etanólico, linearizada conforme o modelo de adsorção de Temkin



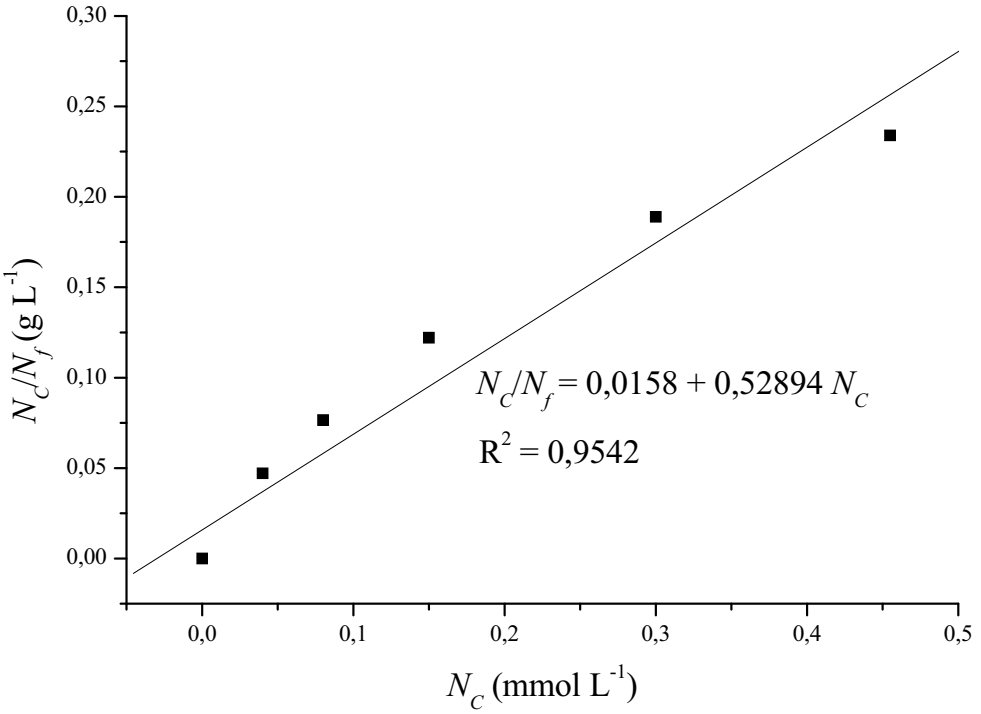
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 205 – Gráfico da isoterma de adsorção do $CuBr_2$ sobre o 2-MCP-SSQ em meio etanólico, linearizada conforme o modelo de adsorção de D-R



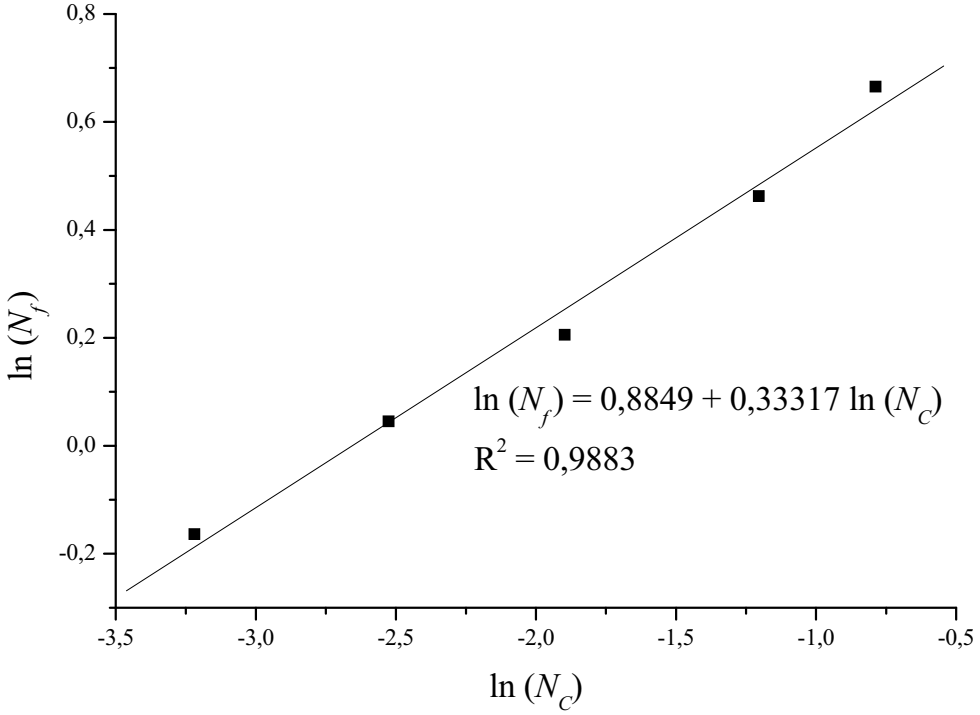
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 206 – Gráfico da isoterma de adsorção do $CuBr_2$ sobre o 2-MCP-SSQ em meio cetônico, linearizada conforme o modelo de adsorção de Langmuir



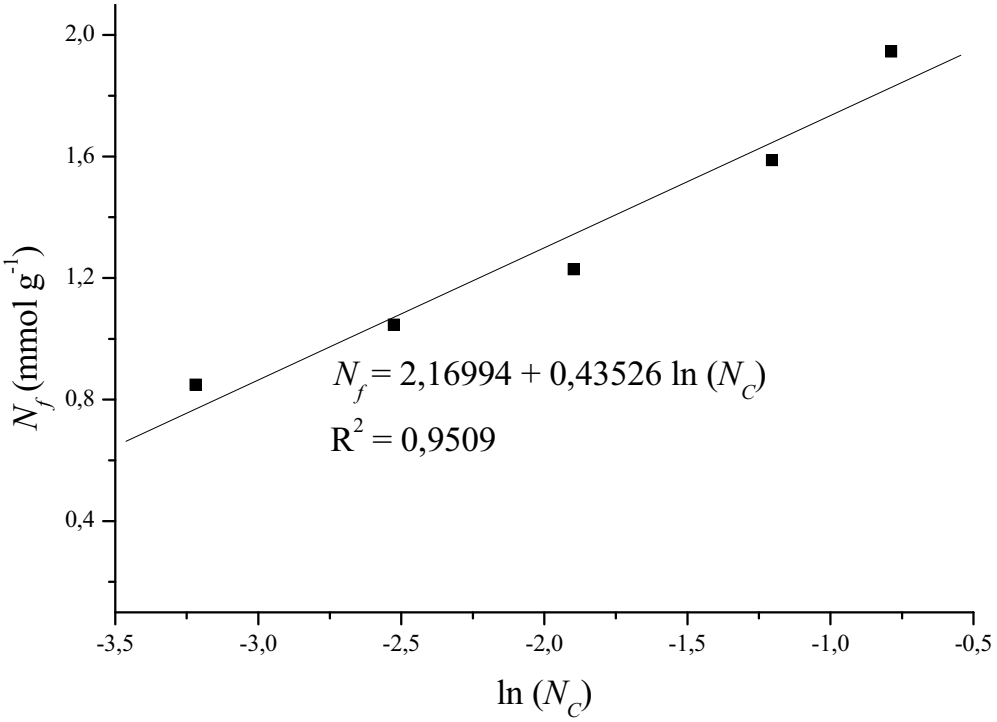
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 207 – Gráfico da isoterma de adsorção do $CuBr_2$ sobre o 2-MCP-SSQ em meio cetônico, linearizada conforme o modelo de adsorção de Freundlich



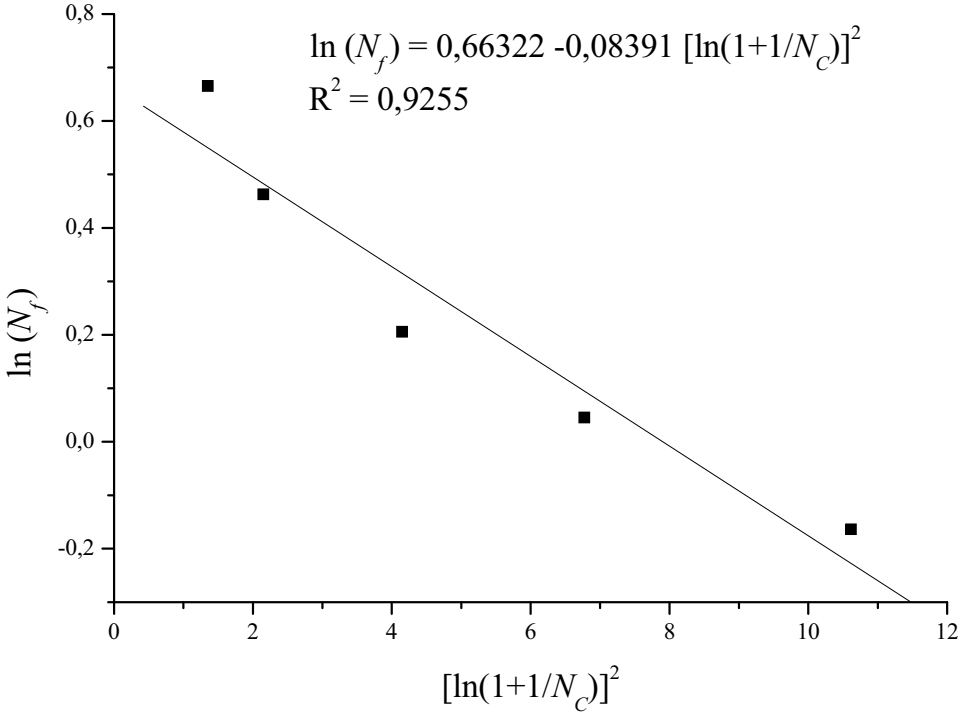
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 208 – Gráfico da isoterma de adsorção do $CuBr_2$ sobre o 2-MCP-SSQ em meio cetônico, linearizada conforme o modelo de adsorção de Temkin



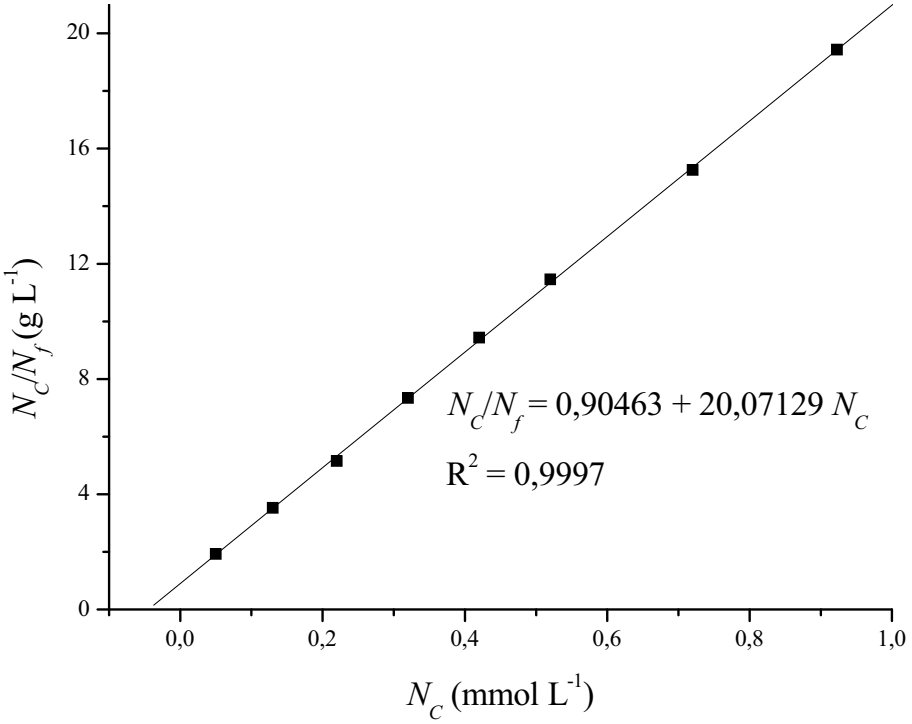
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 209 – Gráfico da isoterma de adsorção do $CuBr_2$ sobre o 2-MCP-SSQ em meio cetônico, linearizada conforme o modelo de adsorção de D-R



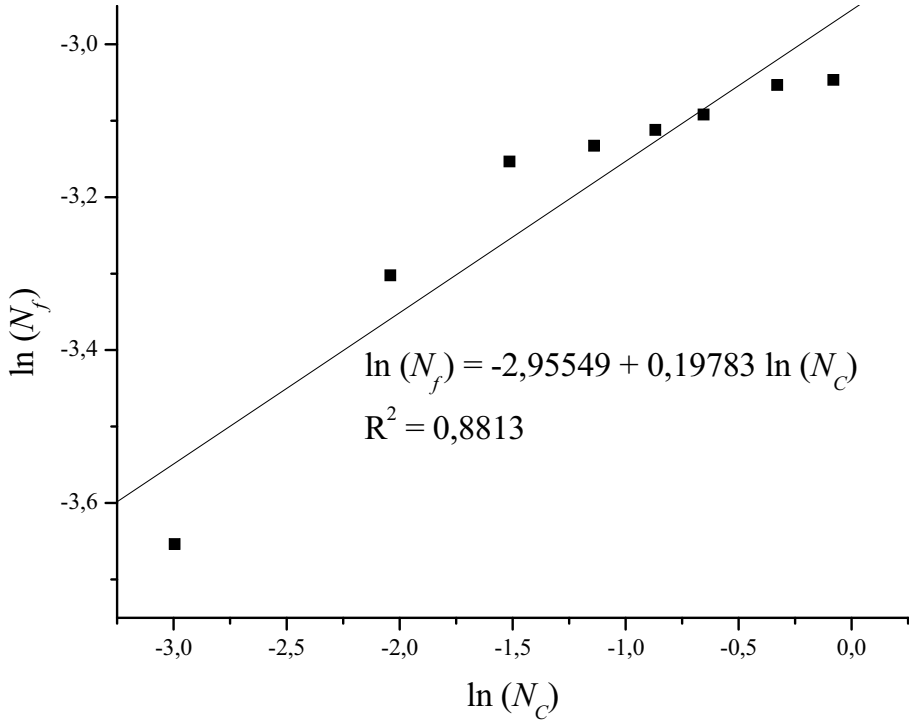
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 210 – Gráfico da isoterma de adsorção do $Cu(ClO_4)_2\,6H_2O$ (II) sobre o 2-MCP-SSQ em meio aquoso, linearizada conforme o modelo de adsorção de Langmuir



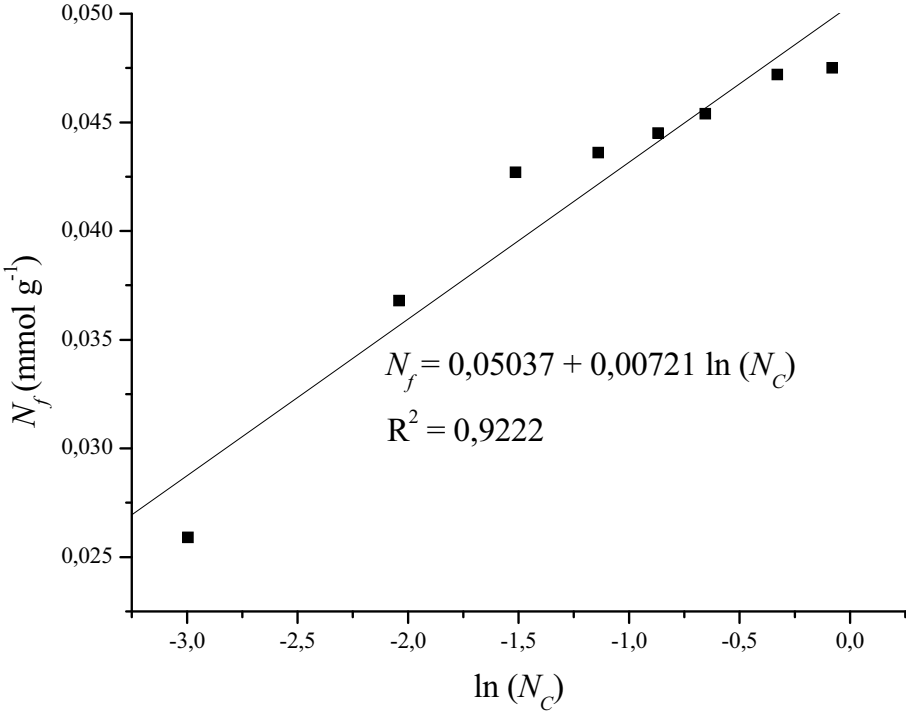
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 211 – Gráfico da isoterma de adsorção do $Cu(ClO_4)_2\,6H_2O$ (II) sobre o 2-MCP-SSQ em meio aquoso, linearizada conforme o modelo de adsorção de Freundlich



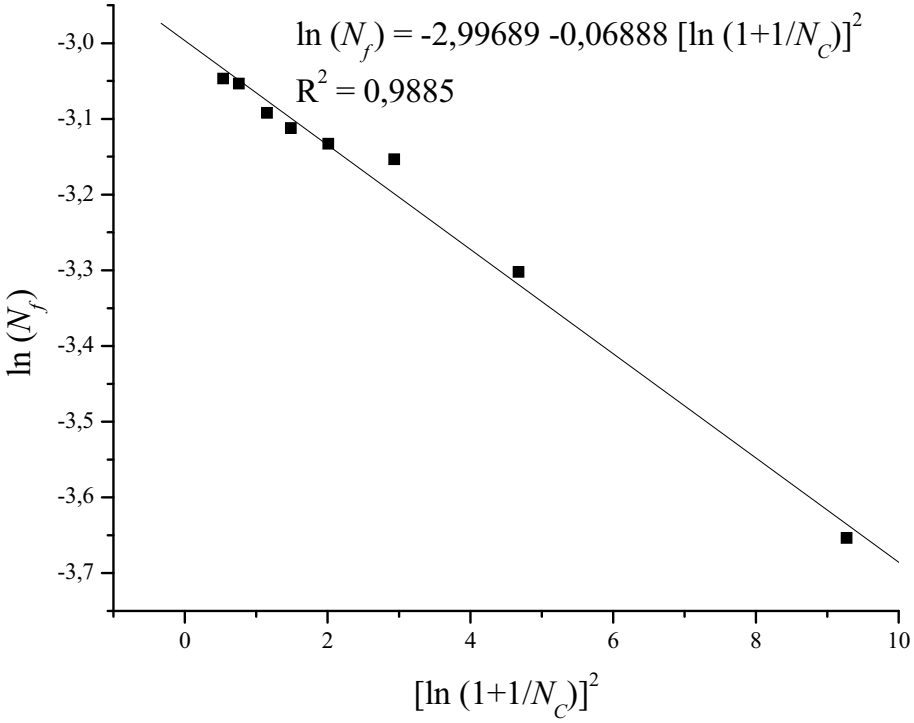
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 212 – Gráfico da isoterma de adsorção do $Cu(ClO_4)_2\,6H_2O$ (II) sobre o 2-MCP-SSQ em meio aquoso, linearizada conforme o modelo de adsorção de Temkin



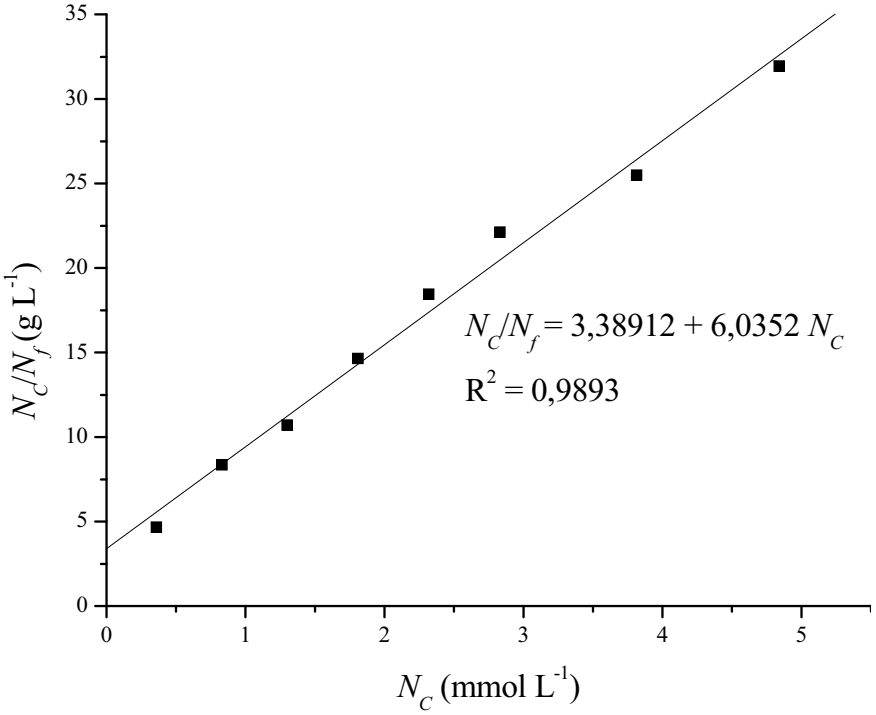
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 213 – Gráfico da isoterma de adsorção do $Cu(ClO_4)_2\,6H_2O$ (II) sobre o 2-MCP-SSQ em meio aquoso, linearizada conforme o modelo de adsorção de D-R



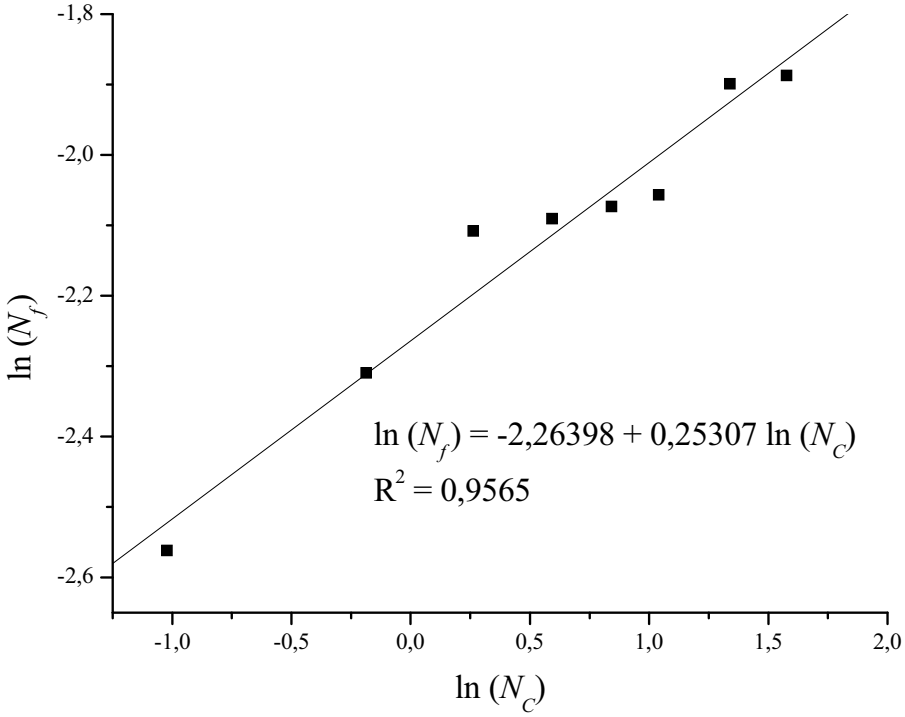
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 214 – Gráfico da isoterma de adsorção do $Cu(ClO_4)_2\,6H_2O$ (II) sobre o 2-MCP-SSQ em meio etanólico, linearizada conforme o modelo de adsorção de Langmuir



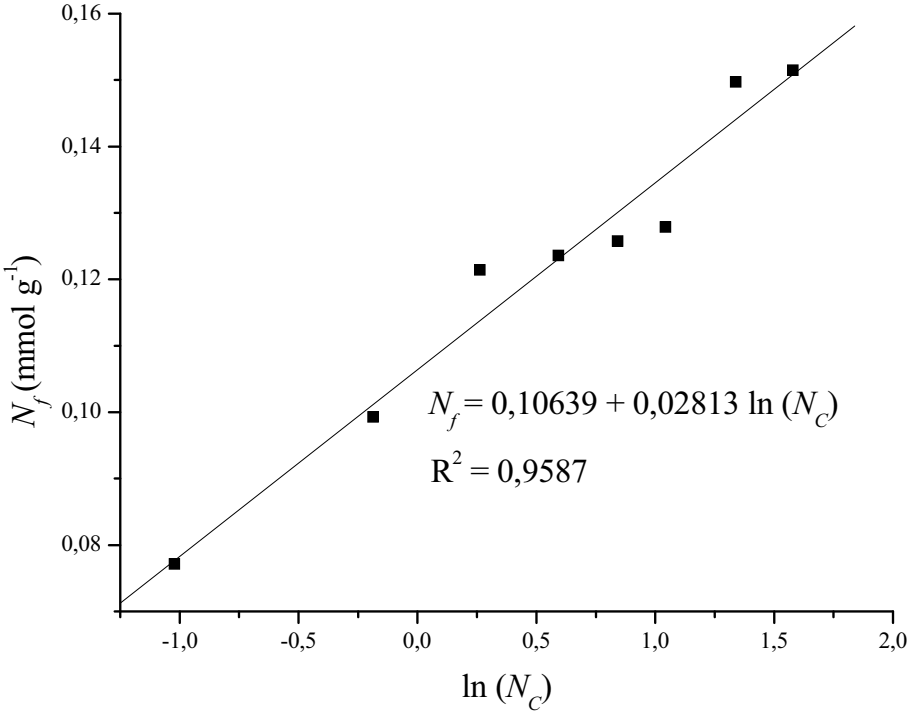
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 215 – Gráfico da isoterma de adsorção do $Cu(ClO_4)_2\,6H_2O$ (II) sobre o 2-MCP-SSQ em meio etanólico, linearizada conforme o modelo de adsorção de Freundlich



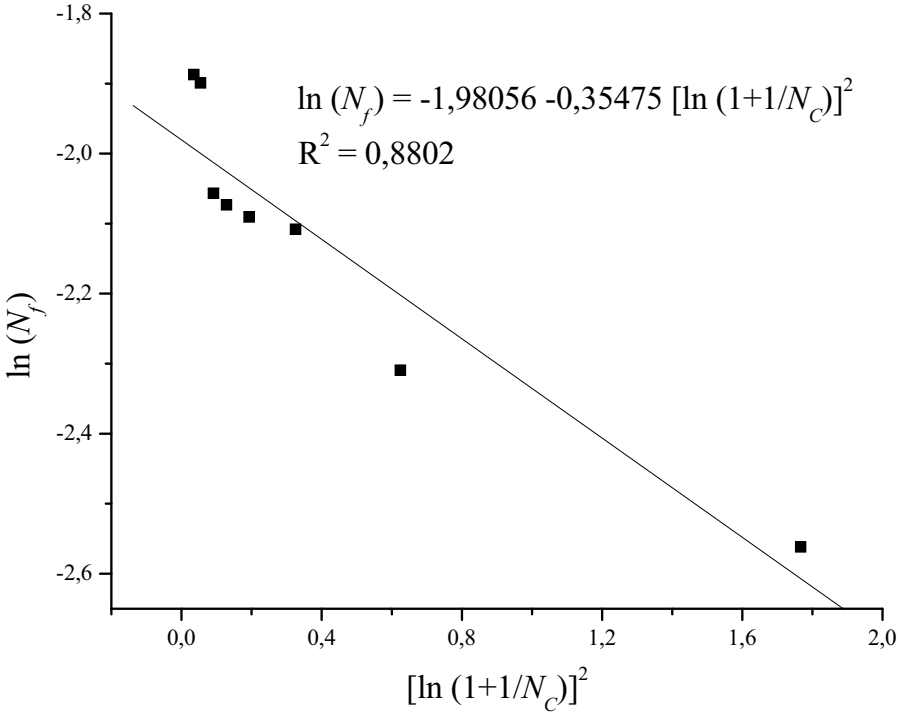
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 216 – Gráfico da isoterma de adsorção do $Cu(ClO_4)_2\,6H_2O$ (II) sobre o 2-MCP-SSQ em meio etanólico, linearizada conforme o modelo de adsorção de Temkin



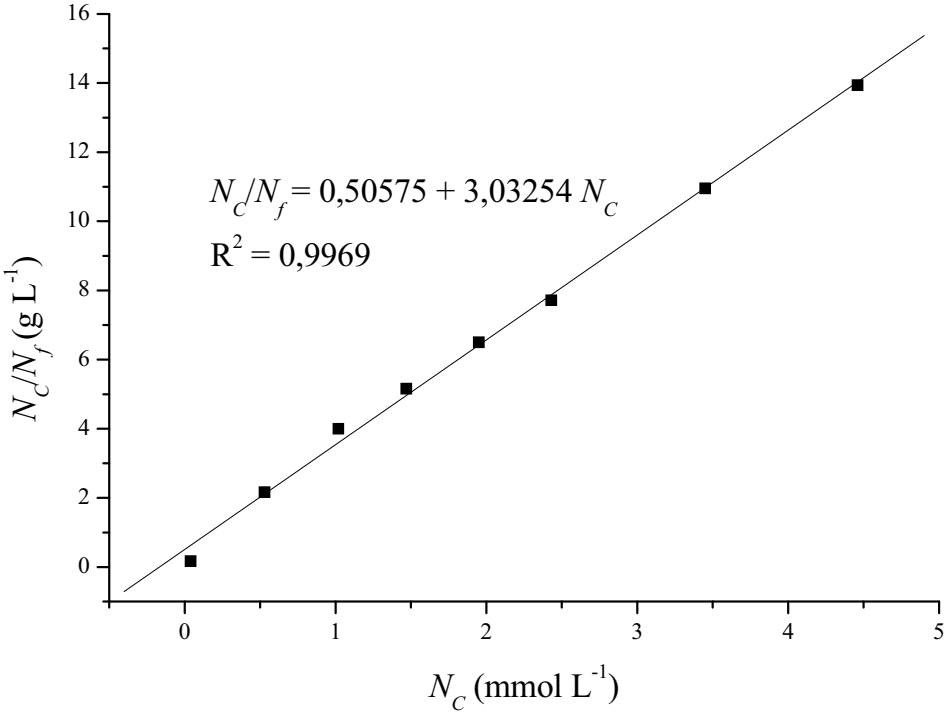
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 217 – Gráfico da isoterma de adsorção do $Cu(ClO_4)_2\,6H_2O$ (II) sobre o 2-MCP-SSQ em meio etanólico, linearizada conforme o modelo de adsorção de D-R



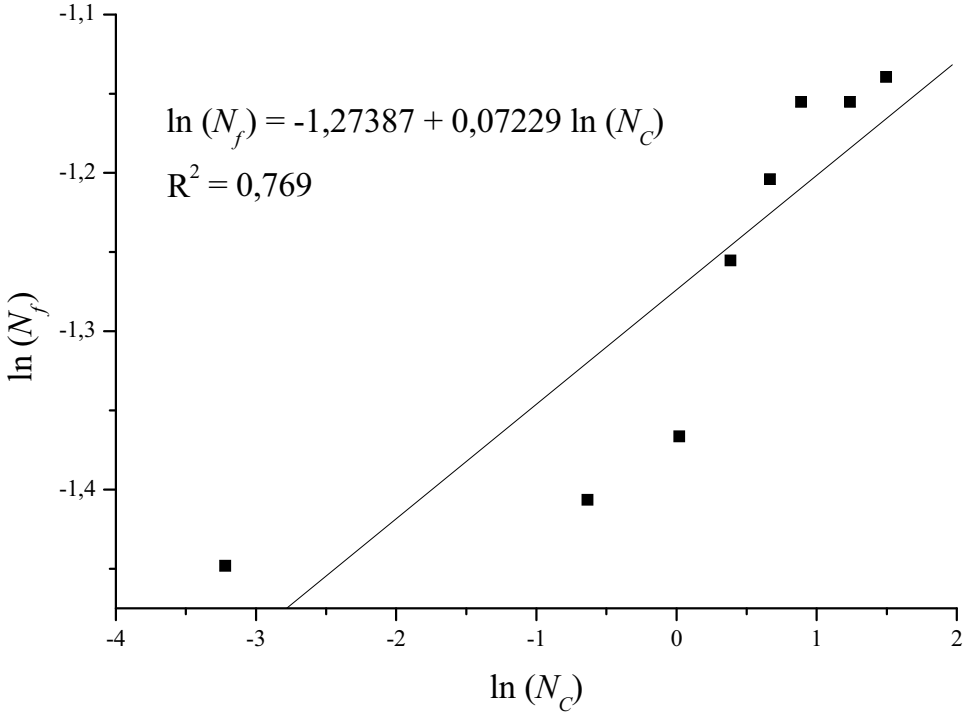
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 218 – Gráfico da isoterma de adsorção do $Cu(ClO_4)_2\,6H_2O$ (II) sobre o 2-MCP-SSQ em meio cetônico, linearizada conforme o modelo de adsorção de Langmuir



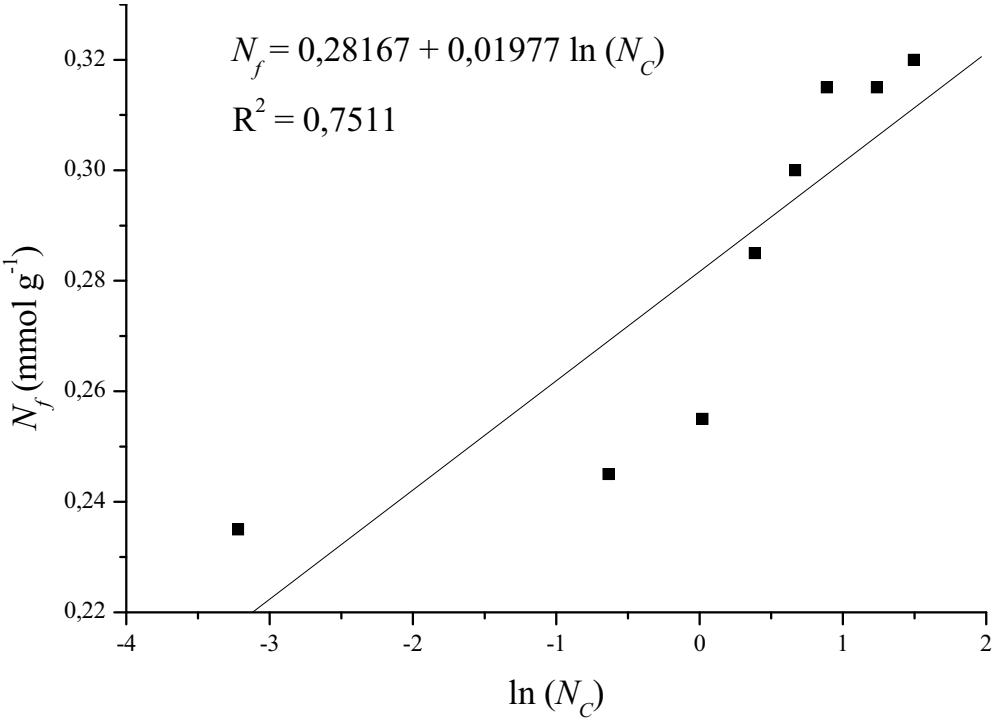
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 219 – Gráfico da isoterma de adsorção do $Cu(ClO_4)_2\,6H_2O$ (II) sobre o 2-MCP-SSQ em meio cetônico, linearizada conforme o modelo de adsorção de Freundlich



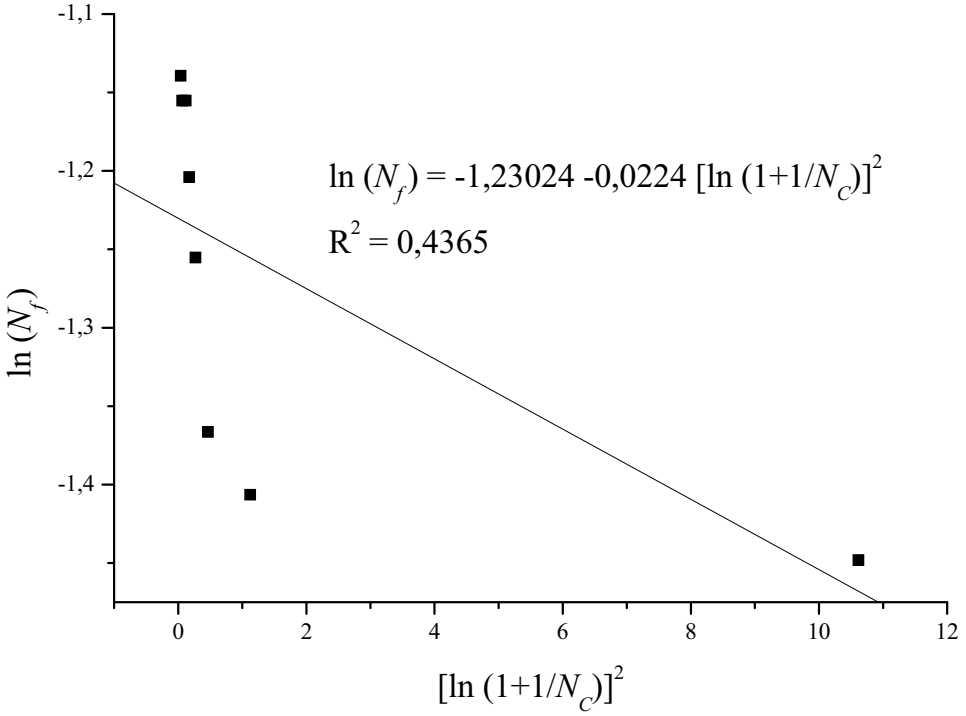
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 220 – Gráfico da isoterma de adsorção do $Cu(ClO_4)_2\,6H_2O$ (II) sobre o 2-MCP-SSQ em meio cetônico, linearizada conforme o modelo de adsorção de Temkin



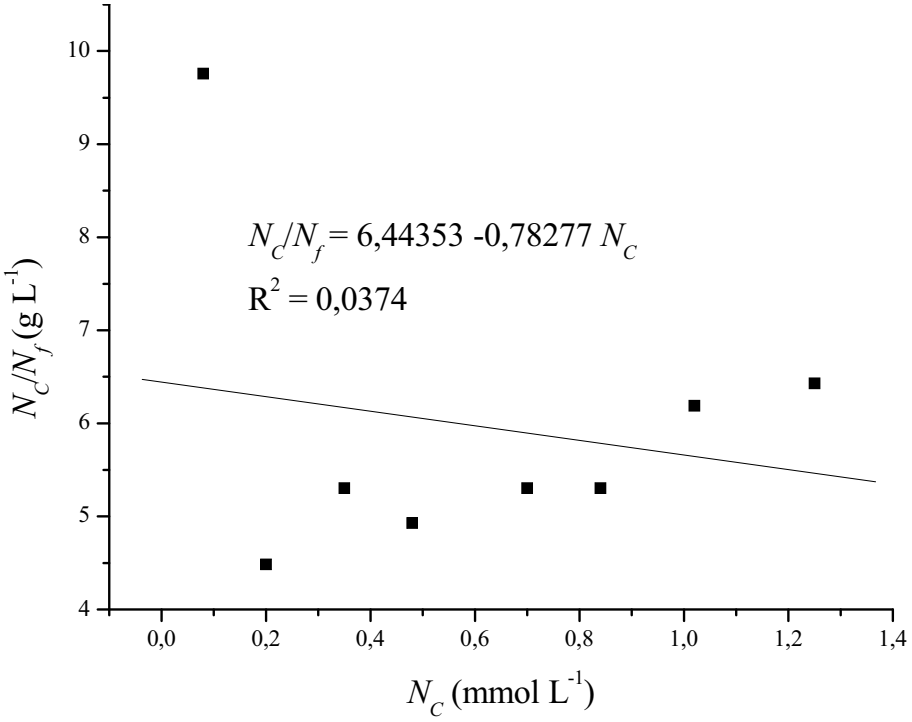
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 221 – Gráfico da isoterma de adsorção do $Cu(ClO_4)_2\,6H_2O$ (II) sobre o 2-MCP-SSQ em meio cetônico, linearizada conforme o modelo de adsorção de D-R



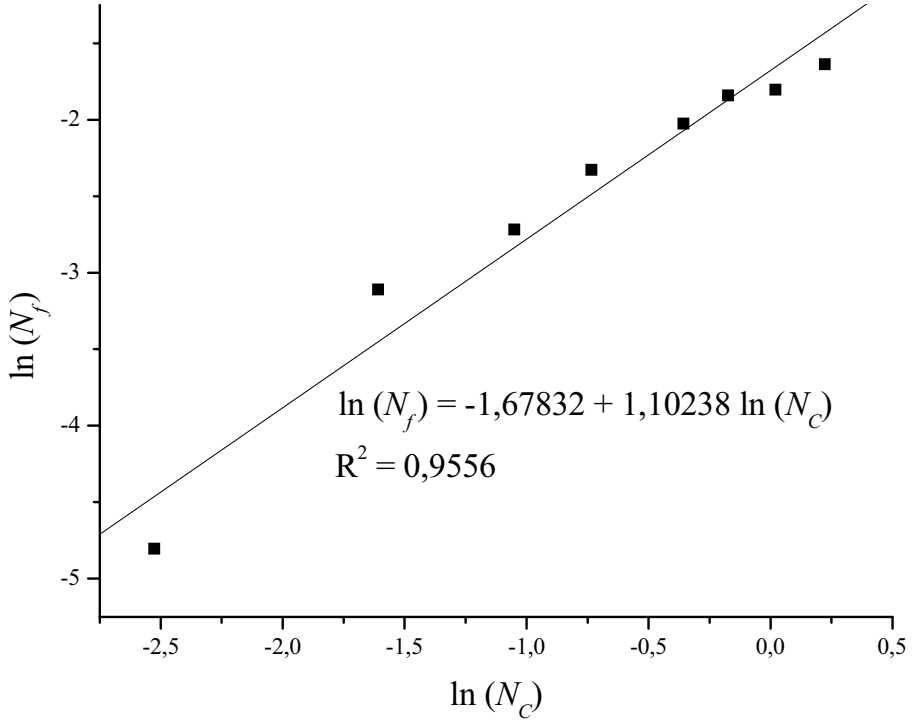
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 222 – Gráfico da isoterma de adsorção do $CoCl_2$ sobre o 2-MCP-SSQ em meio aquoso, linearizada conforme o modelo de adsorção de Langmuir



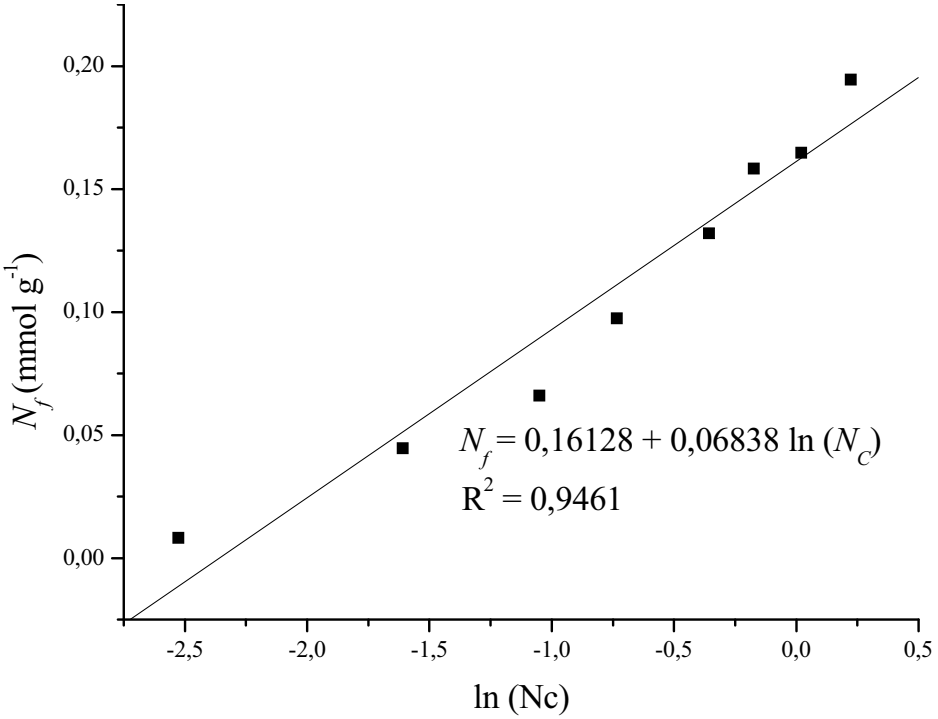
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 223 – Gráfico da isoterma de adsorção do $CoCl_2$ sobre o 2-MCP-SSQ em meio aquoso, linearizada conforme o modelo de adsorção de Freundlich



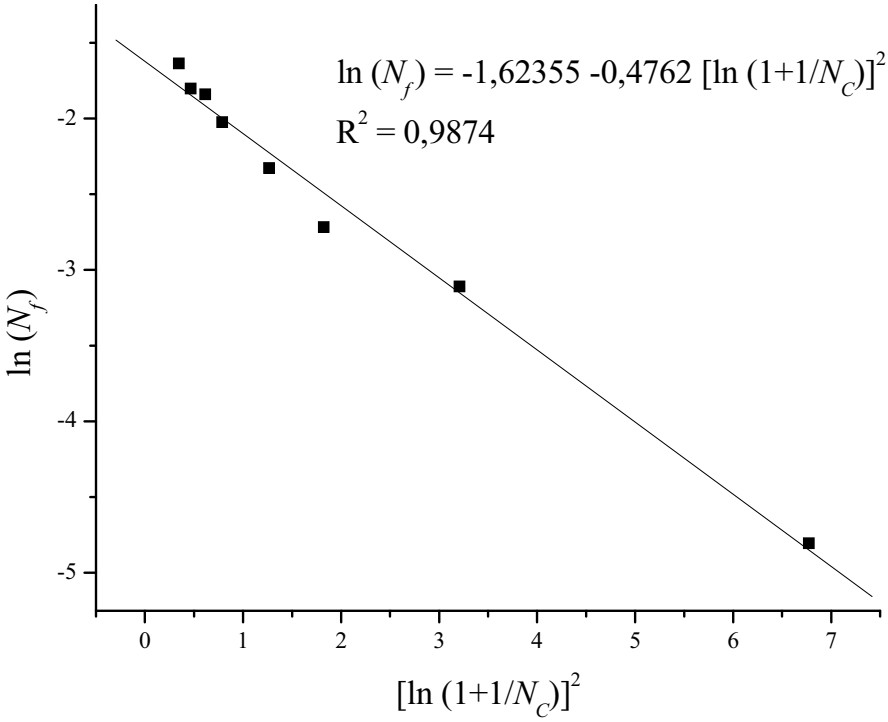
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 224 – Gráfico da isoterma de adsorção do $CoCl_2$ sobre o 2-MCP-SSQ em meio aquoso, linearizada conforme o modelo de adsorção de Temkin



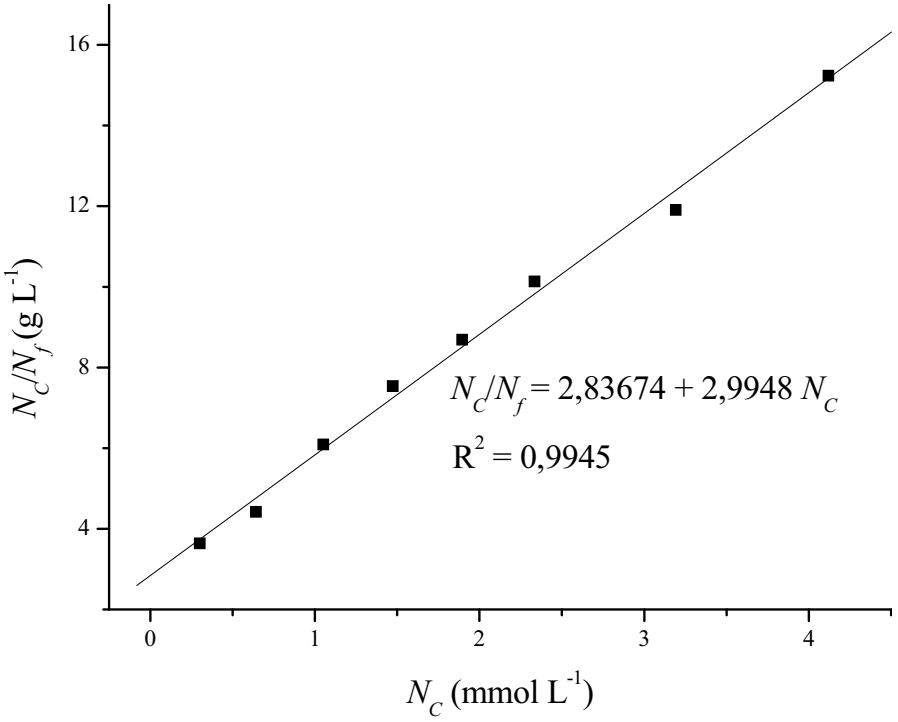
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 225 – Gráfico da isoterma de adsorção do $CoCl_2$ sobre o 2-MCP-SSQ em meio aquoso, linearizada conforme o modelo de adsorção de D-R



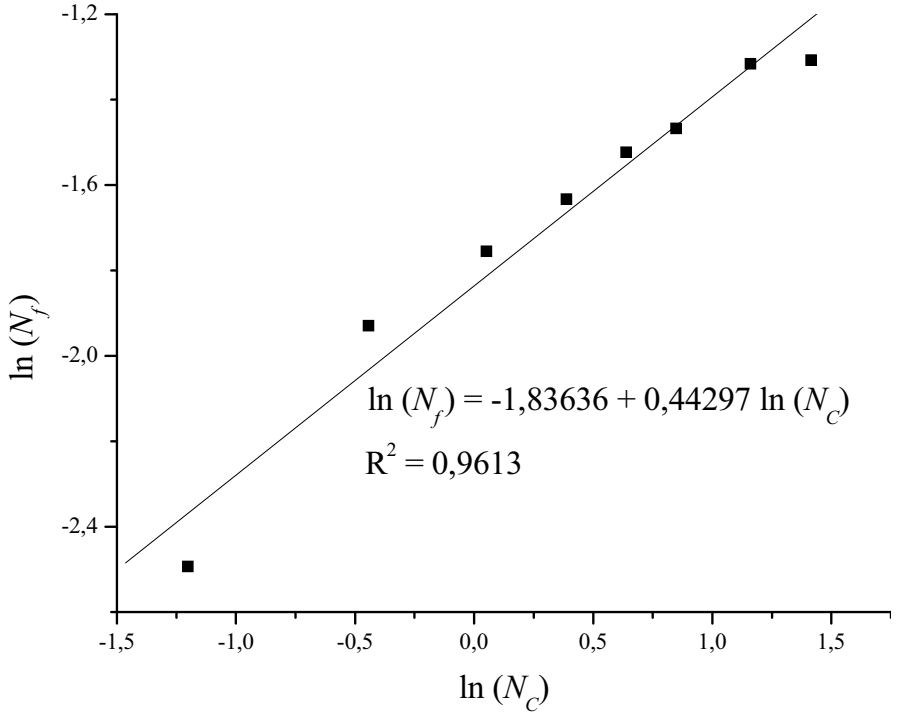
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 226 – Gráfico da isoterma de adsorção do $CoCl_2$ sobre o 2-MCP-SSQ em meio etanólico, linearizada conforme o modelo de adsorção de Langmuir



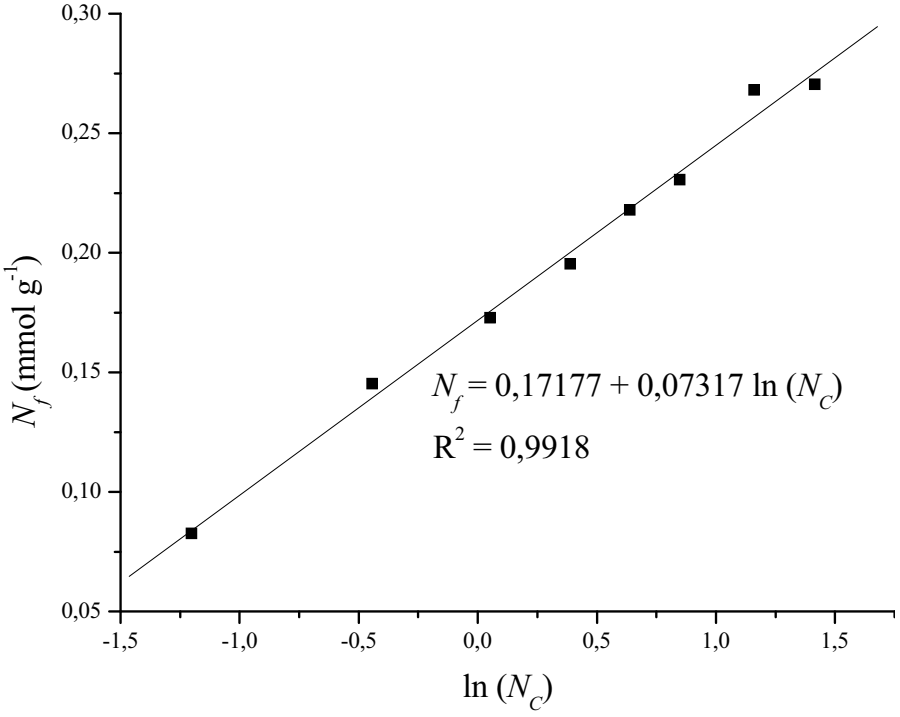
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 227 – Gráfico da isoterma de adsorção do $CoCl_2$ sobre o 2-MCP-SSQ em meio etanólico, linearizada conforme o modelo de adsorção de Freundlich



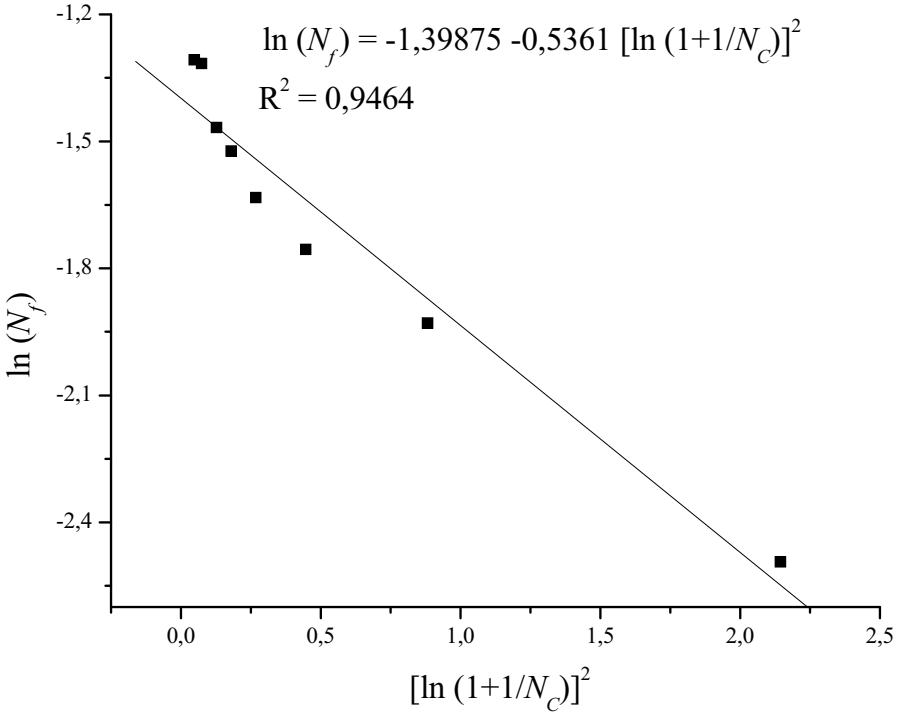
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 228 – Gráfico da isoterma de adsorção do $CoCl_2$ sobre o 2-MCP-SSQ em etanólico, linearizada conforme o modelo de adsorção de Temkin



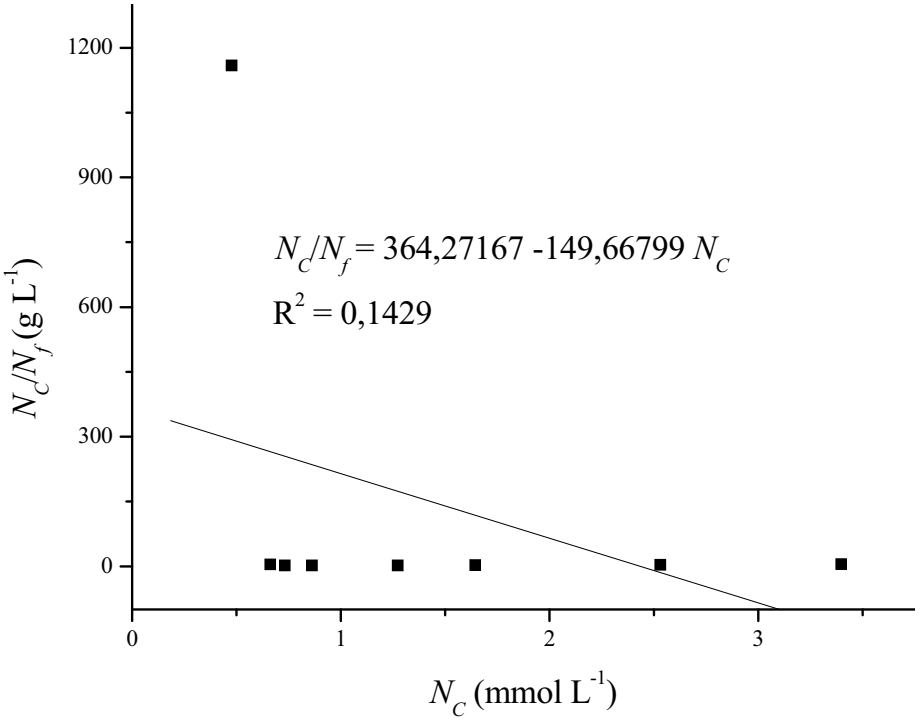
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 229 – Gráfico da isoterma de adsorção do $CoCl_2$ sobre o 2-MCP-SSQ em meio etanólico, linearizada conforme o modelo de adsorção de D-R



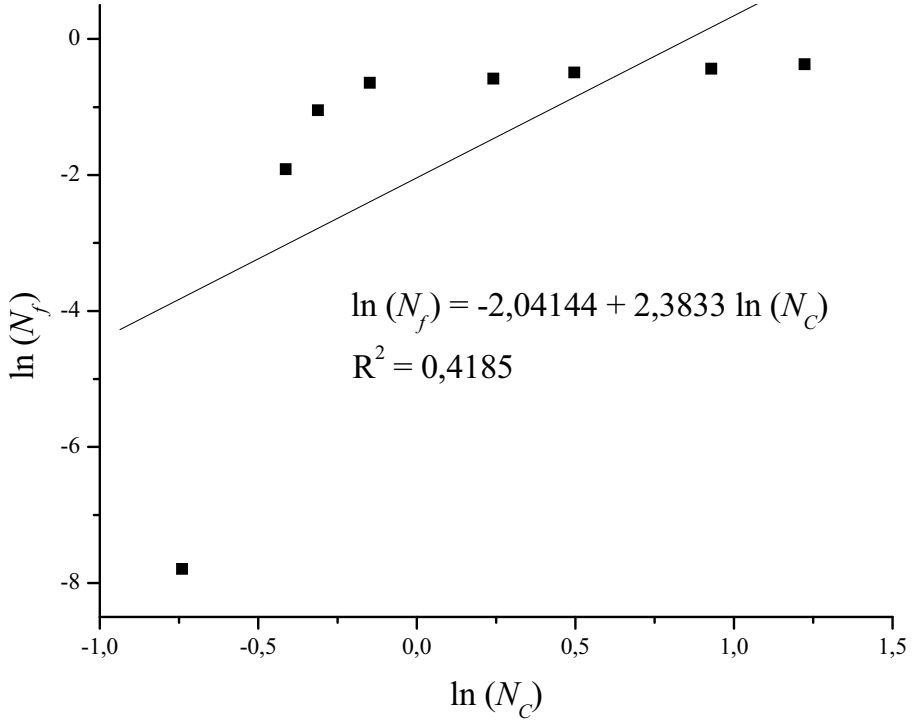
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 230 – Gráfico da isoterma de adsorção do $CoCl_2$ sobre o 2-MCP-SSQ em meio cetônico, linearizada conforme o modelo de adsorção de Langmuir



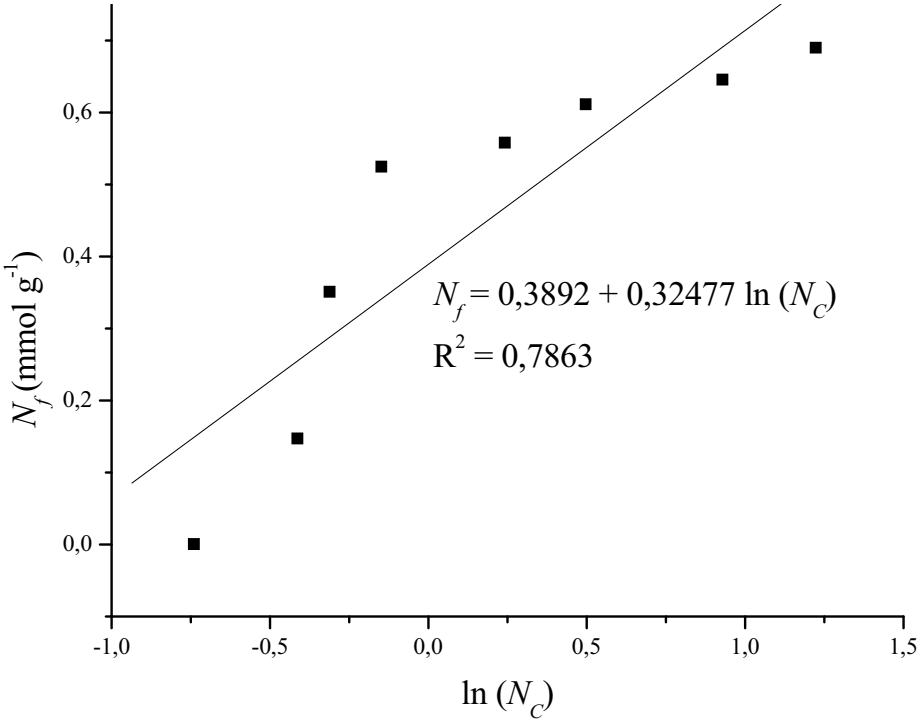
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 231 – Gráfico da isoterma de adsorção do $CoCl_2$ sobre o 2-MCP-SSQ em meio cetônico, linearizada conforme o modelo de adsorção de Freundlich



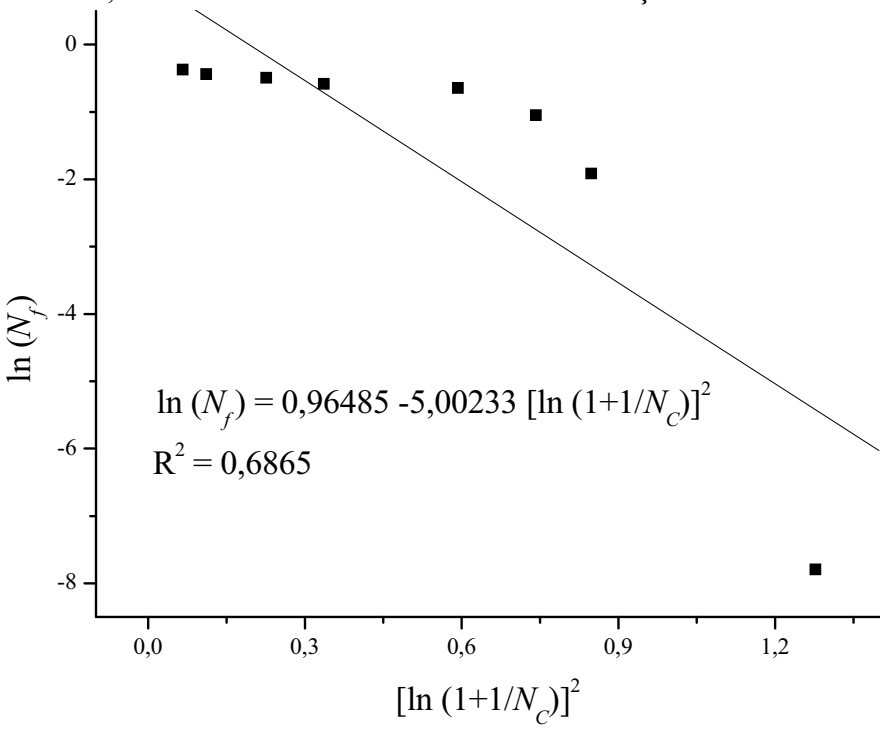
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 232 – Gráfico da isoterma de adsorção do $CoCl_2$ sobre o 2-MCP-SSQ em meio cetônico, linearizada conforme o modelo de adsorção de Temkin



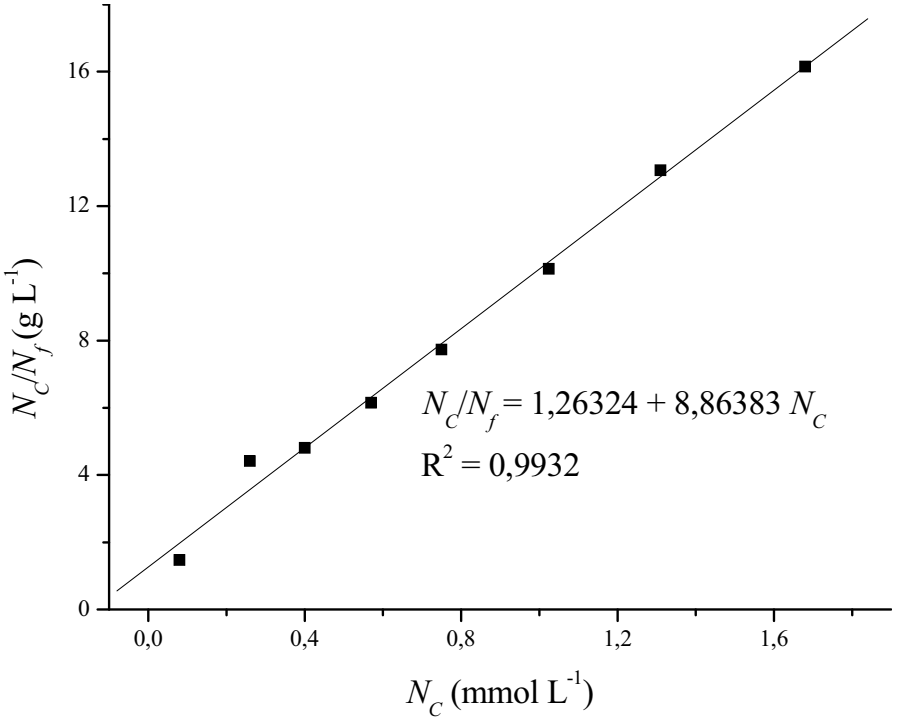
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 233 – Gráfico da isoterma de adsorção do $CoCl_2$ sobre o 2-MCP-SSQ em meio cetônico, linearizada conforme o modelo de adsorção de D-R



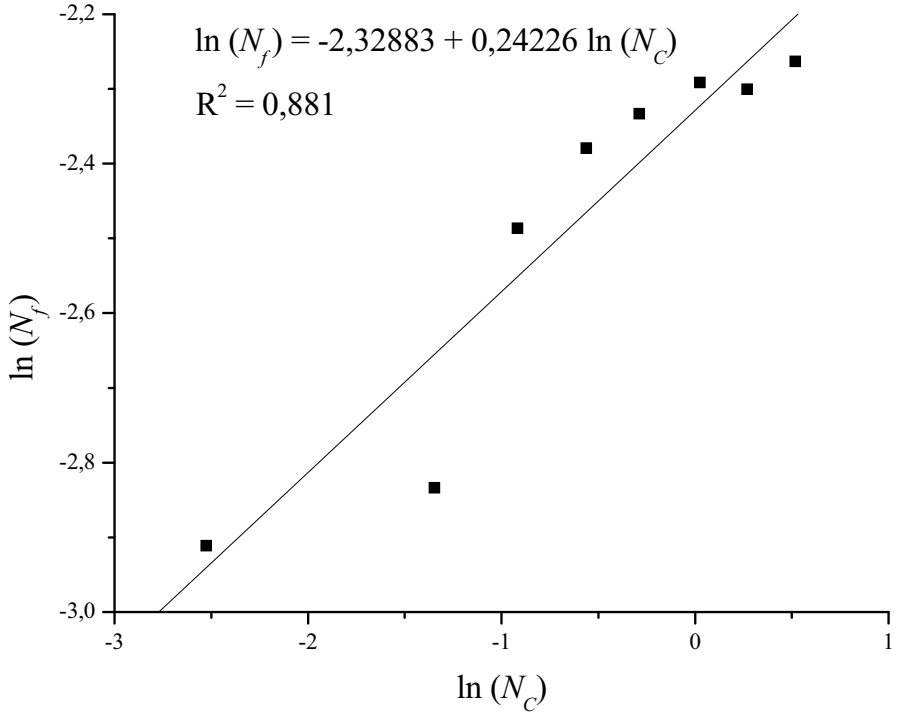
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 234 – Gráfico da isoterma de adsorção do $CoBr_2$ sobre o 2-MCP-SSQ em meio aquoso, linearizada conforme o modelo de adsorção de Langmuir



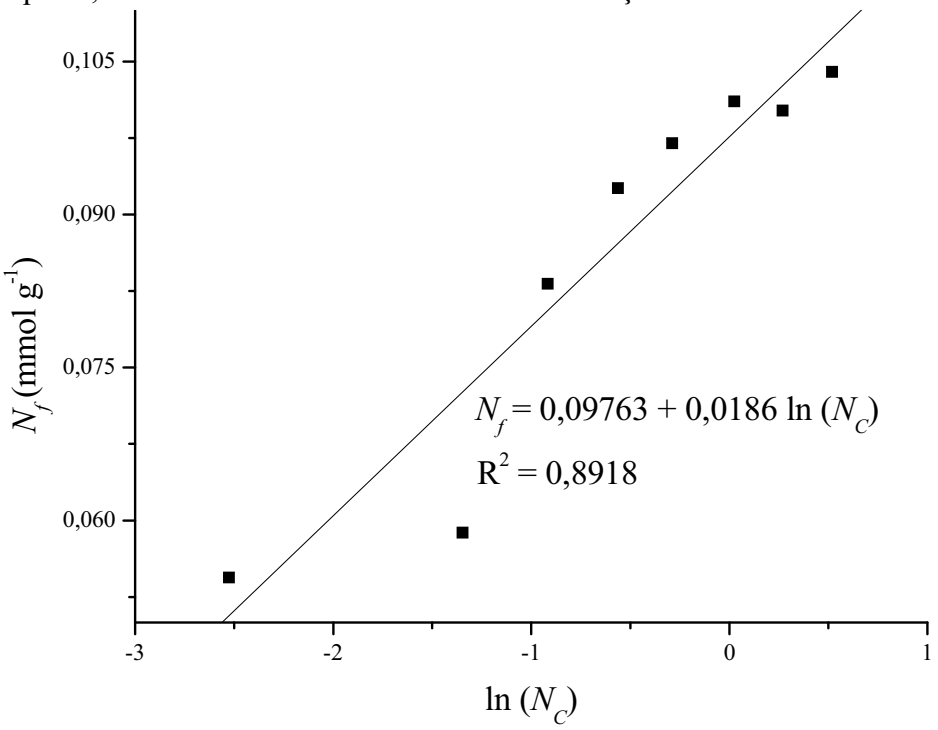
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 235 – Gráfico da isoterma de adsorção do $CoBr_2$ sobre o 2-MCP-SSQ em meio aquoso, linearizada conforme o modelo de adsorção de Freundlich



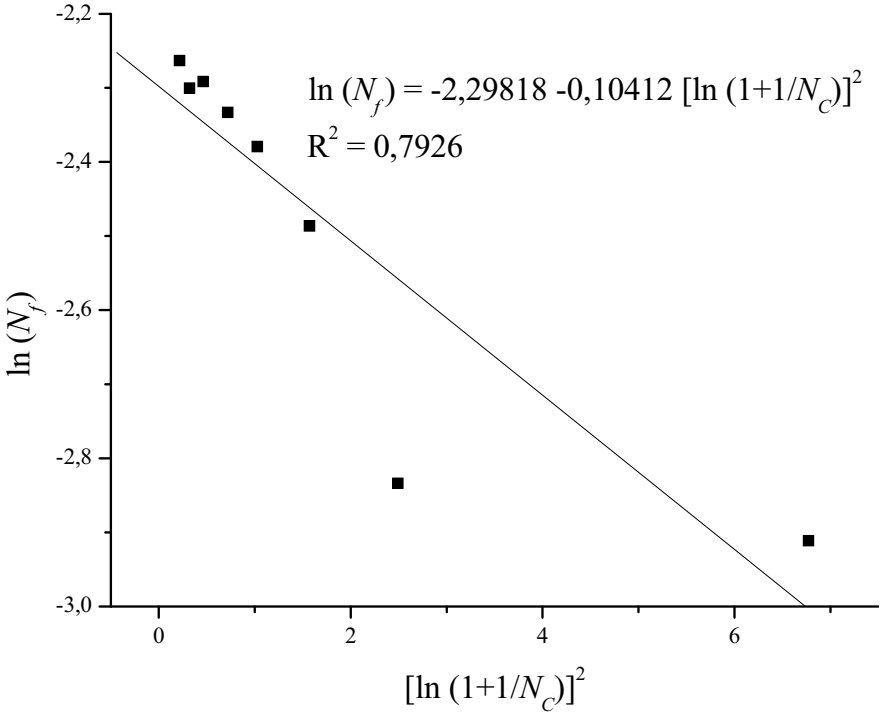
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 236 – Gráfico da isoterma de adsorção do $CoBr_2$ sobre o 2-MCP-SSQ em meio aquoso, linearizada conforme o modelo de adsorção de Temkin



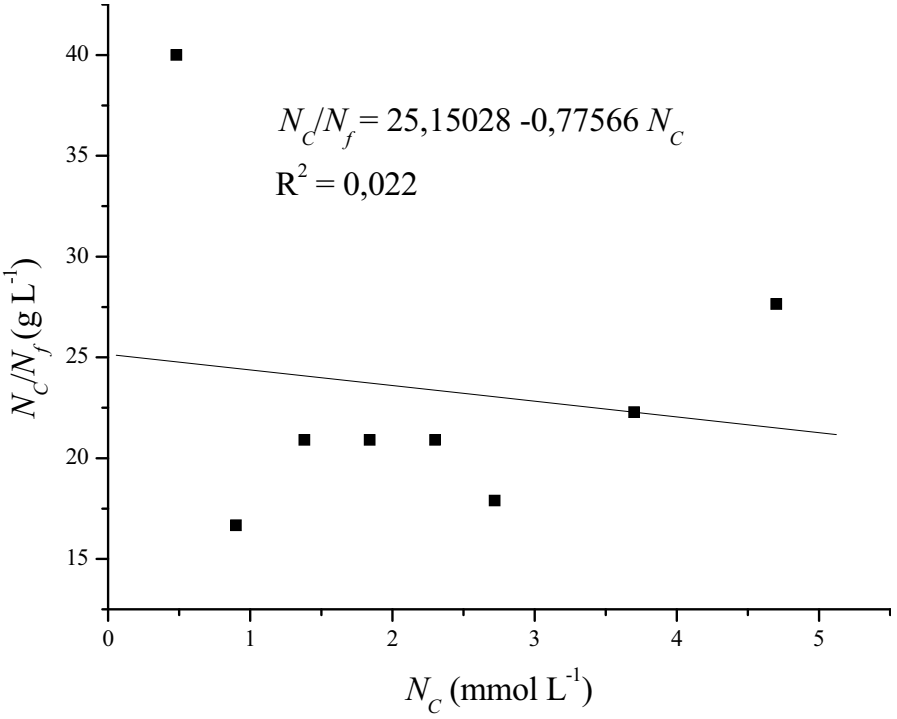
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 237 – Gráfico da isoterma de adsorção do $CoBr_2$ sobre o 2-MCP-SSQ em meio aquoso, linearizada conforme o modelo de adsorção de D-R



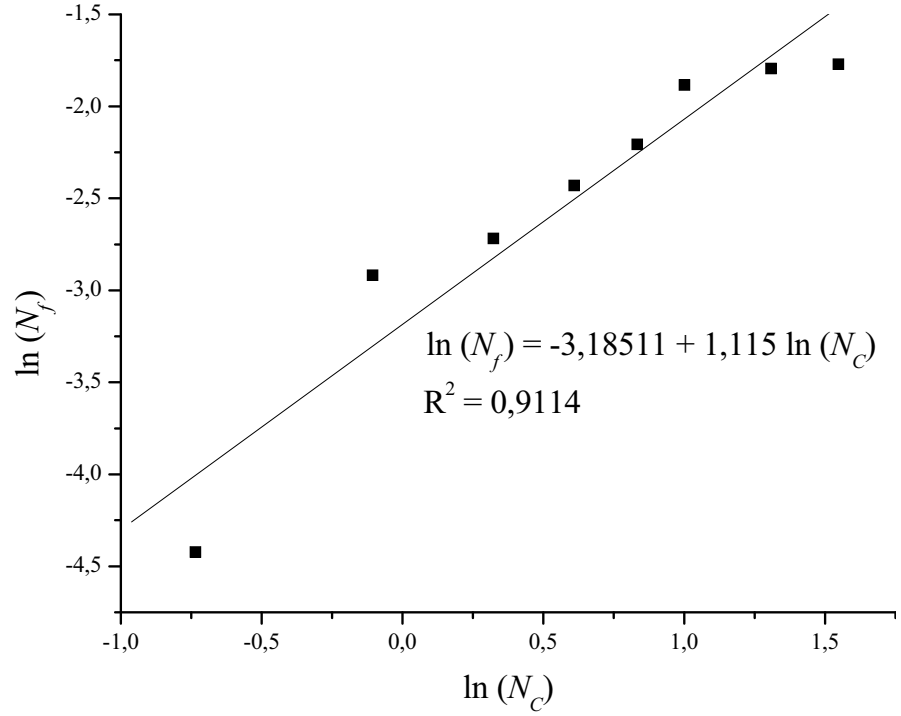
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 238 – Gráfico da isoterma de adsorção do $CoBr_2$ sobre o 2-MCP-SSQ em meio etanólico, linearizada conforme o modelo de adsorção de Langmuir



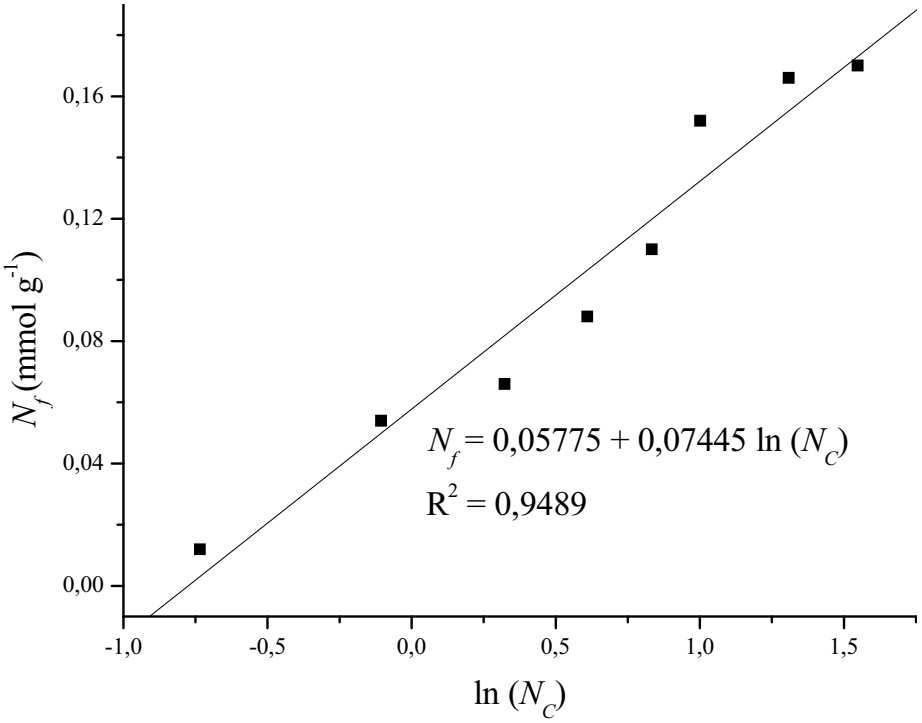
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 239 – Gráfico da isoterma de adsorção do $CoBr_2$ sobre o 2-MCP-SSQ em meio etanólico, linearizada conforme o modelo de adsorção de Freundlich.



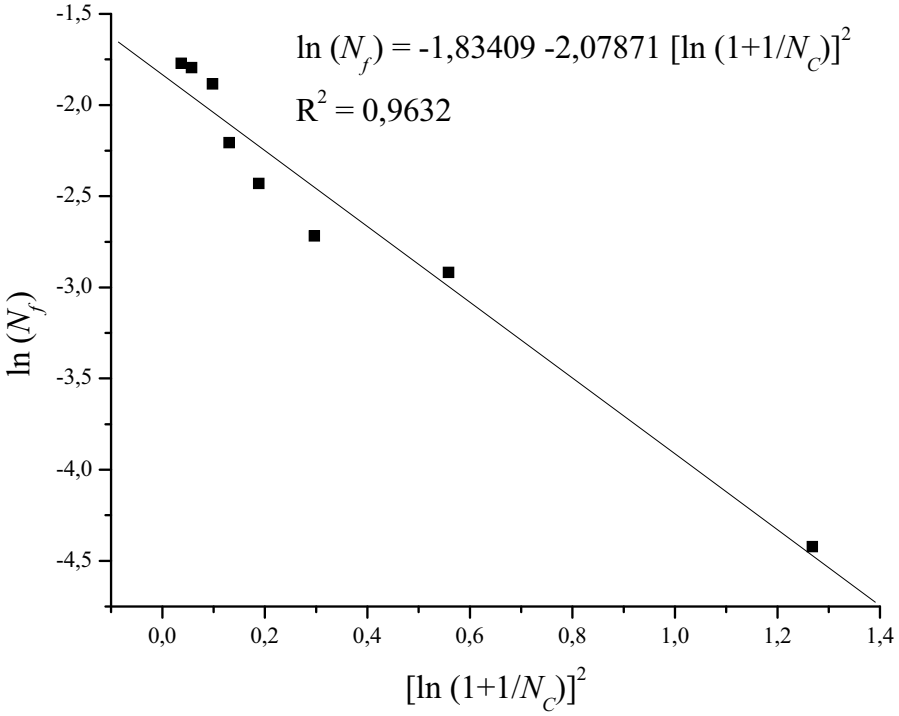
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 240 – Gráfico da isoterma de adsorção do $CoBr_2$ sobre o 2-MCP-SSQ em meio etanólico, linearizada conforme o modelo de adsorção de Temkin



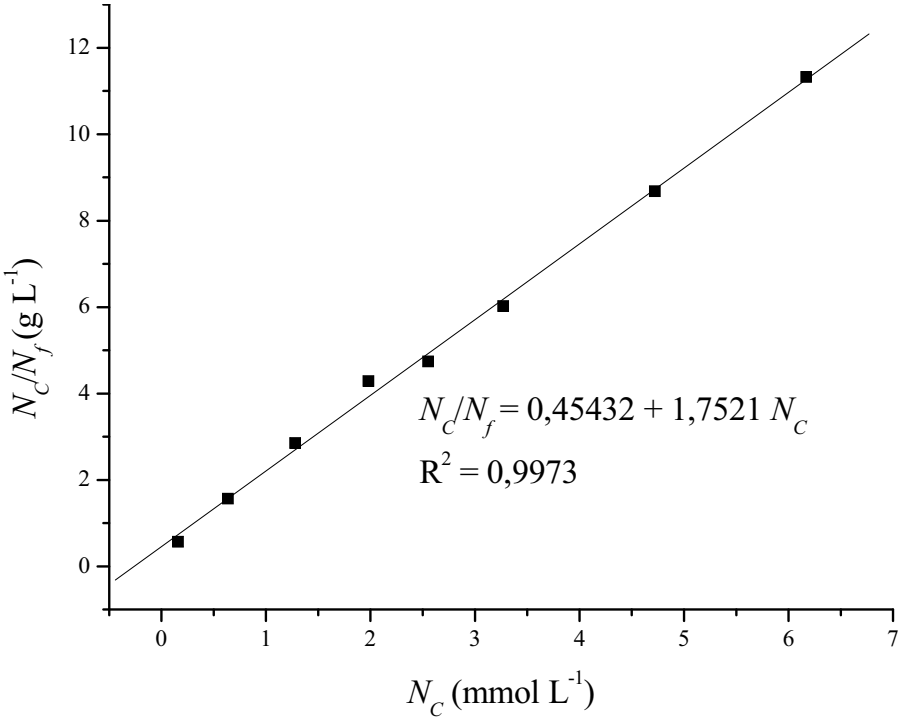
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 241 – Gráfico da isoterma de adsorção do $CoBr_2$ sobre o 2-MCP-SSQ em meio etanólico, linearizada conforme o modelo de adsorção de D-R



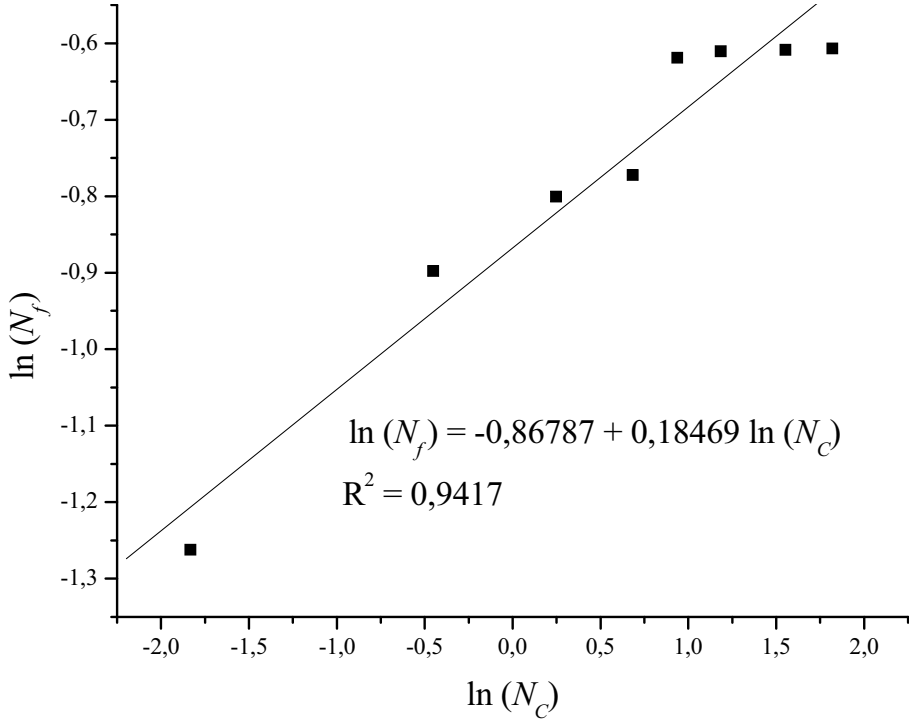
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 242 – Gráfico da isoterma de adsorção do $CoBr_2$ sobre o 2-MCP-SSQ em meio cetônico, linearizada conforme o modelo de adsorção de Langmuir



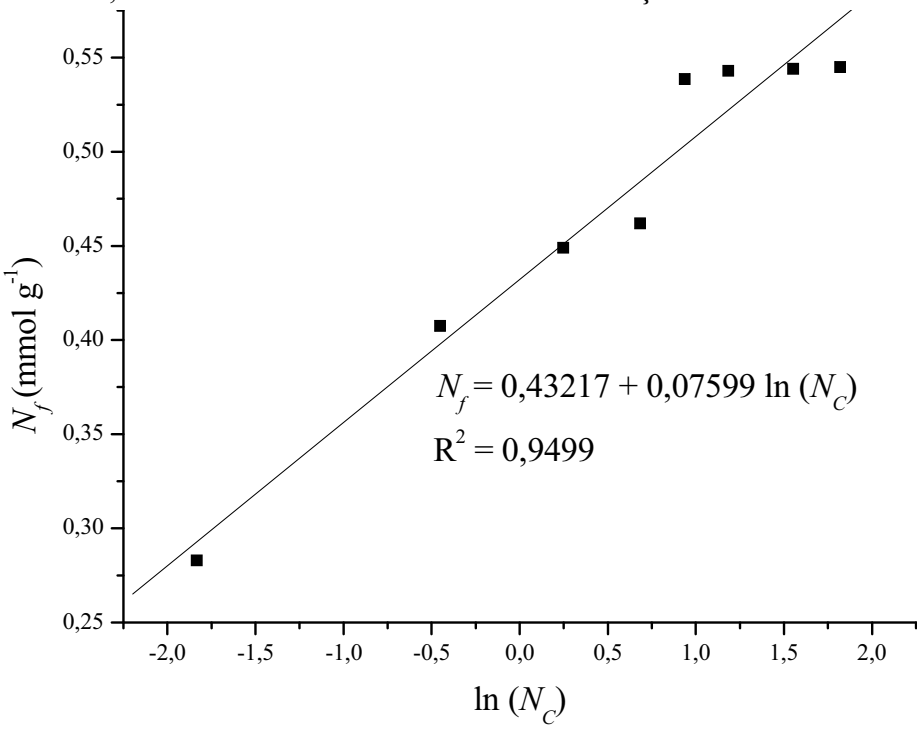
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 243 – Gráfico da isoterma de adsorção do $CoBr_2$ sobre o 2-MCP-SSQ em meio cetônico, linearizada conforme o modelo de adsorção de Freundlich



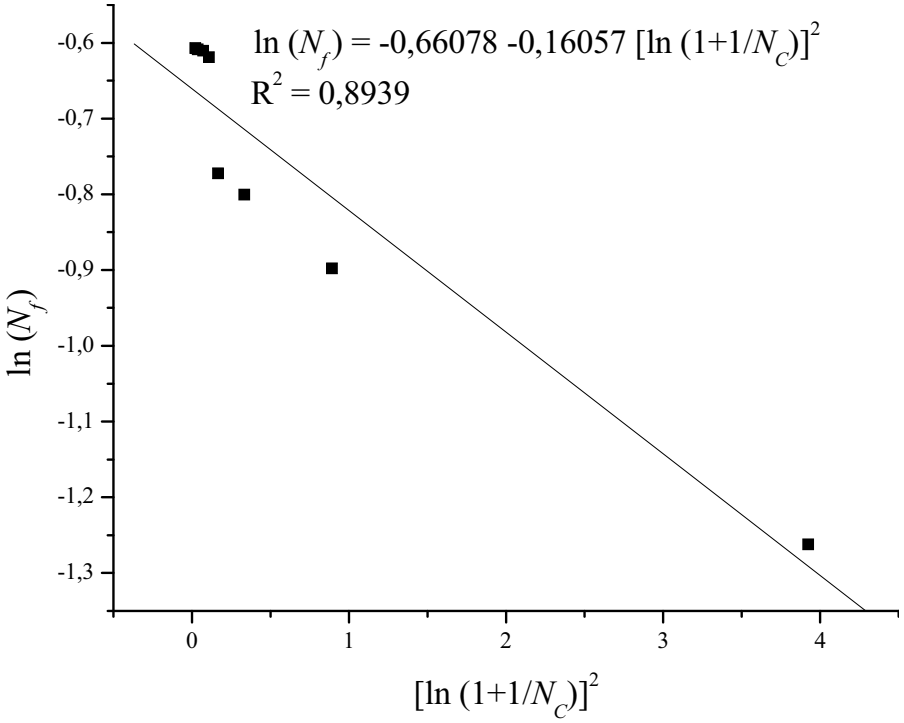
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 244 – Gráfico da isoterma de adsorção do $CoBr_2$ sobre o 2-MCP-SSQ em meio cetônico, linearizada conforme o modelo de adsorção de Temkin



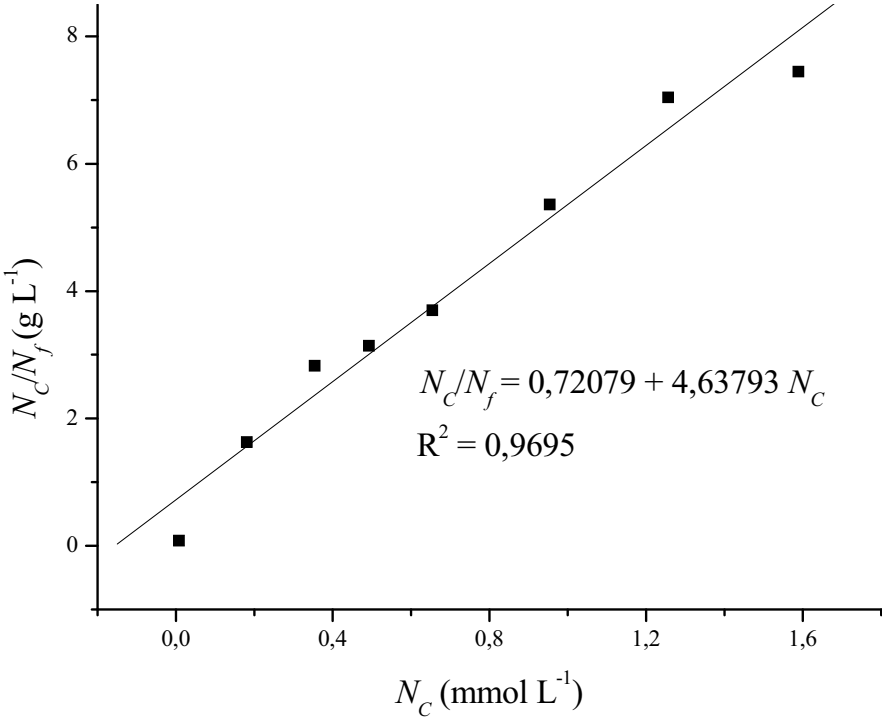
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 245 – Gráfico da isoterma de adsorção do $CoBr_2$ sobre o 2-MCP-SSQ em meio cetônico, linearizada conforme o modelo de adsorção de D-R



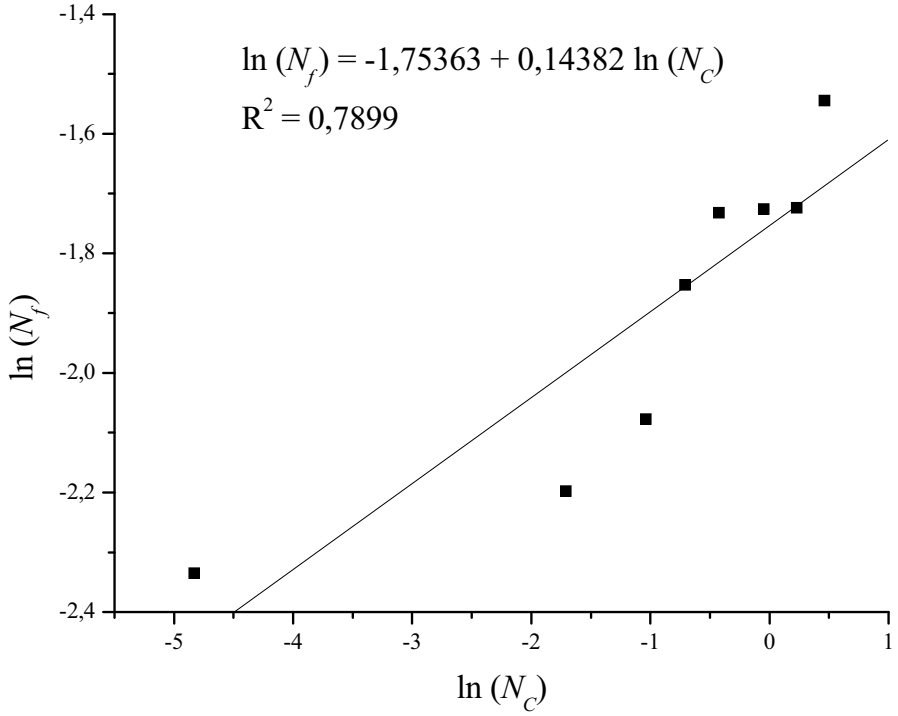
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 246 – Gráfico da isoterma de adsorção do $Co(ClO_4)_2$ sobre o 2-MCP-SSQ em meio aquoso, linearizada conforme o modelo de adsorção de Langmuir



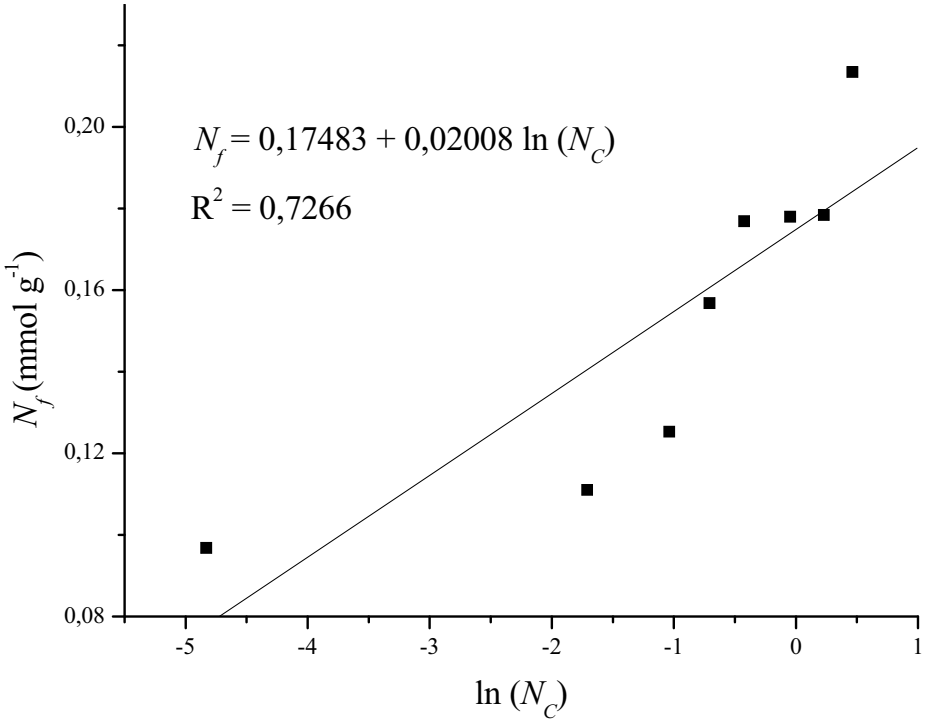
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 247 – Gráfico da isoterma de adsorção do $Co(ClO_4)_2$ sobre o 2-MCP-SSQ em meio aquoso, linearizada conforme o modelo de adsorção de Freundlich



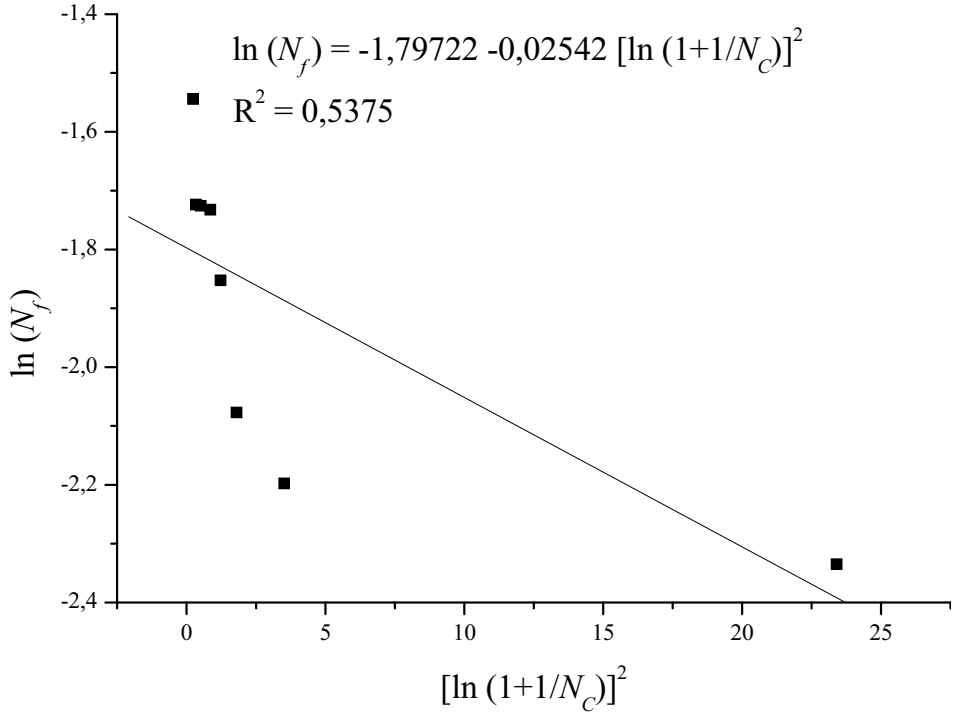
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 248 –Gráfico da isoterma de adsorção do $Co(ClO_4)_2$ sobre o 2-MCP-SSQ em meio aquoso, linearizada conforme o modelo de adsorção de Temkin



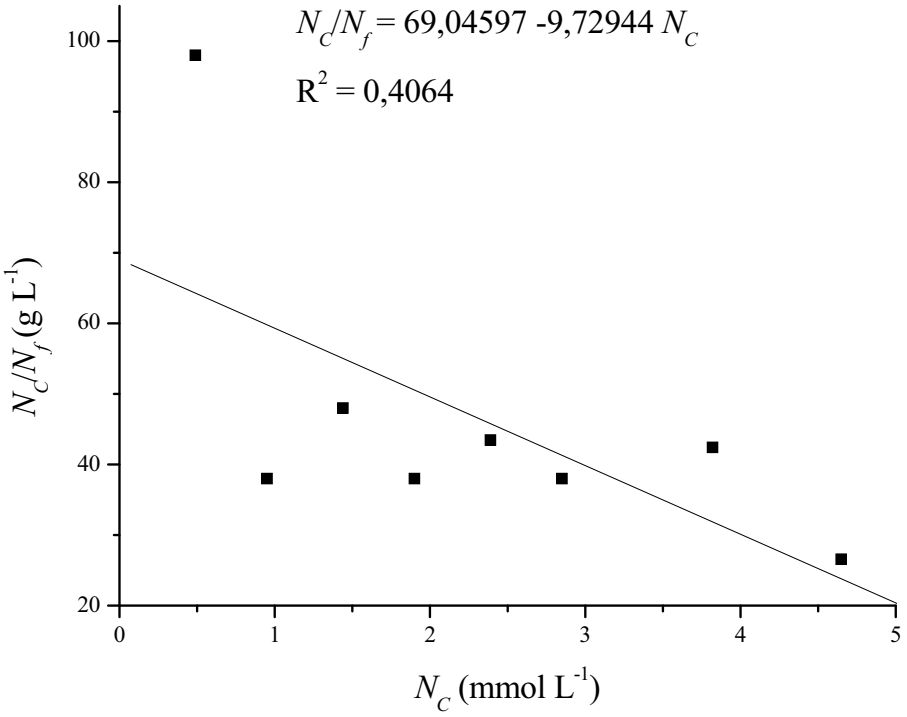
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 249 – Gráfico da isoterma de adsorção do $Co(ClO_4)_2$ sobre o 2-MCP-SSQ em meio aquoso, linearizada conforme o modelo de adsorção de D-R



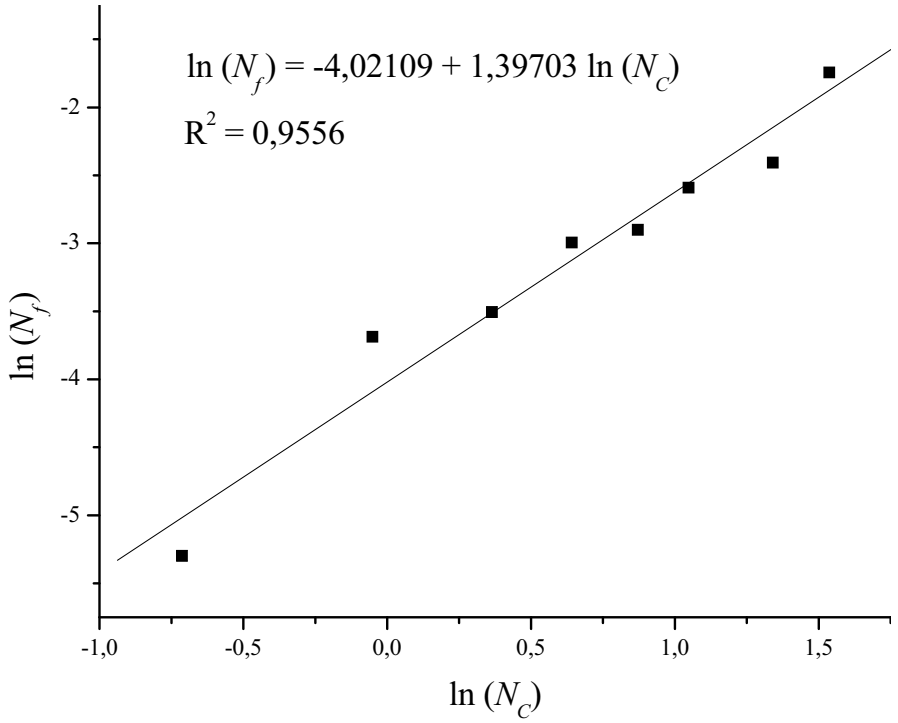
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 250 – Gráfico da isoterma de adsorção do $Co(ClO_4)_2$ sobre o 2-MCP-SSQ em meio etanólico, linearizada conforme o modelo de adsorção de Langmuir



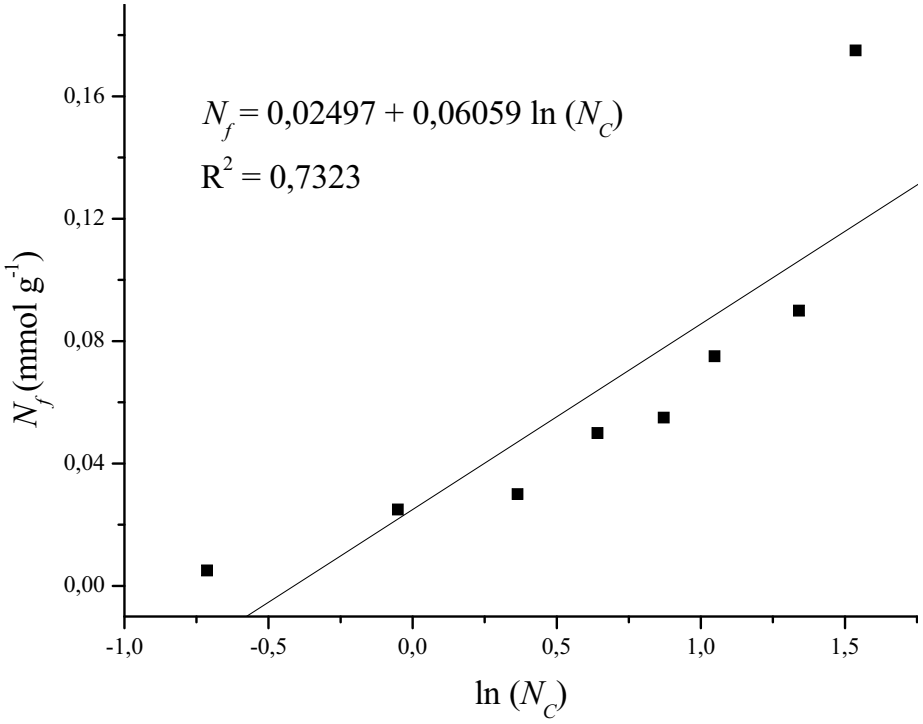
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 251 – Gráfico da isoterma de adsorção do $Co(ClO_4)_2$ sobre o 2-MCP-SSQ em meio etanólico, linearizada conforme o modelo de adsorção de Freundlich



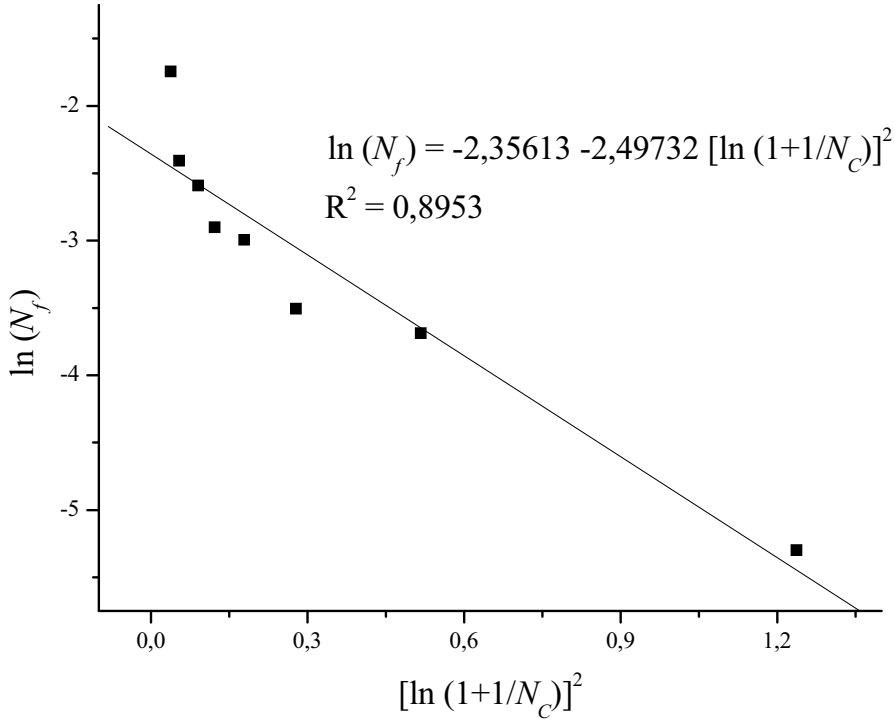
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 252 – Gráfico da isoterma de adsorção do $Co(ClO_4)_2$ sobre o 2-MCP-SSQ em meio etanólico, linearizada conforme o modelo de adsorção de Temkin



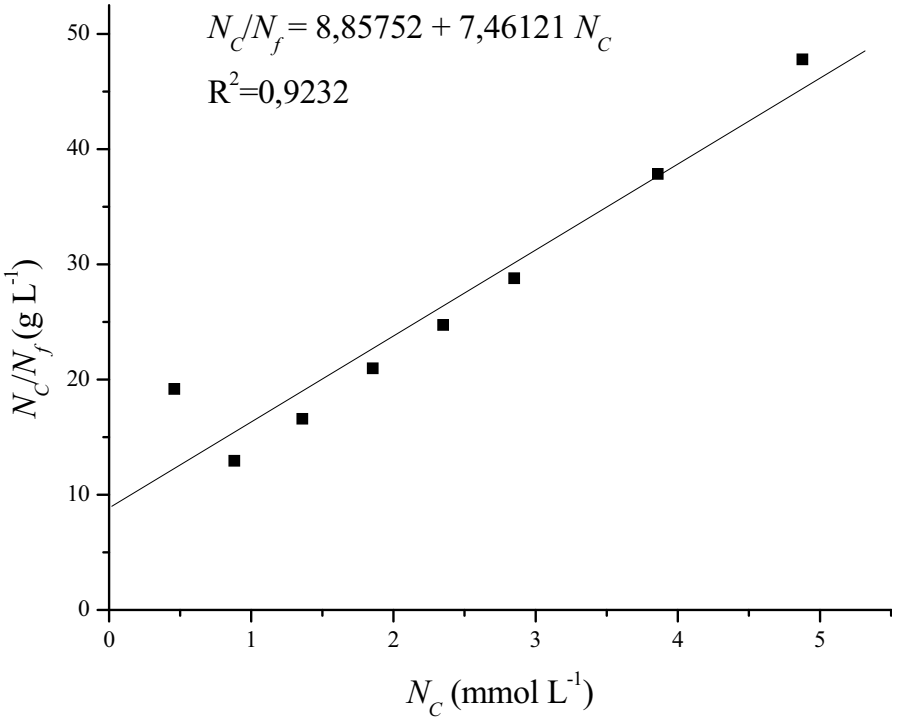
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 253 – Gráfico da isoterma de adsorção do $Co(ClO_4)_2$ sobre o 2-MCP-SSQ em meio etanólico, linearizada conforme o modelo de adsorção de D-R



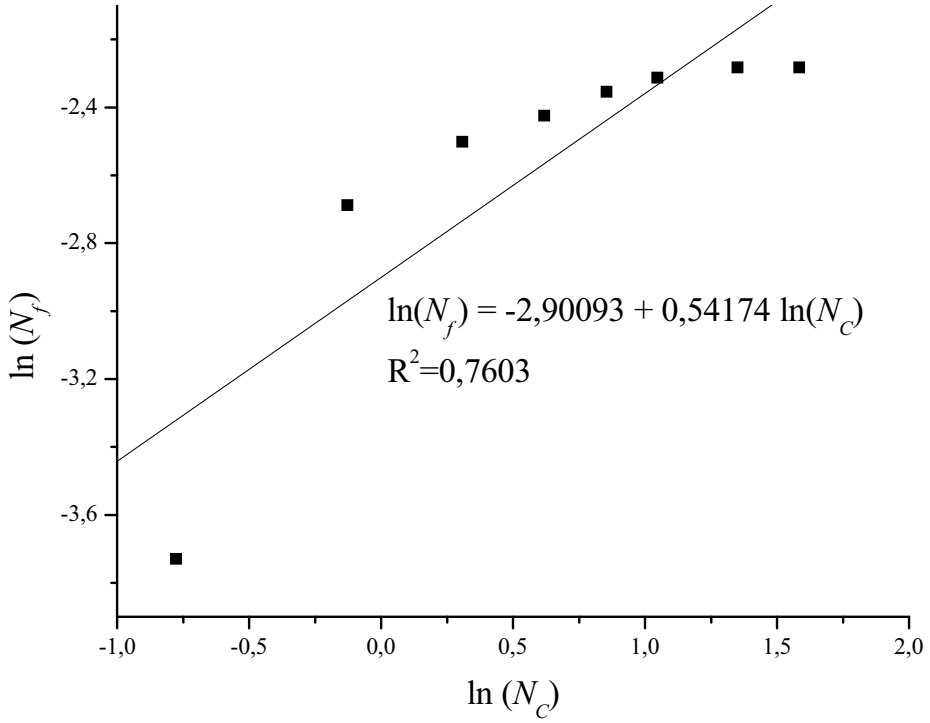
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 254 – Gráfico da isoterma de adsorção do $Co(ClO_4)_2$ sobre o 2-MCP-SSQ em meio cetônico, linearizada conforme o modelo de adsorção de Langmuir



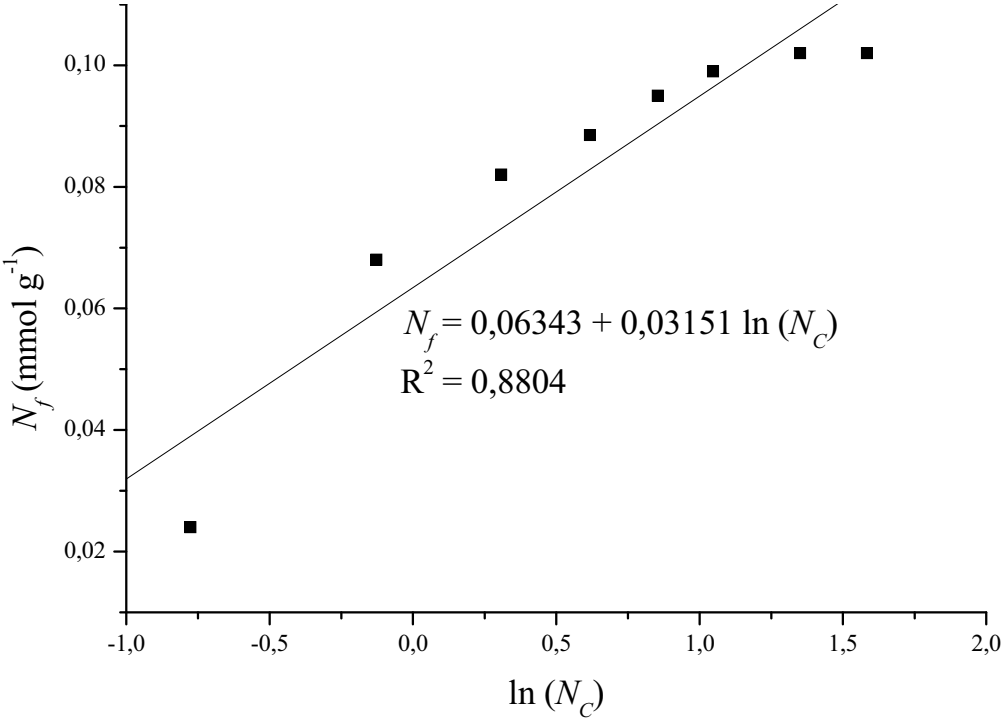
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 255 – Gráfico da isoterma de adsorção do $Co(ClO_4)_2$ sobre o 2-MCP-SSQ em meio cetônico, linearizada conforme o modelo de adsorção de Freundlich



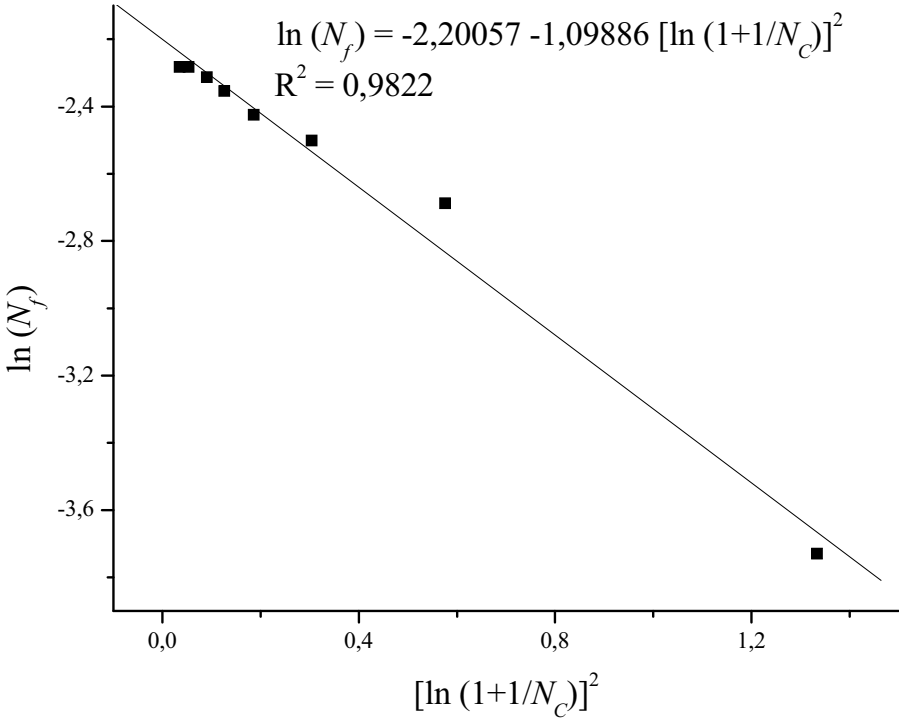
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 256 – Gráfico da isoterma de adsorção do $Co(ClO_4)_2$ sobre o 2-MCP-SSQ em meio cetônico, linearizada conforme o modelo de adsorção de Temkin



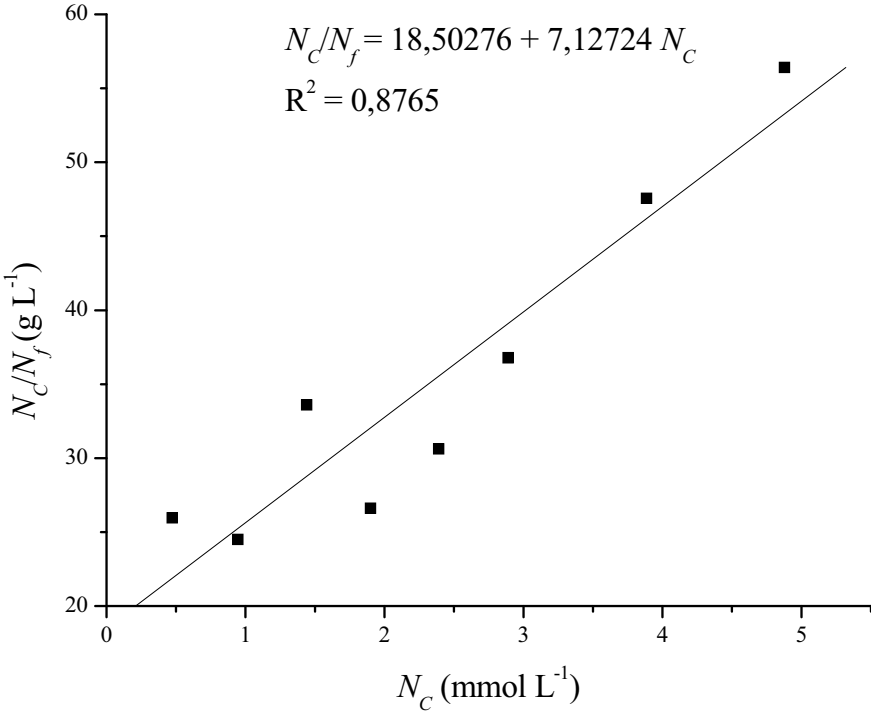
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 257 – Gráfico da isoterma de adsorção do $Co(ClO_4)_2$ sobre o 2-MCP-SSQ em meio cetônico, linearizada conforme o modelo de adsorção de D-R



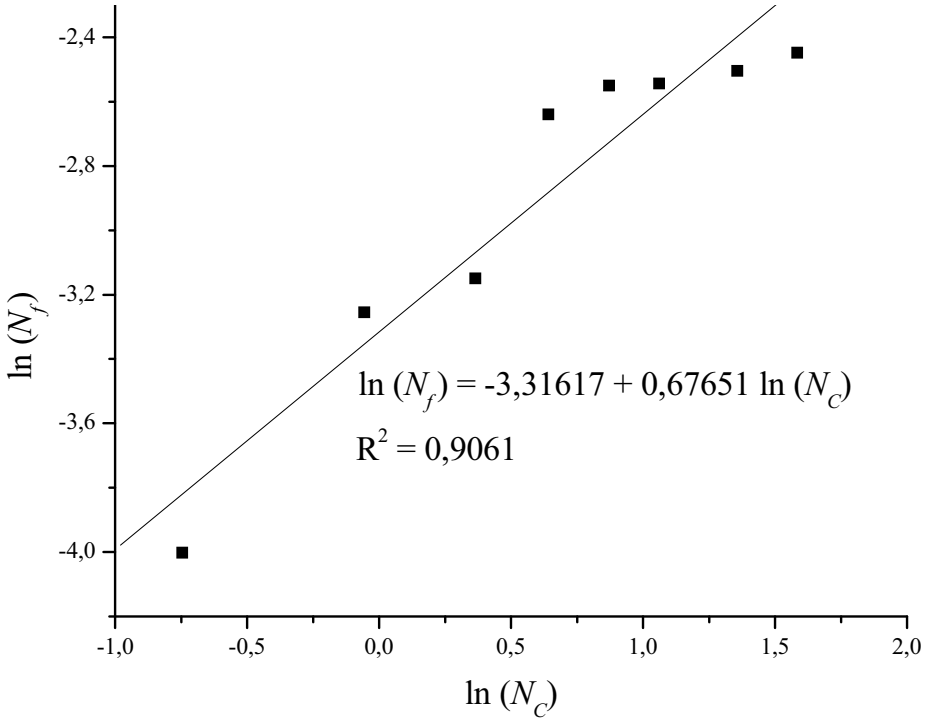
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 258 – Gráfico da isoterma de adsorção do $NiCl_2$ sobre o 2-MCP-SSQ em meio aquoso, linearizada conforme o modelo de adsorção de Langmuir



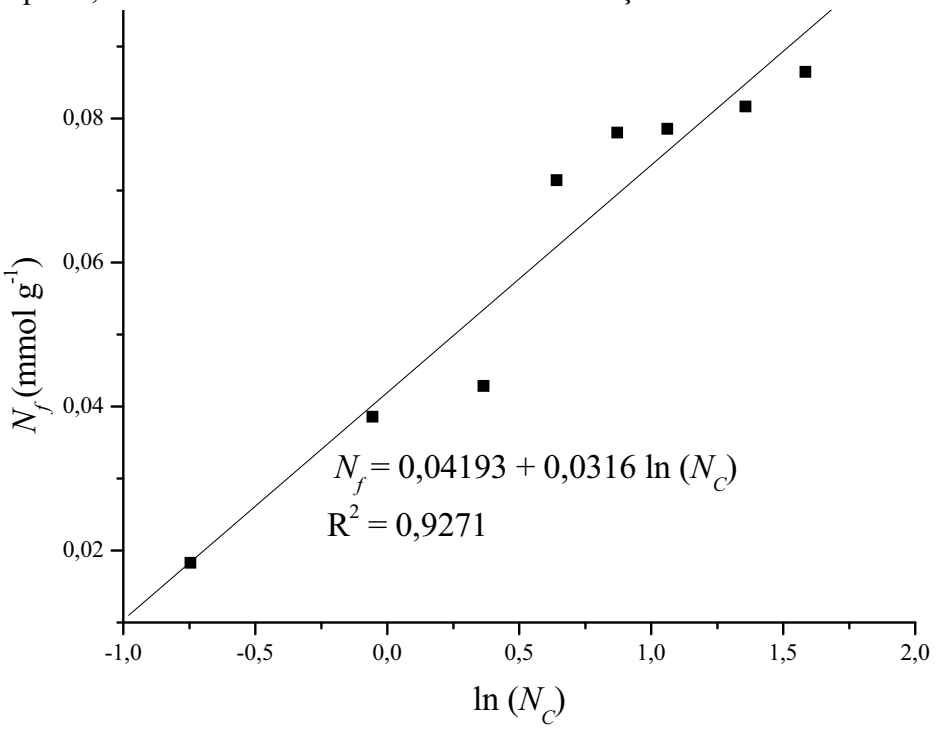
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 259 – Gráfico da isoterma de adsorção do $NiCl_2$ sobre o 2-MCP-SSQ em meio aquoso, linearizada conforme o modelo de adsorção de Freundlich



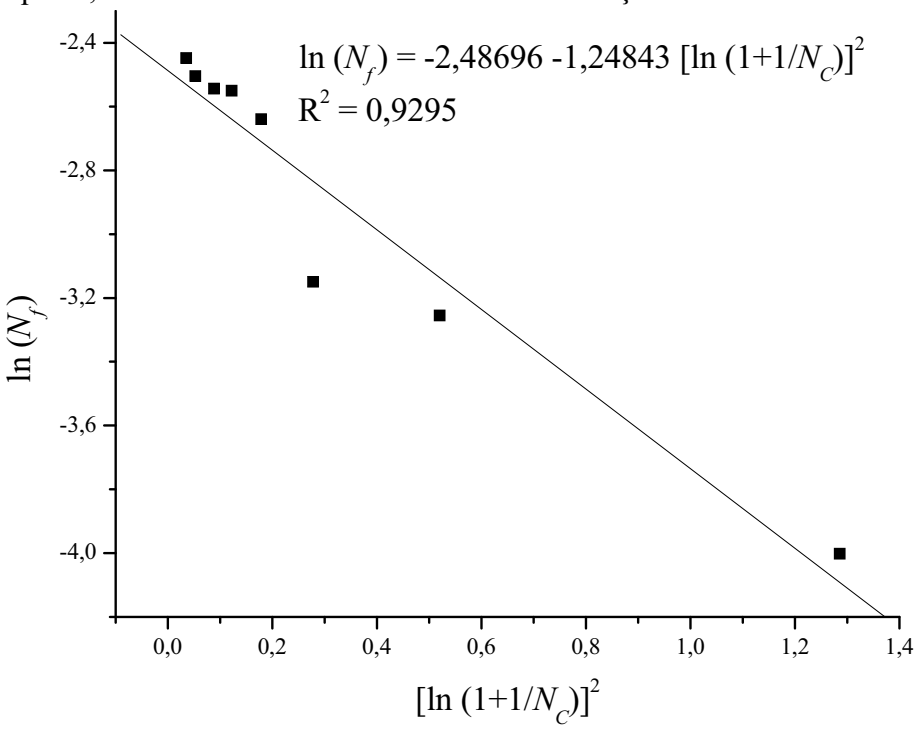
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 260 – Gráfico da isoterma de adsorção do $NiCl_2$ sobre o 2-MCP-SSQ em meio aquoso, linearizada conforme o modelo de adsorção de Temkin



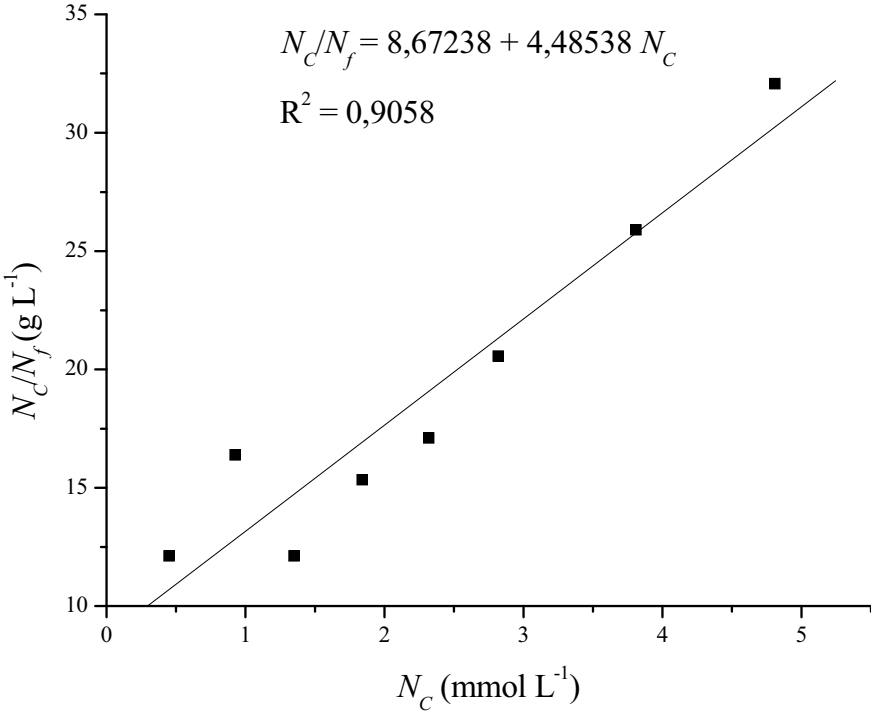
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 261 – Gráfico da isoterma de adsorção do $NiCl_2$ sobre o 2-MCP-SSQ em meio aquoso, linearizada conforme o modelo de adsorção de D-R



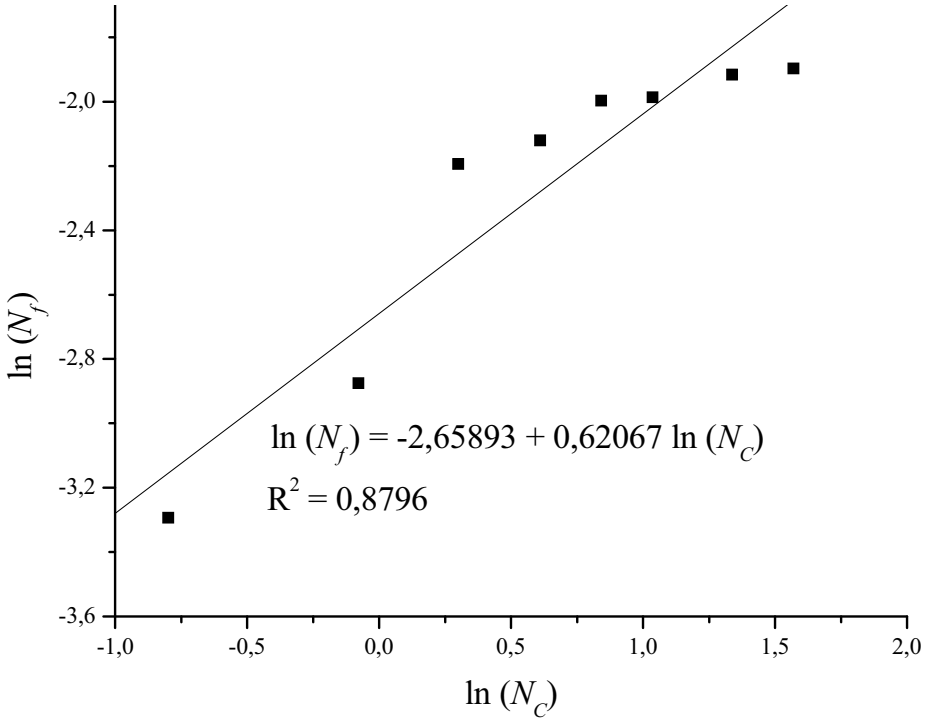
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 262 – Gráfico da isoterma de adsorção do $NiCl_2$ sobre o 2-MCP-SSQ em meio etanólico, linearizada conforme o modelo de adsorção de Langmuir



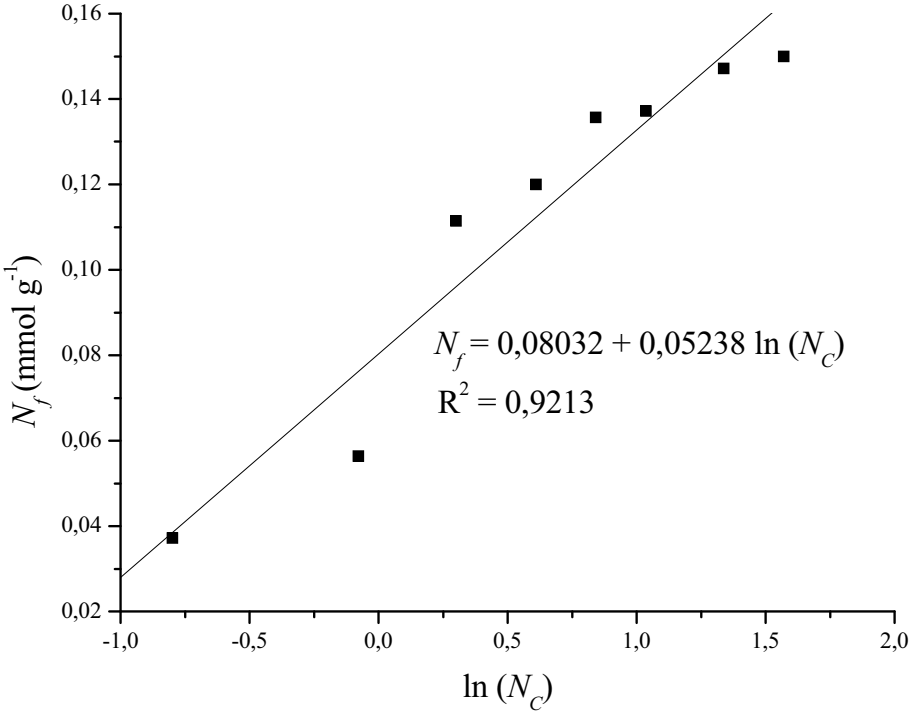
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 263 – Gráfico da isoterma de adsorção do $NiCl_2$ sobre o 2-MCP-SSQ em meio etanólico, linearizada conforme o modelo de adsorção de Freundlich



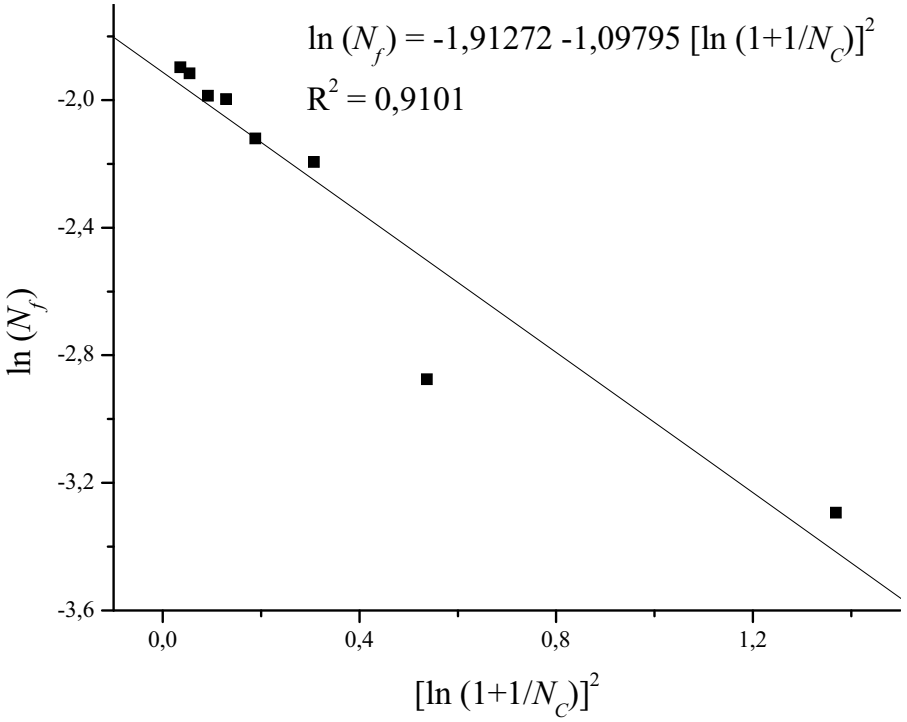
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 264 – Gráfico da isoterma de adsorção do $NiCl_2$ sobre o 2-MCP-SSQ em meio etanólico, linearizada conforme o modelo de adsorção de Temkin



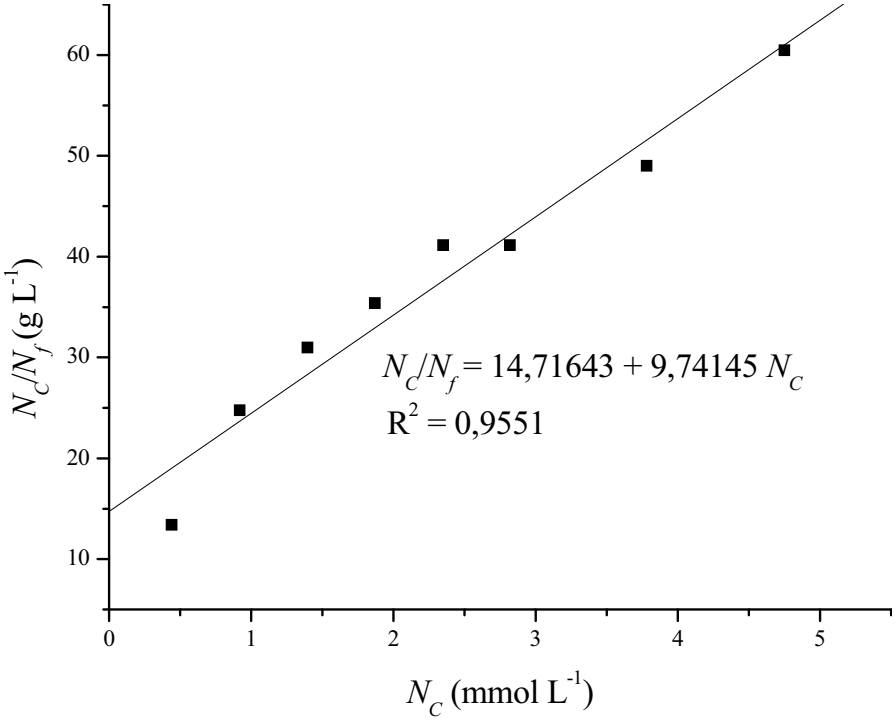
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 265 – Gráfico da isoterma de adsorção do $NiCl_2$ sobre o 2-MCP-SSQ em meio etanólico, linearizada conforme o modelo de adsorção de D-R



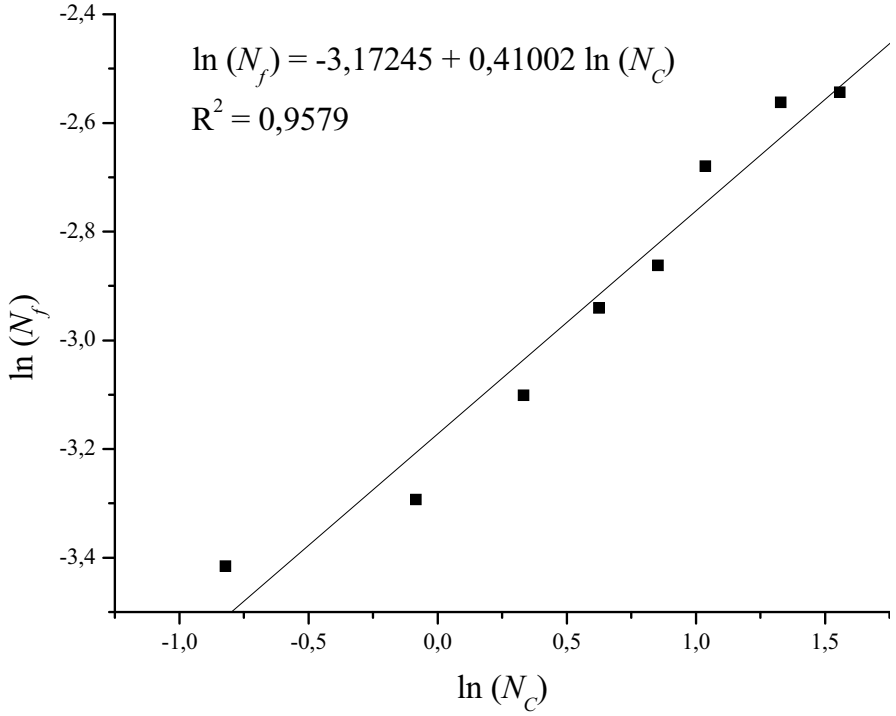
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 266 – Gráfico da isoterma de adsorção do $NiBr_2$ sobre o 2-MCP-SSQ em meio aquoso, linearizada conforme o modelo de adsorção de Langmuir



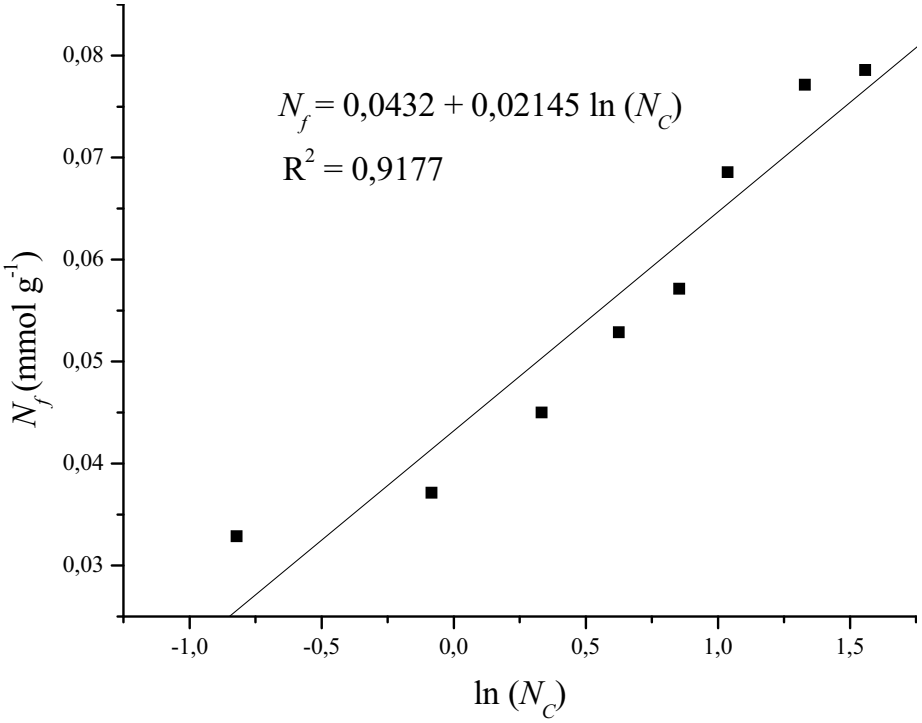
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 267 – Gráfico da isoterma de adsorção do $NiBr_2$ sobre o 2-MCP-SSQ em meio aquoso, linearizada conforme o modelo de adsorção de Freundlich



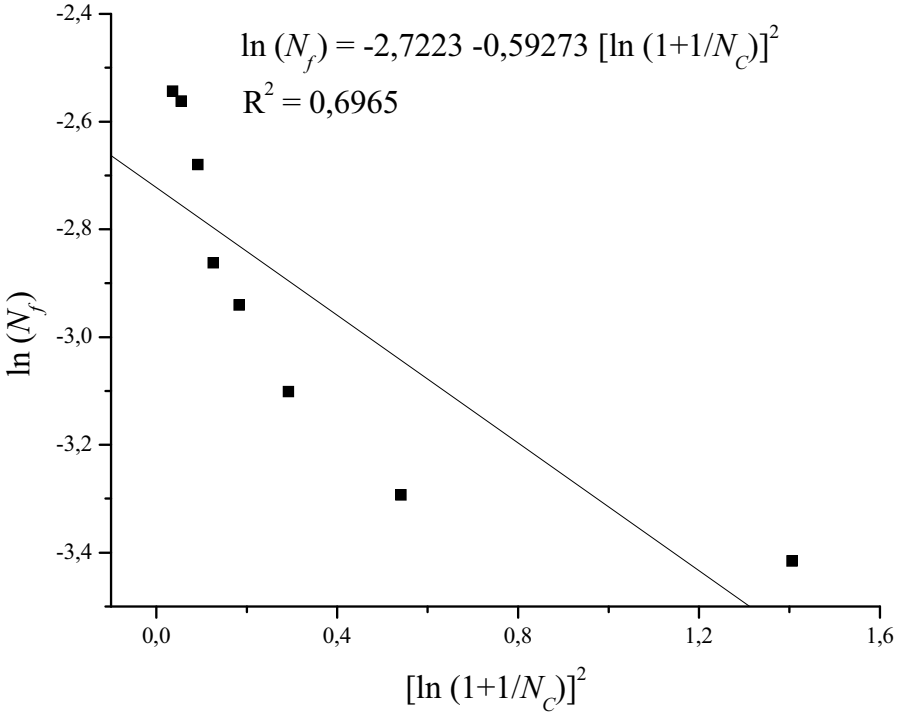
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 268 – Gráfico da isoterma de adsorção do $NiBr_2$ sobre o 2-MCP-SSQ em meio aquoso, linearizada conforme o modelo de adsorção de Temkin



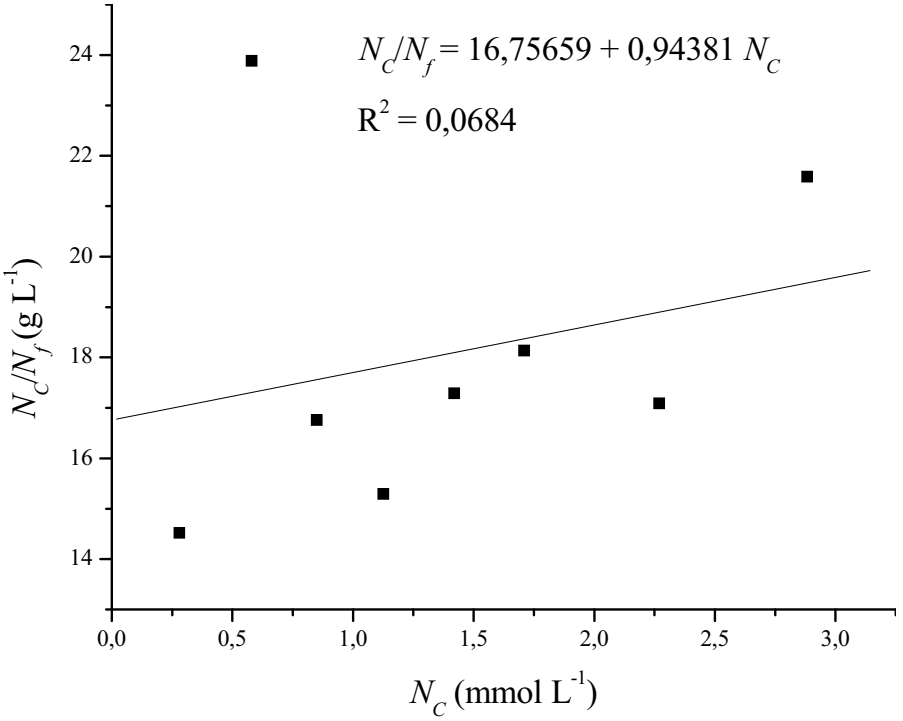
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 269 – Gráfico da isoterma de adsorção do $NiBr_2$ sobre o 2-MCP-SSQ em meio aquoso, linearizada conforme o modelo de adsorção de D-R



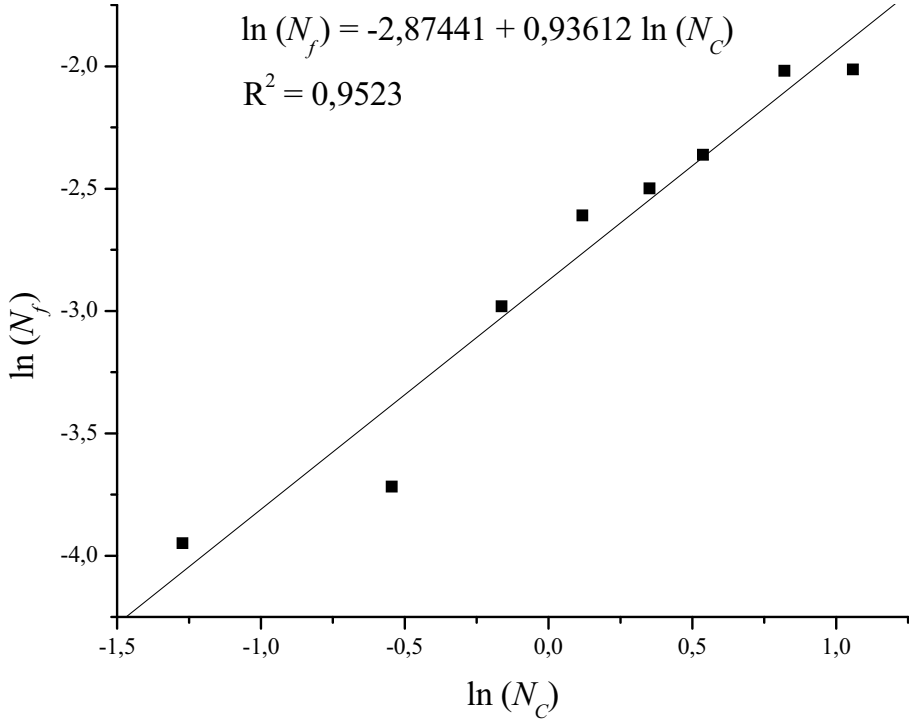
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 270 – Gráfico da isoterma de adsorção do $NiBr_2$ sobre o 2-MCP-SSQ em meio etanólico, linearizada conforme o modelo de adsorção de Langmuir



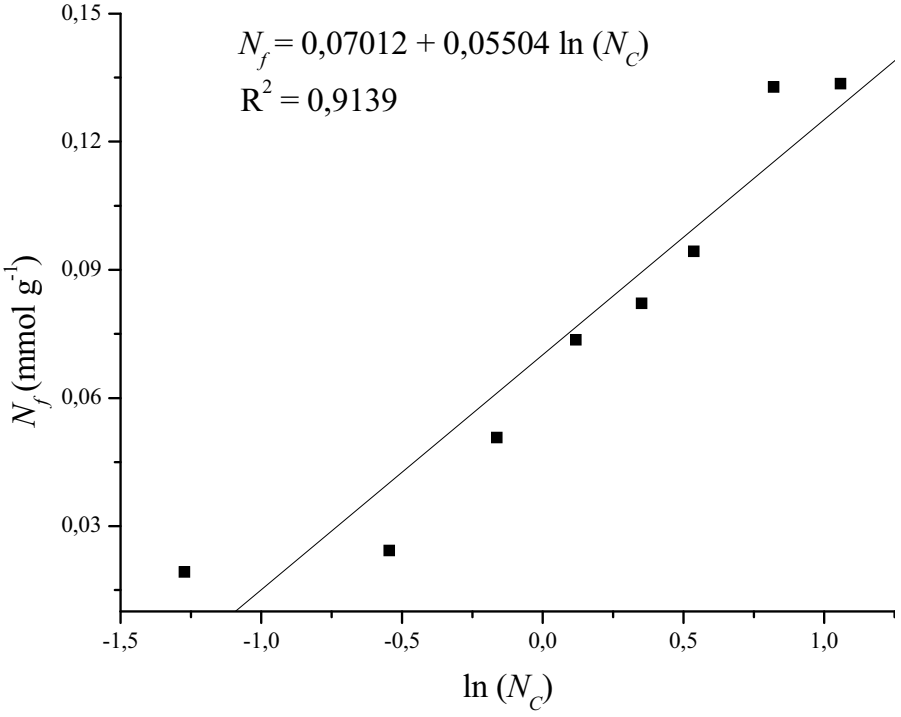
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 271 – Gráfico da isoterma de adsorção do $NiBr_2$ sobre o 2-MCP-SSQ em meio etanólico, linearizada conforme o modelo de adsorção de Freundlich



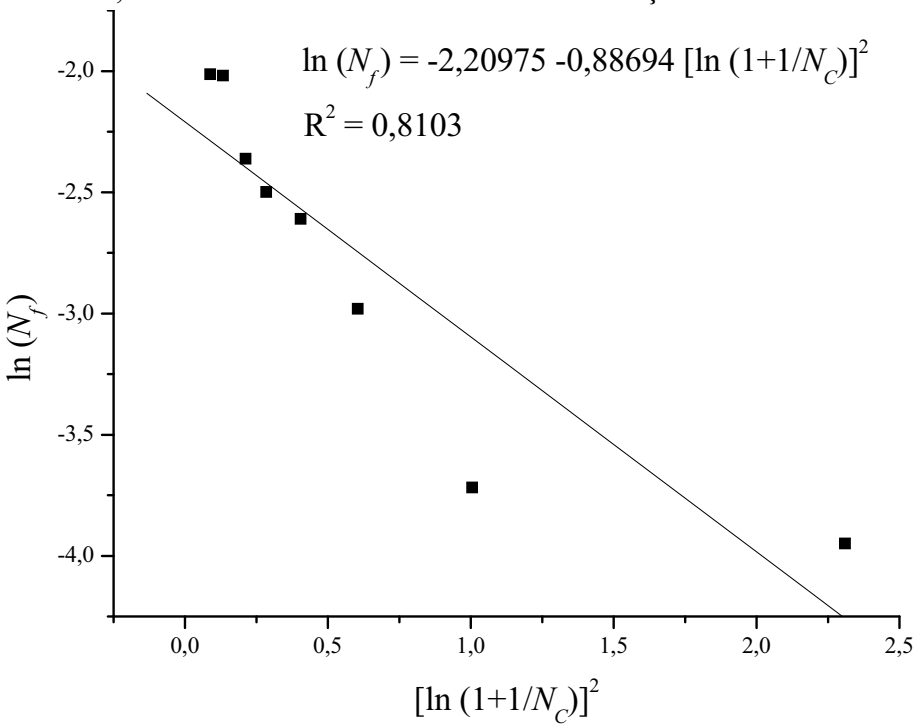
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 272 – Gráfico da isoterma de adsorção do $NiBr_2$ sobre o 2-MCP-SSQ em meio etanólico, linearizada conforme o modelo de adsorção de Temkin



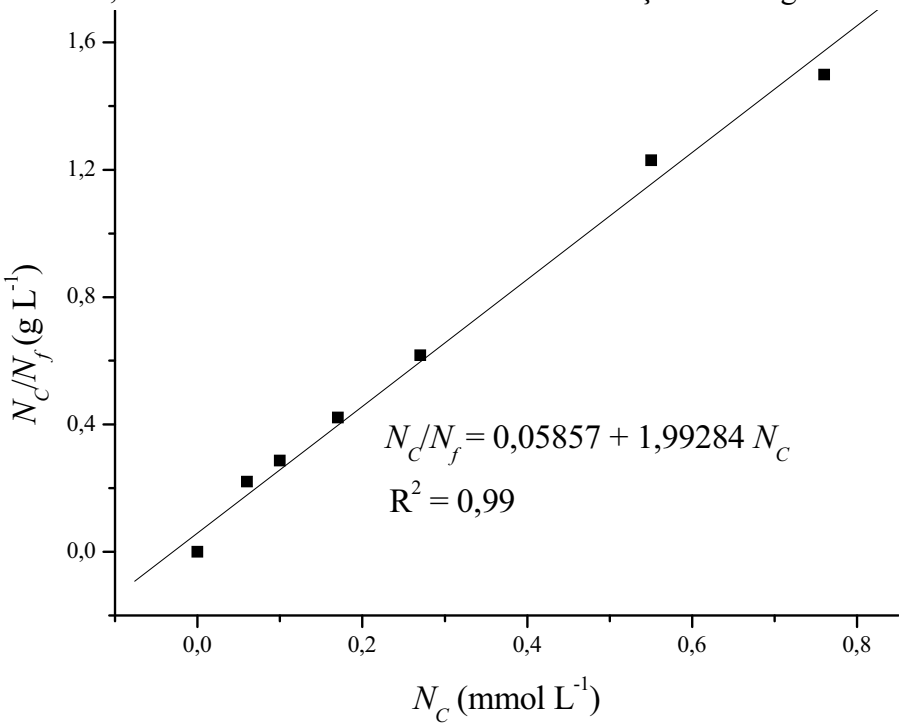
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 273 – Gráfico da isoterma de adsorção do $NiBr_2$ sobre o 2-MCP-SSQ em meio etanólico, linearizada conforme o modelo de adsorção de D-R



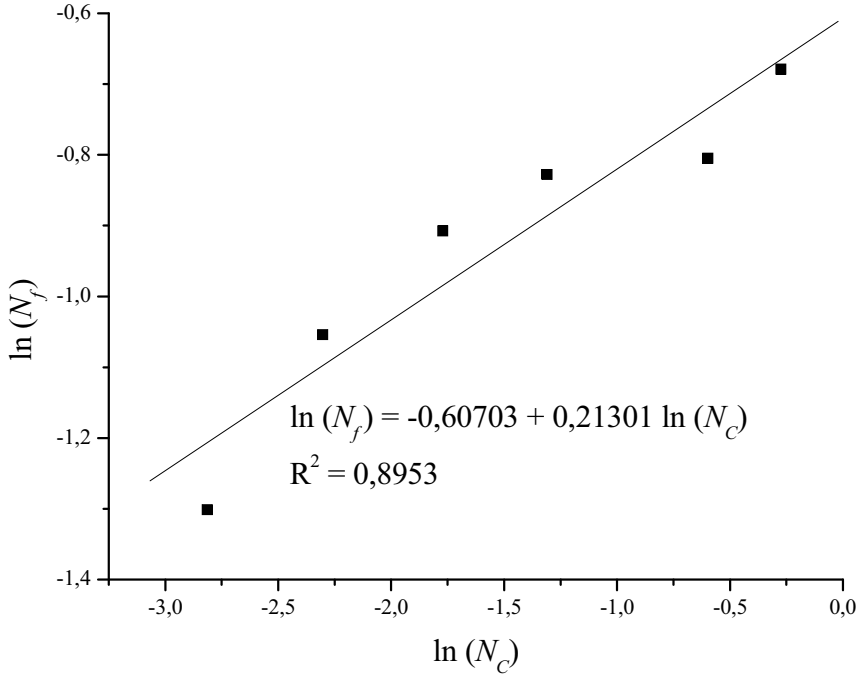
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 274 – Gráfico da isoterma de adsorção do $NiBr_2$ sobre o 2-MCP-SSQ em meio cetônico, linearizada conforme o modelo de adsorção de Langmuir



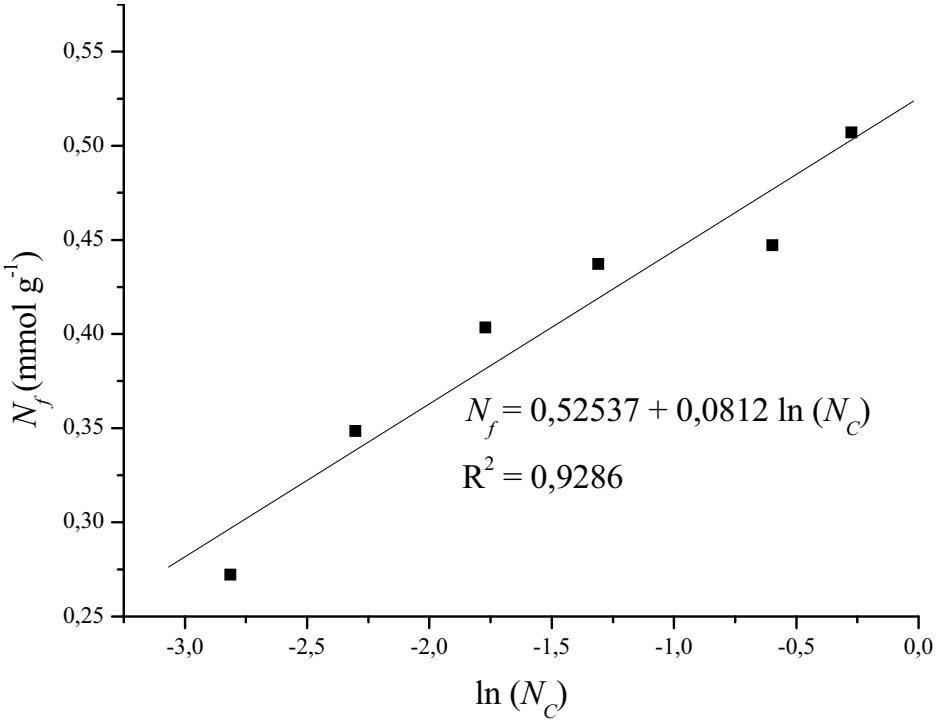
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 275 – Gráfico da isoterma de adsorção do $NiBr_2$ sobre o 2-MCP-SSQ em meio cetônico, linearizada conforme o modelo de adsorção de Freundlich



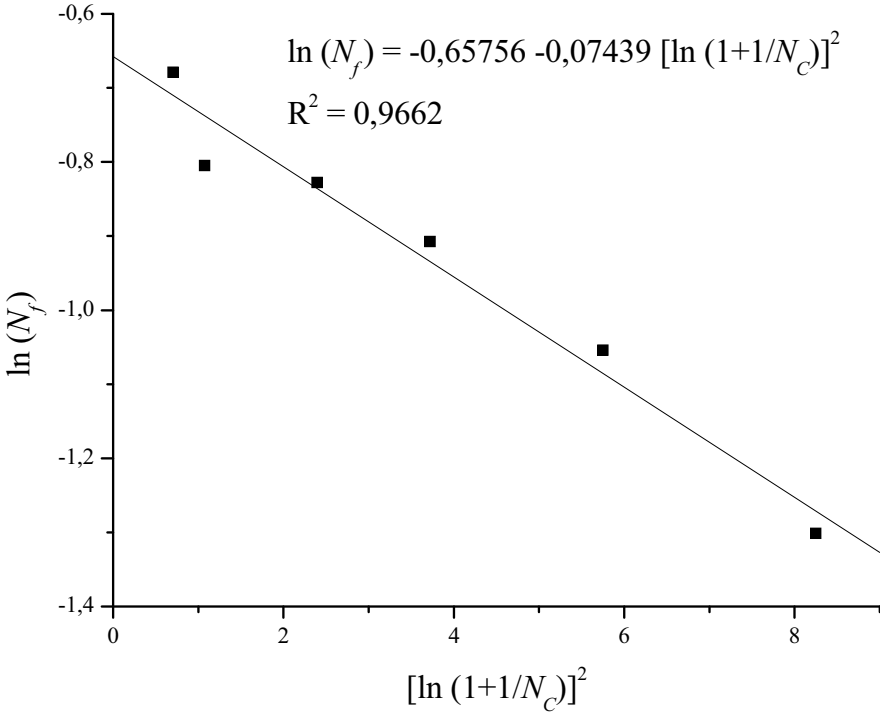
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 276 – Gráfico da isoterma de adsorção do $NiBr_2$ sobre o 2-MCP-SSQ em meio cetônico, linearizada conforme o modelo de adsorção de Temkin



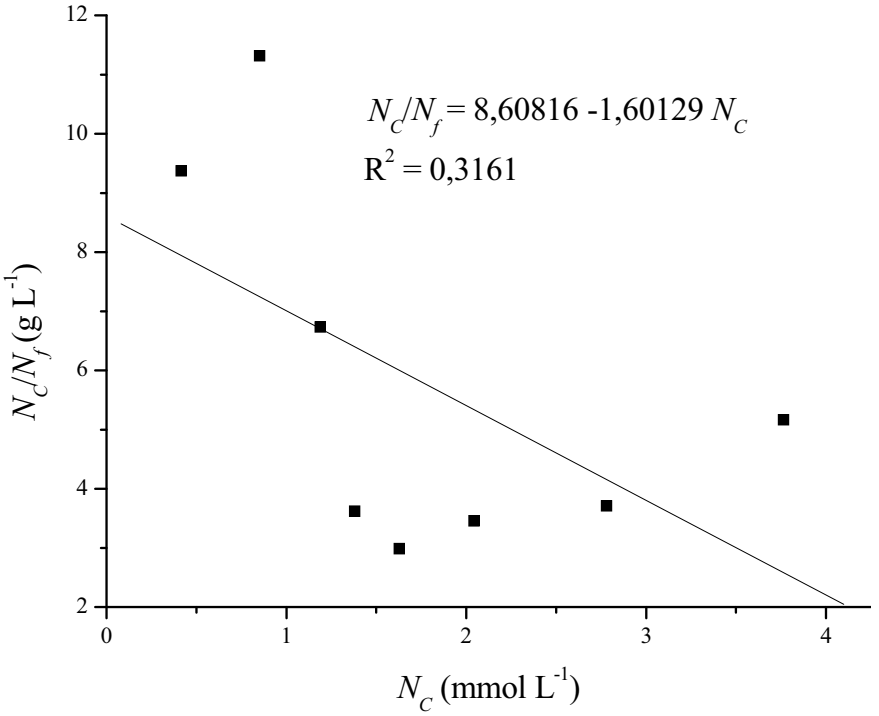
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 277 – Gráfico da isoterma de adsorção do $NiBr_2$ sobre o 2-MCP-SSQ em meio cetônico, linearizada conforme o modelo de adsorção de D-R



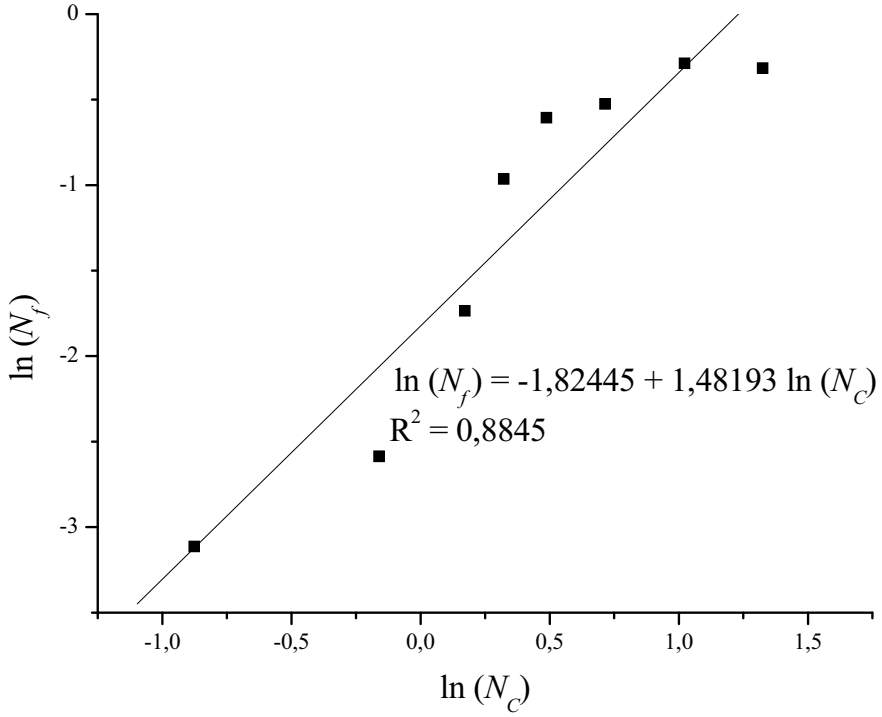
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 278 – Gráfico da isoterma de adsorção do $Ni(ClO_4)_2$ sobre o 2-MCP-SSQ em meio aquoso, linearizada conforme o modelo de adsorção de Langmuir



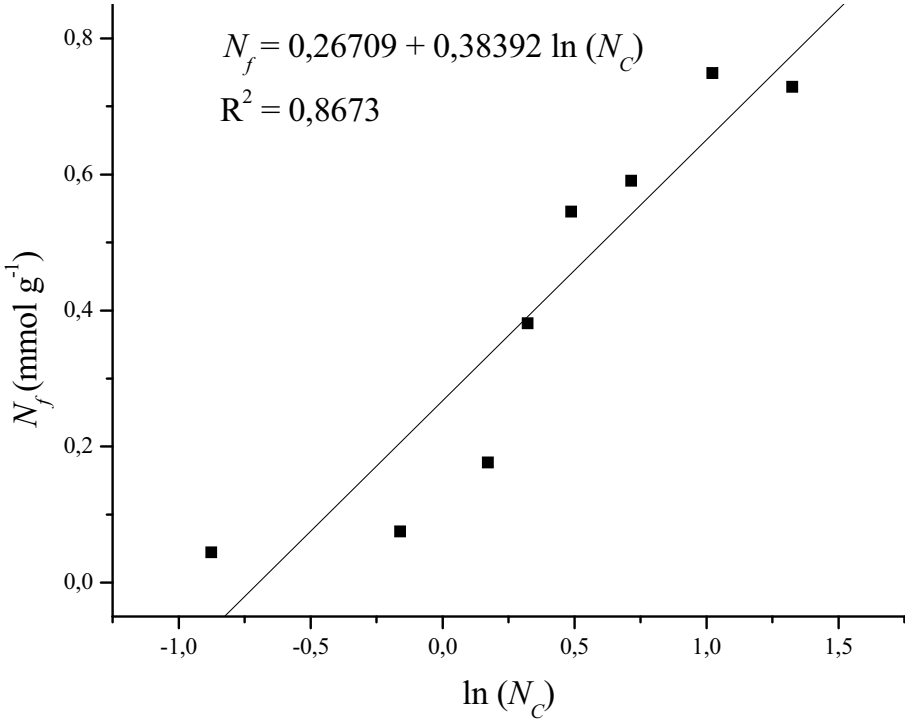
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 279 – Gráfico da isoterma de adsorção do $Ni(ClO_4)_2$ sobre o 2-MCP-SSQ em meio aquoso, linearizada conforme o modelo de adsorção de Freundlich



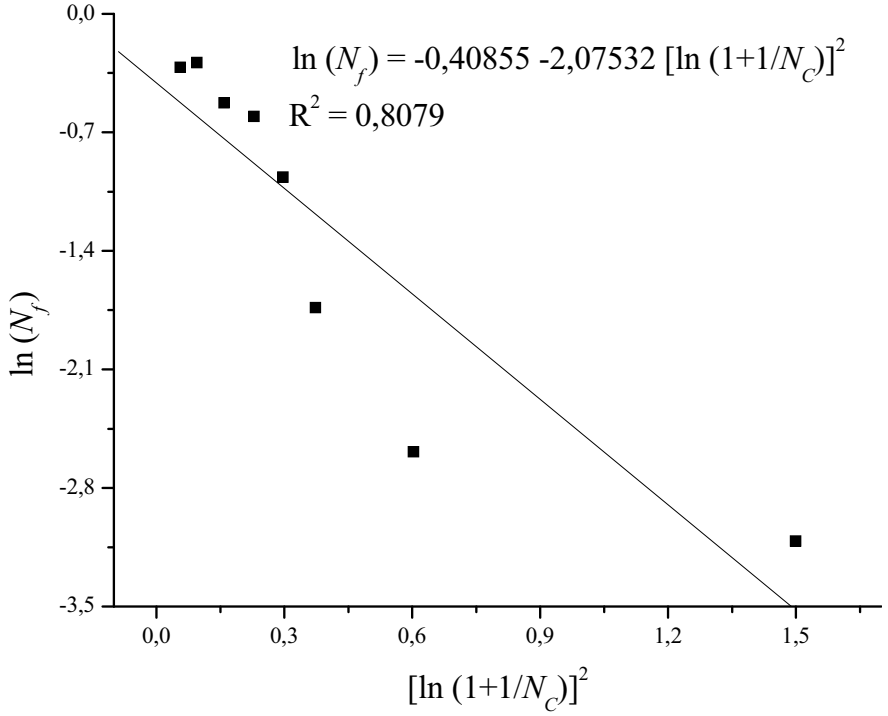
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 280 – Gráfico da isoterma de adsorção do $Ni(ClO_4)_2$ sobre o 2-MCP-SSQ em meio aquoso, linearizada conforme o modelo de adsorção de Temkin



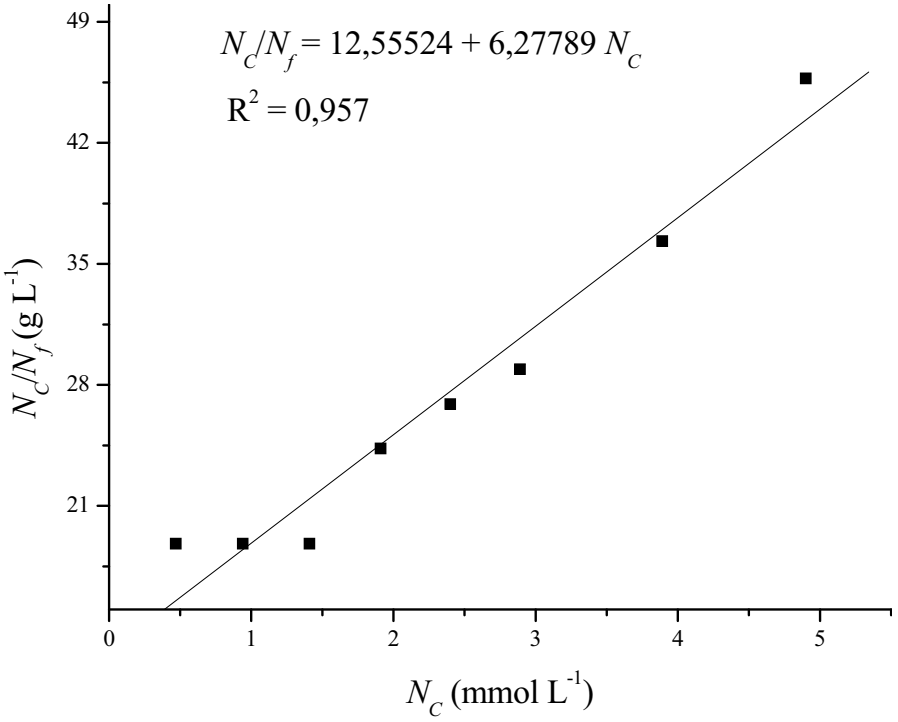
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 281 – Gráfico da isoterma de adsorção do $Ni(ClO_4)_2$ sobre o 2-MCP-SSQ em meio aquoso, linearizada conforme o modelo de adsorção de D-R



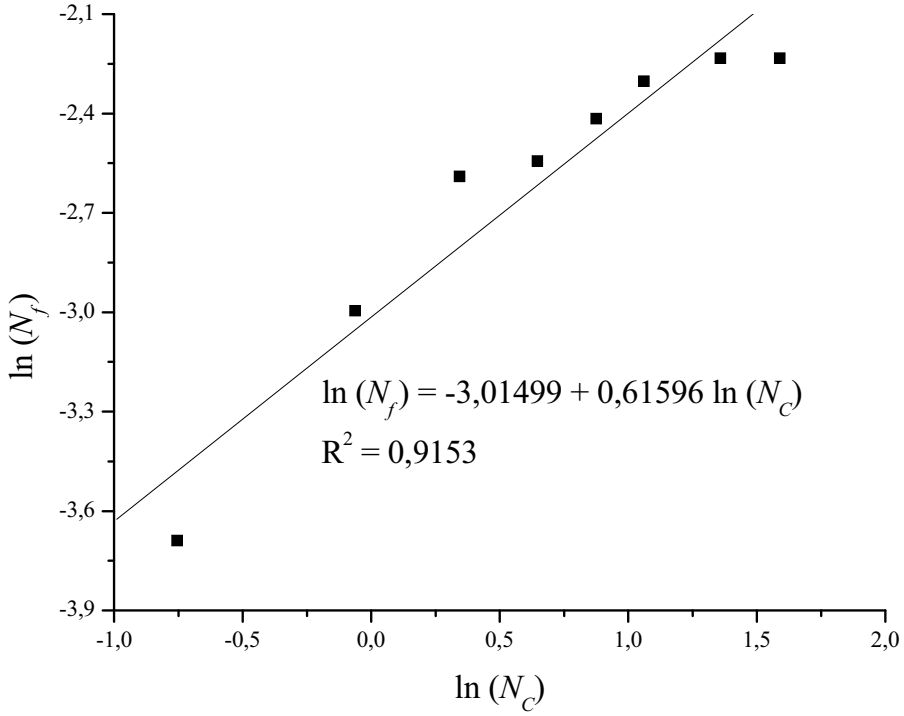
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 282 – Gráfico da isoterma de adsorção do $Ni(ClO_4)_2$ sobre o 2-MCP-SSQ em meio etanólico, linearizada conforme o modelo de adsorção de Langmuir



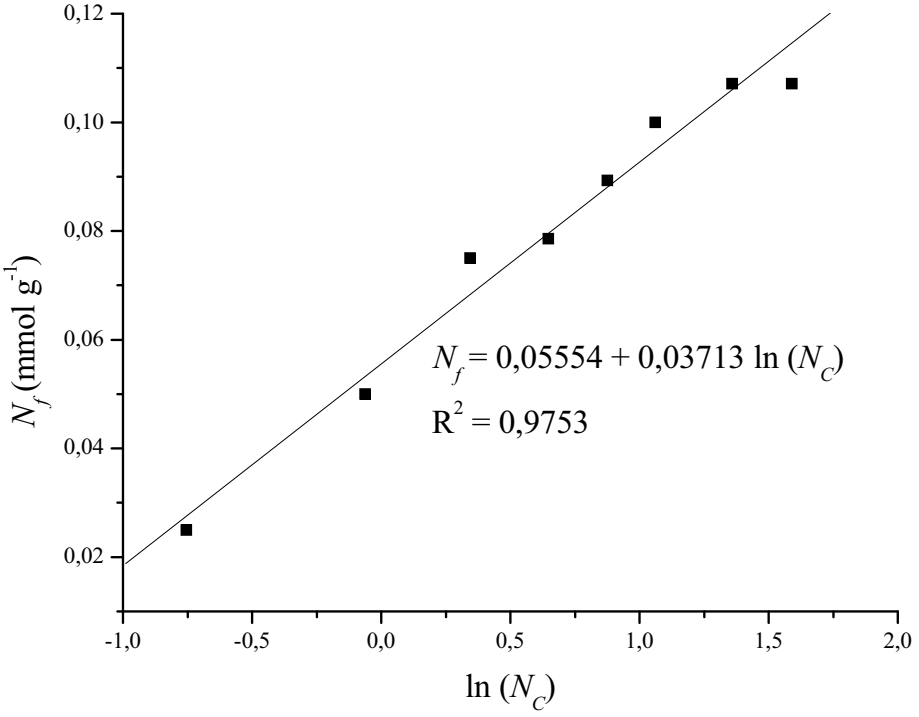
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 283 – Gráfico da isoterma de adsorção do $Ni(ClO_4)_2$ sobre o 2-MCP-SSQ em meio etanólico, linearizada conforme o modelo de adsorção de Freundlich



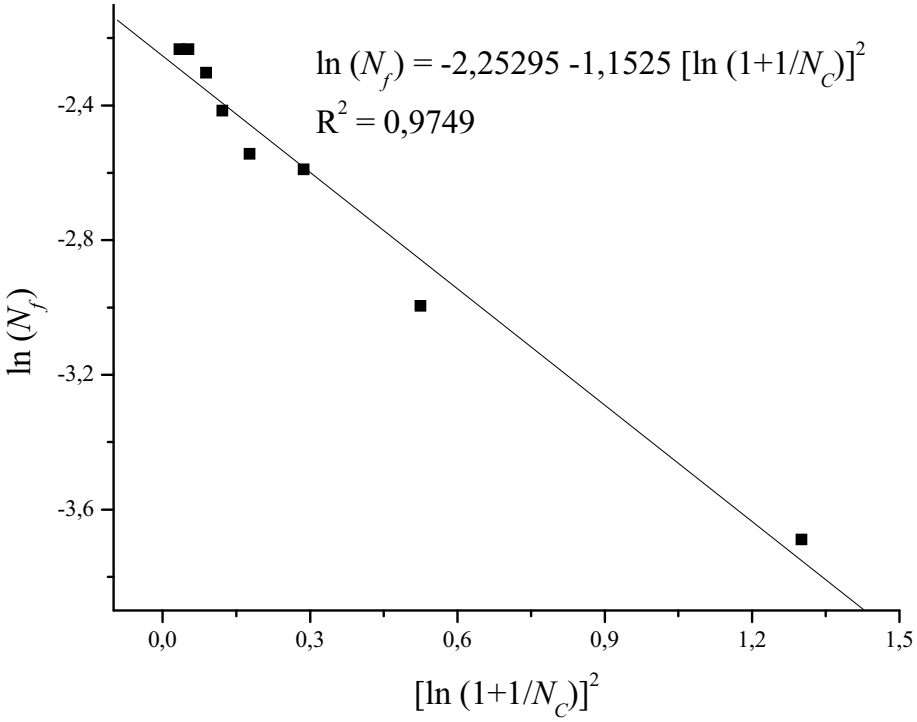
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 284 – Gráfico da isoterma de adsorção do $Ni(ClO_4)_2$ sobre o 2-MCP-SSQ em meio etanólico, linearizada conforme o modelo de adsorção de Temkin



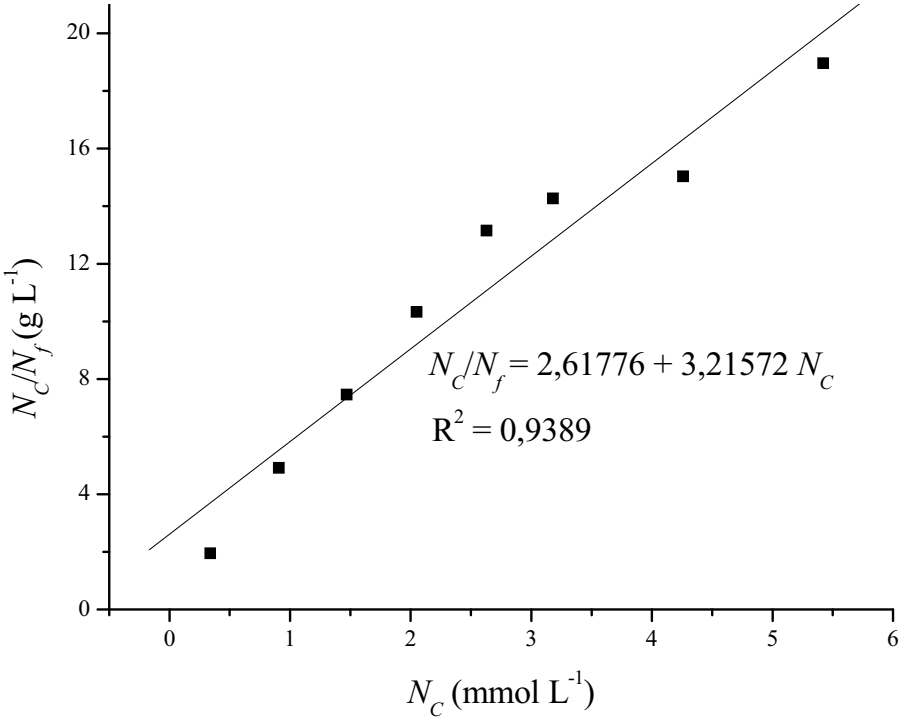
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 285 – Gráfico da isoterma de adsorção do $Ni(ClO_4)_2$ sobre o 2-MCP-SSQ em meio etanólico, linearizada conforme o modelo de adsorção de D-R



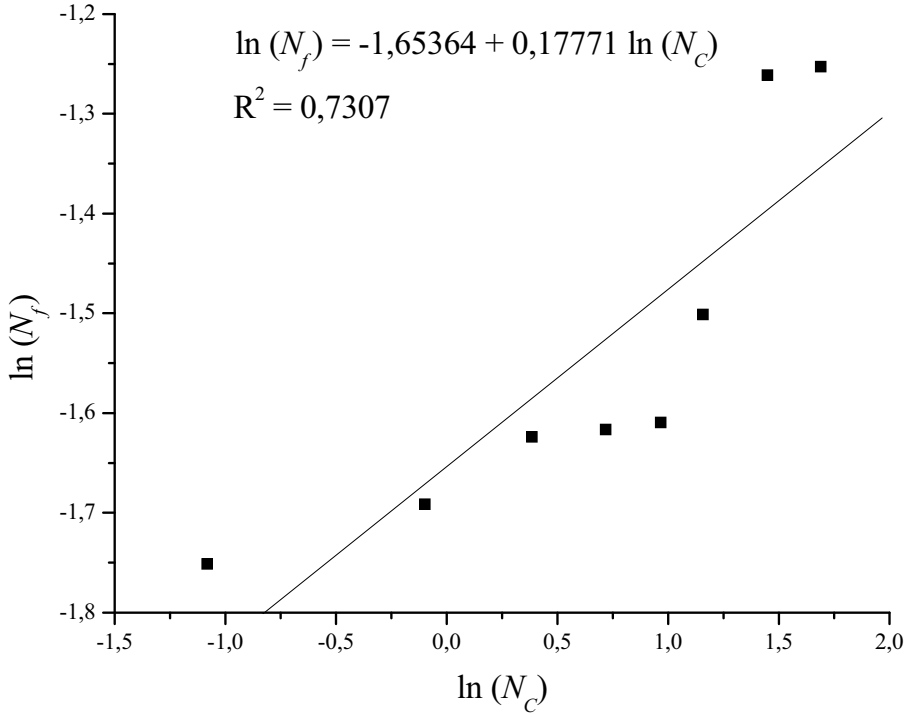
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 286 – Gráfico da isoterma de adsorção do $Ni(ClO_4)_2$ sobre o 2-MCP-SSQ em meio cetônico, linearizada conforme o modelo de adsorção de Langmuir



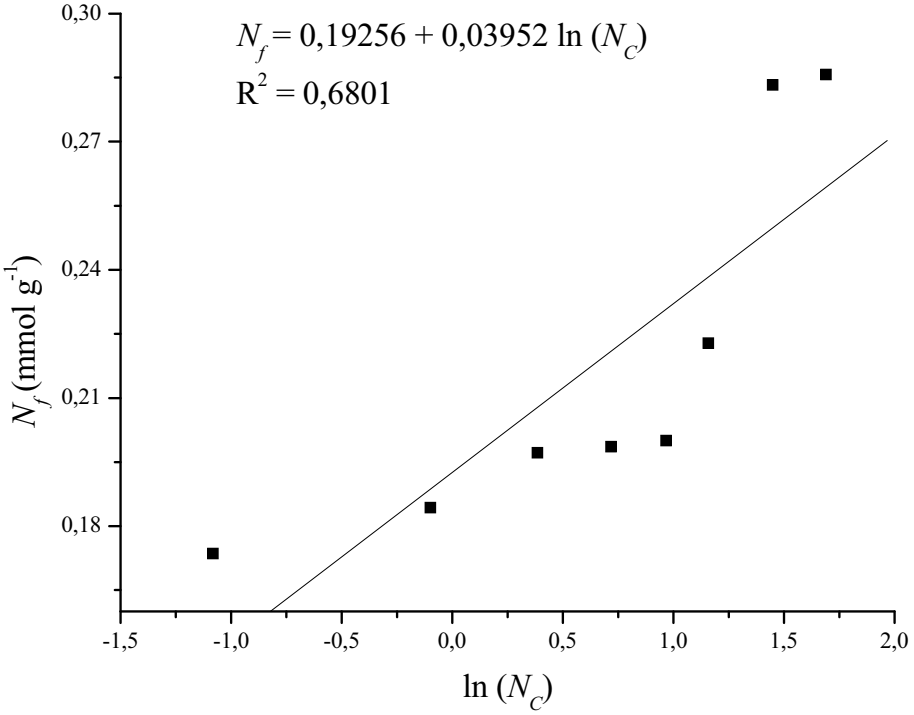
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 287 – Gráfico da isoterma de adsorção do $Ni(ClO_4)_2$ sobre o 2-MCP-SSQ em meio cetônico, linearizada conforme o modelo de adsorção de Freundlich



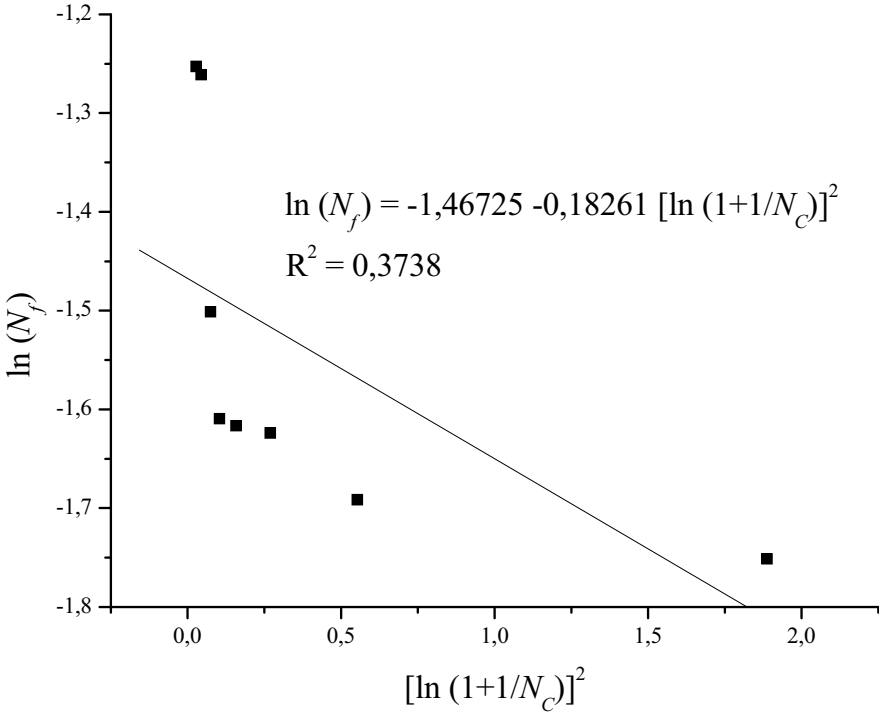
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 288 – Gráfico da isoterma de adsorção do $Ni(ClO_4)_2$ sobre o 2-MCP-SSQ em meio cetônico, linearizada conforme o modelo de adsorção de Temkin



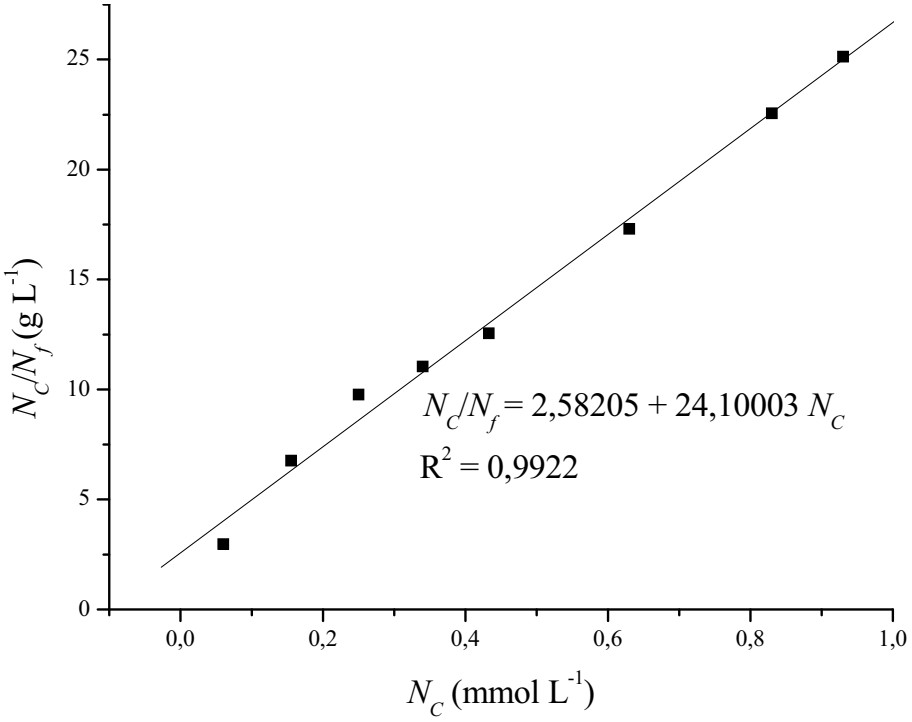
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 289 – Gráfico da isoterma de adsorção do $Ni(ClO_4)_2$ sobre o 2-MCP-SSQ em meio cetônico, linearizada conforme o modelo de adsorção de D-R



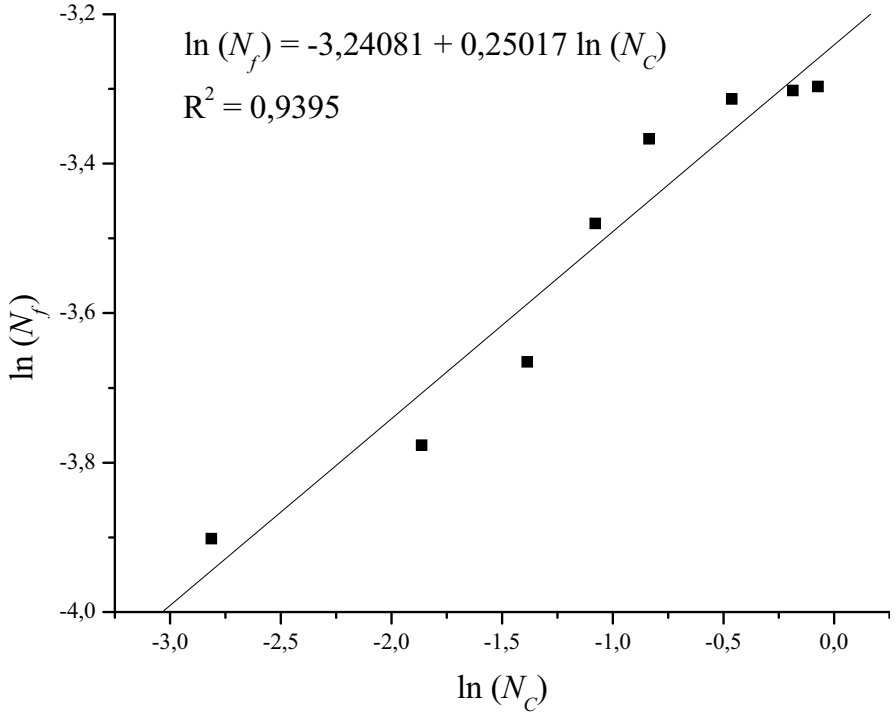
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 290 – Gráfico da isoterma de adsorção do $CuCl_2$ sobre o ATD-SSQ em meio aquoso, linearizada conforme o modelo de adsorção de Langmuir



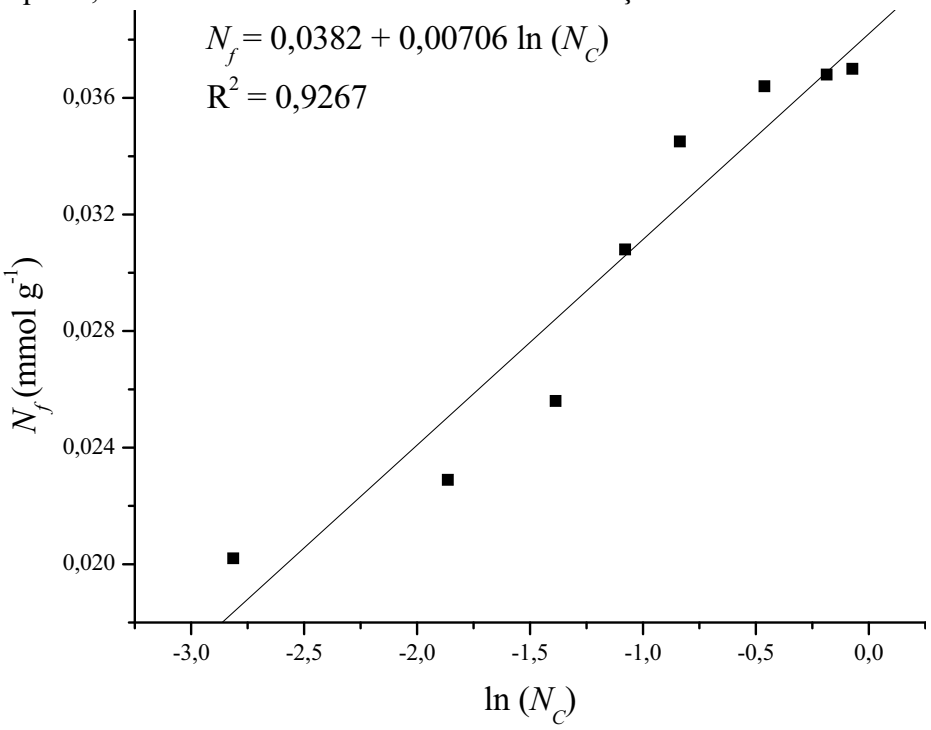
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 291 – Gráfico da isoterma de adsorção do $CuCl_2$ sobre o ATD-SSQ em meio aquoso, linearizada conforme o modelo de adsorção de Freundlich



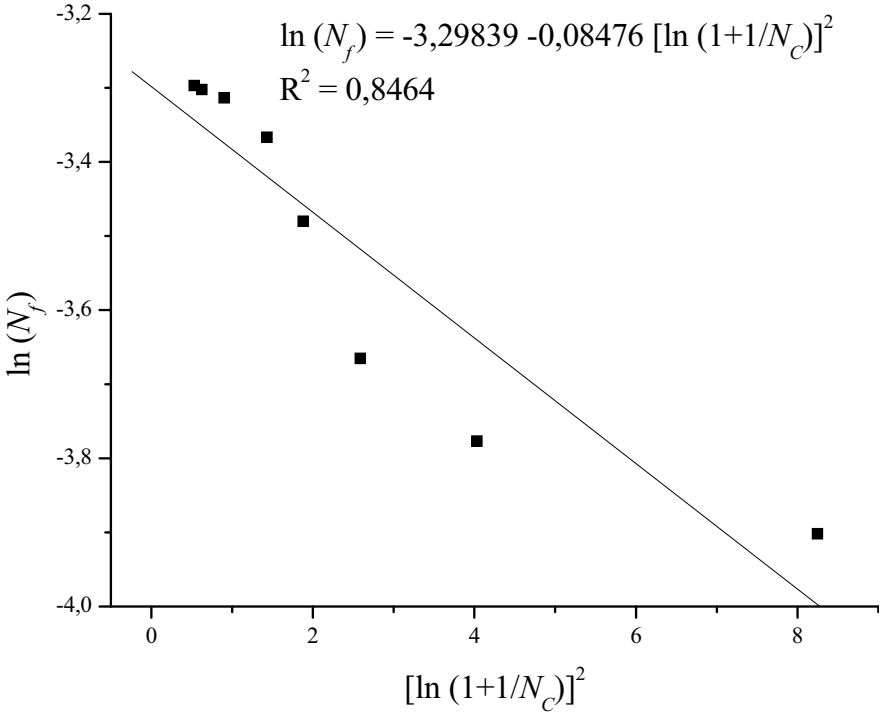
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 292 – Gráfico da isoterma de adsorção do $CuCl_2$ sobre o ATD-SSQ em meio aquoso, linearizada conforme o modelo de adsorção de Temkin



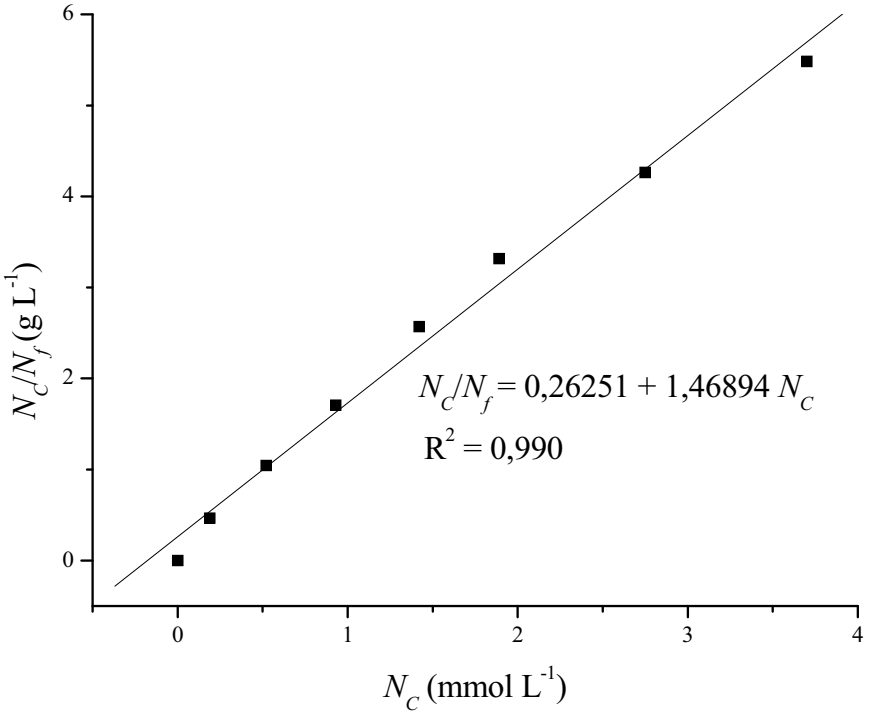
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 293 – Gráfico da isoterma de adsorção do $CuCl_2$ sobre o ATD-SSQ em meio aquoso, linearizada conforme o modelo de adsorção de D-R



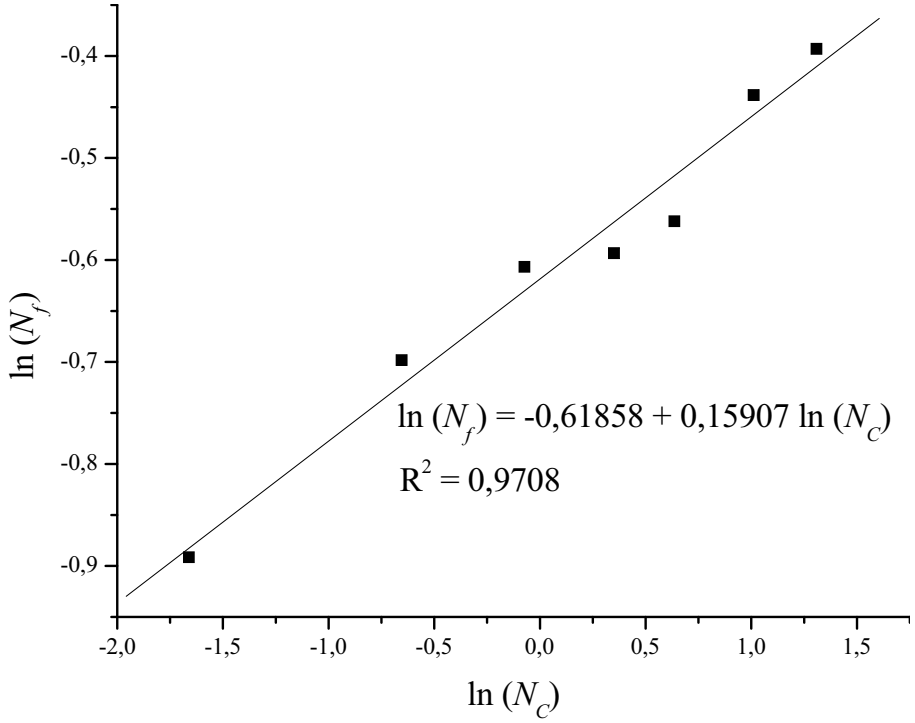
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 294 – Gráfico da isoterma de adsorção do $CuCl_2$ sobre o ATD-SSQ em meio etanólico, linearizada conforme o modelo de adsorção de Langmuir



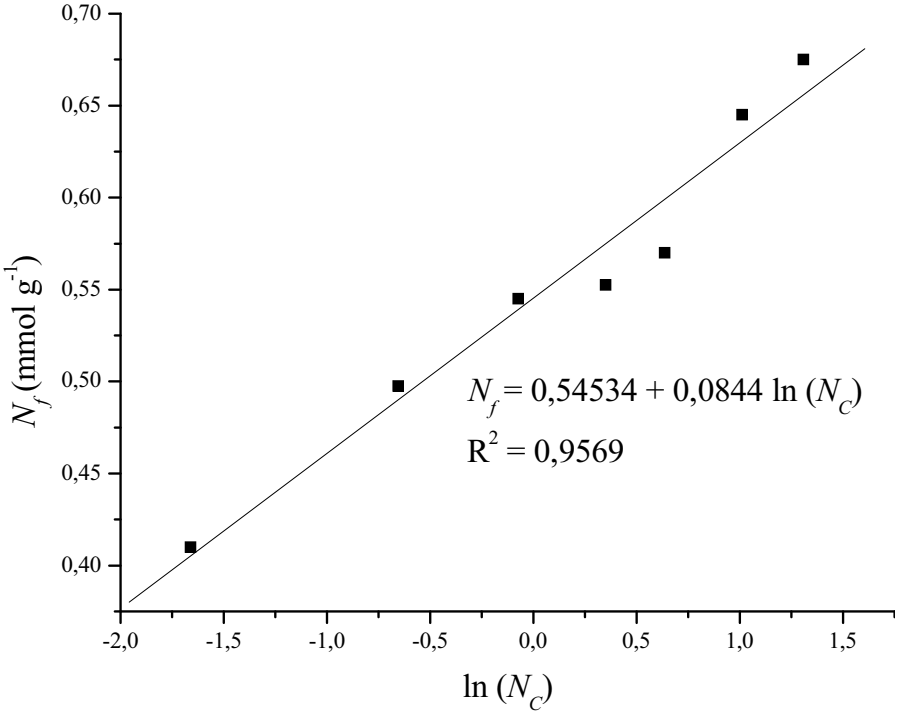
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 295 – Gráfico da isoterma de adsorção do $CuCl_2$ sobre o ATD-SSQ em meio etanólico, linearizada conforme o modelo de adsorção de Freundlich



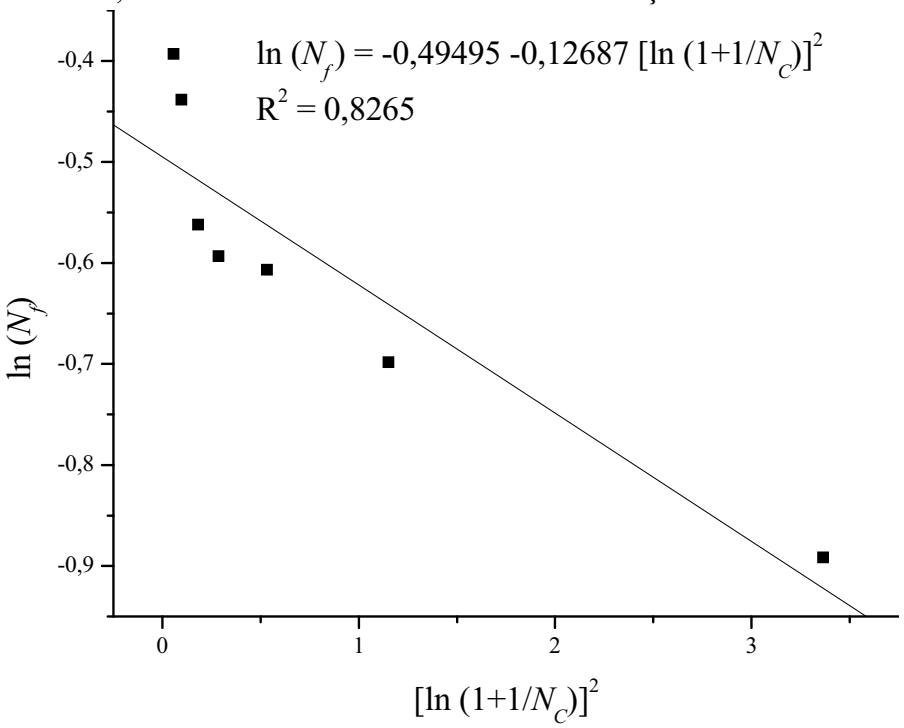
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 296 – Gráfico da isoterma de adsorção do $CuCl_2$ sobre o ATD-SSQ em meio etanólico, linearizada conforme o modelo de adsorção de Temkin



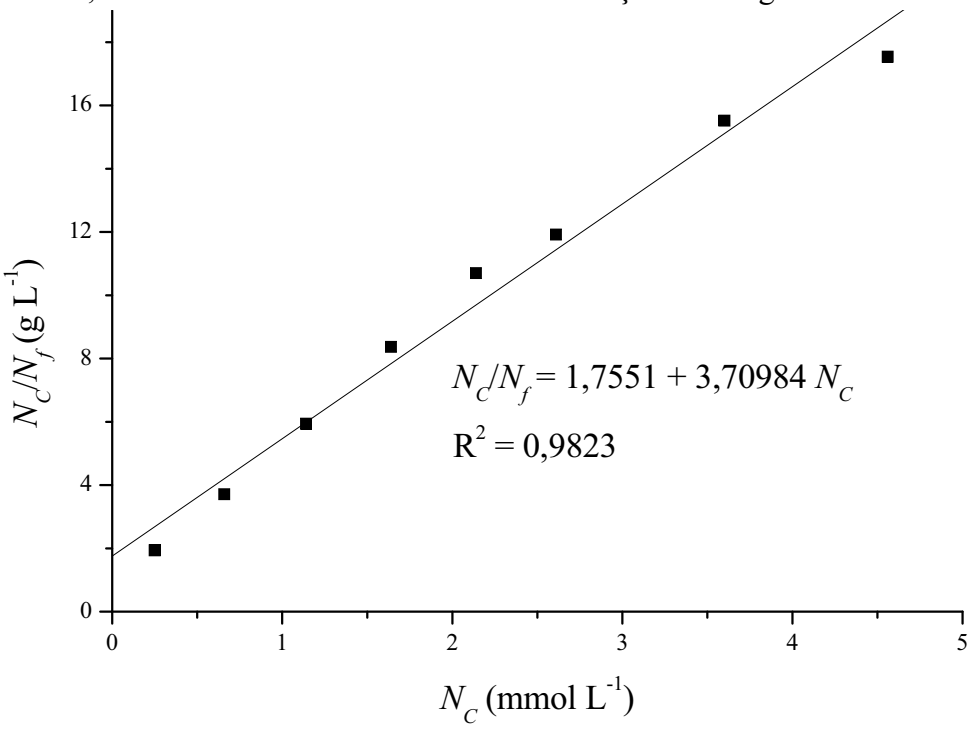
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 297 – Gráfico da isoterma de adsorção do $CuCl_2$ sobre o ATD-SSQ em meio etanólico, linearizada conforme o modelo de adsorção de D-R



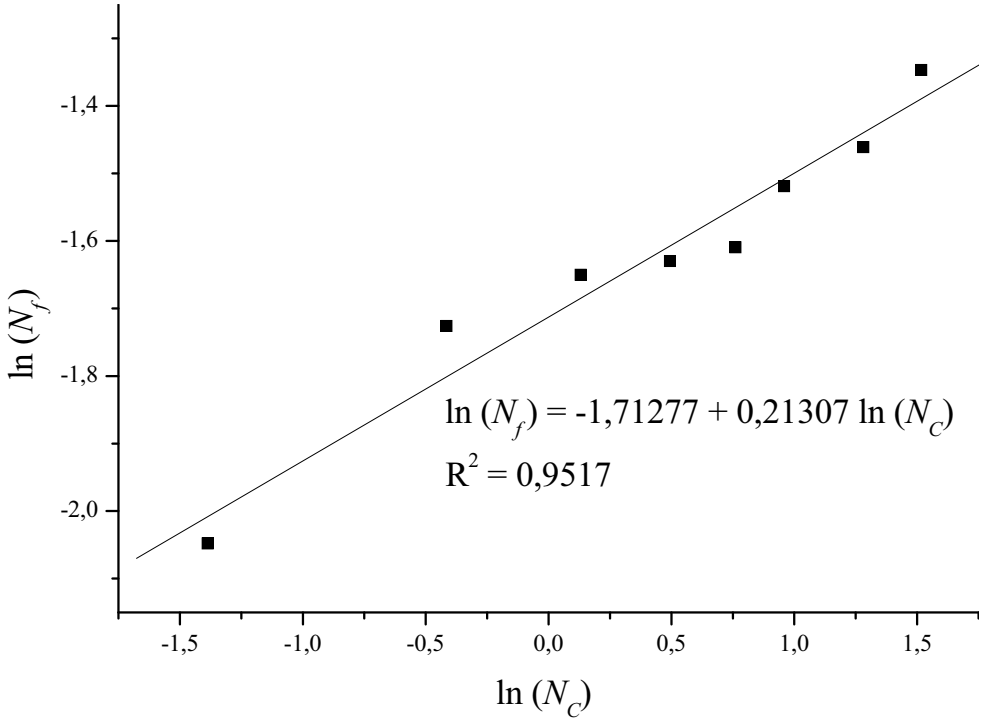
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 298 – Gráfico da isoterma de adsorção do $CuCl_2$ sobre o ATD-SSQ em meio cetônico, linearizada conforme o modelo de adsorção de Langmuir



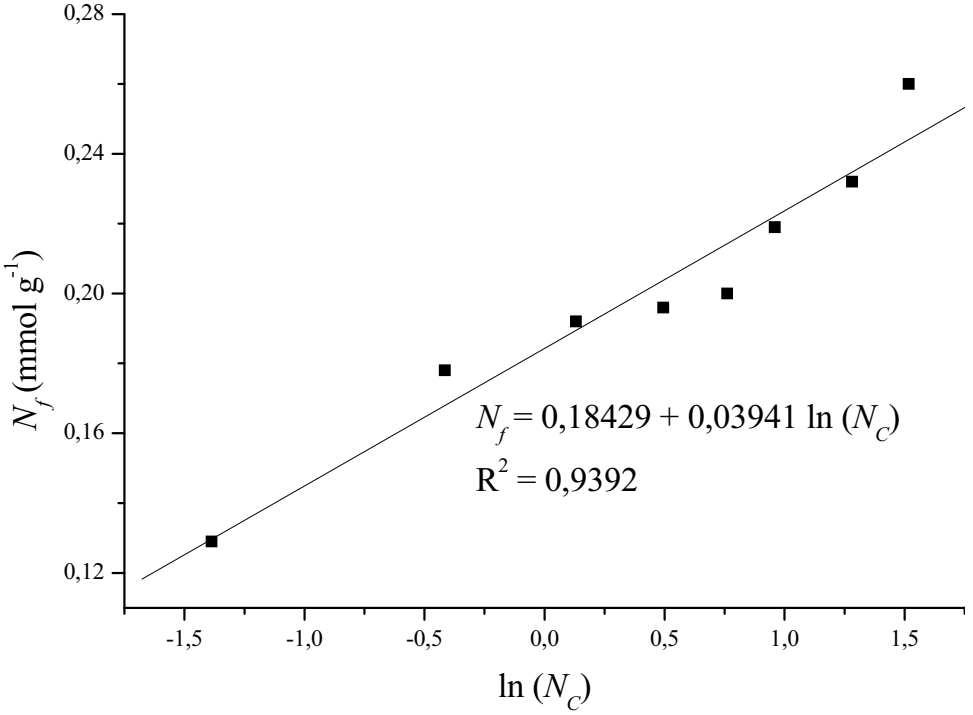
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 299 – Gráfico da isoterma de adsorção do $CuCl_2$ sobre o ATD-SSQ em meio cetônico, linearizada conforme o modelo de adsorção de Freundlich



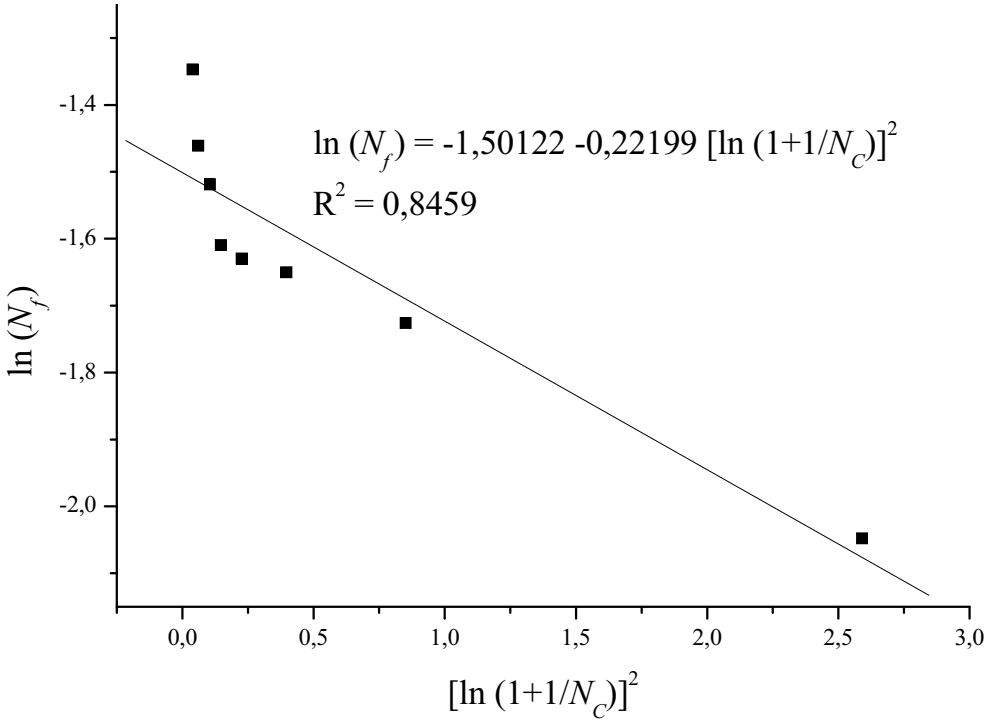
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 300 – Gráfico da isoterma de adsorção do $CuCl_2$ sobre o ATD-SSQ em meio cetônico, linearizada conforme o modelo de adsorção de Temkin



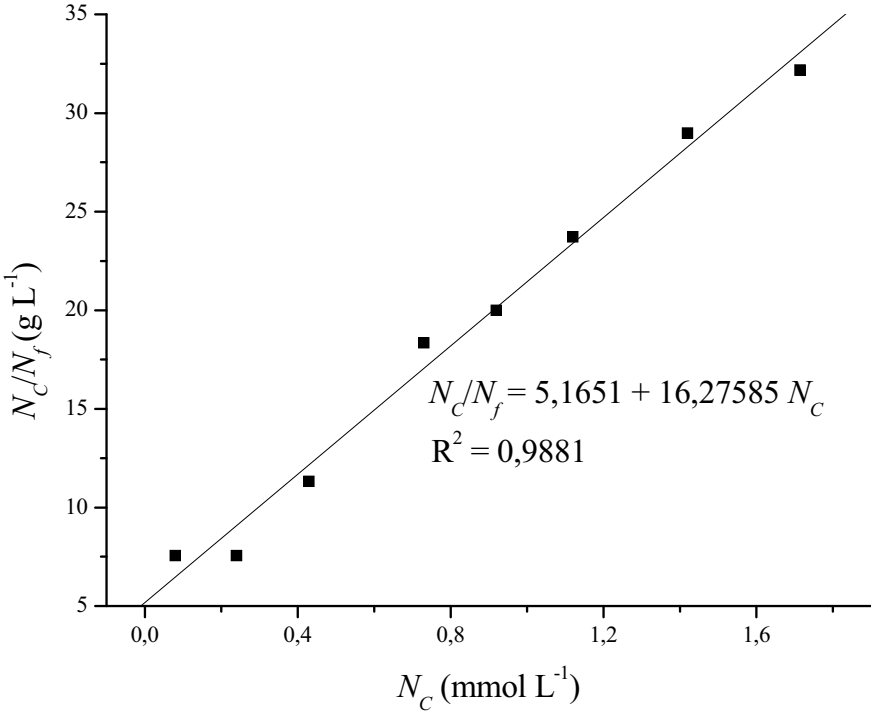
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 301 – Gráfico da isoterma de adsorção do $CuCl_2$ sobre o ATD-SSQ em meio cetônico, linearizada conforme o modelo de adsorção de D-R



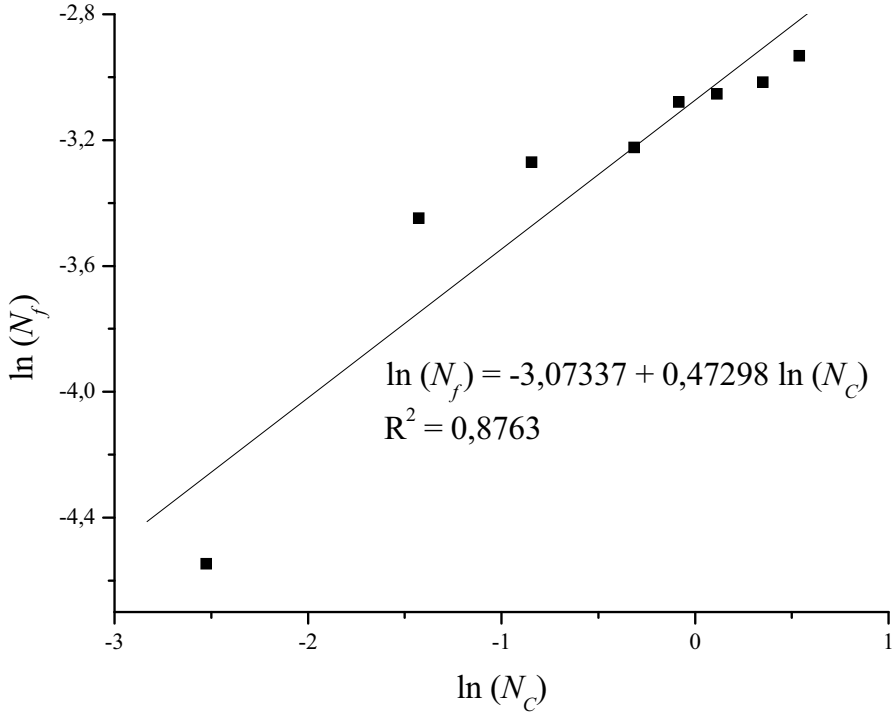
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 302 – Gráfico da isoterma de adsorção do $CuBr_2$ sobre o ATD-SSQ em meio aquoso, linearizada conforme o modelo de adsorção de Langmuir



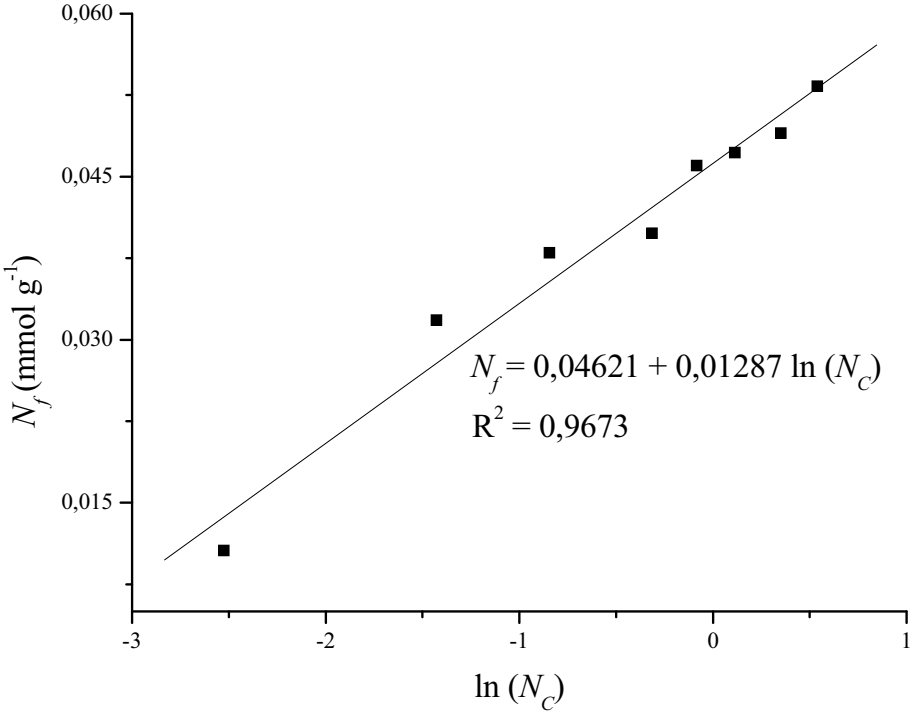
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 303 – Gráfico da isoterma de adsorção do $CuBr_2$ sobre o ATD-SSQ em meio aquoso, linearizada conforme o modelo de adsorção de Freundlich



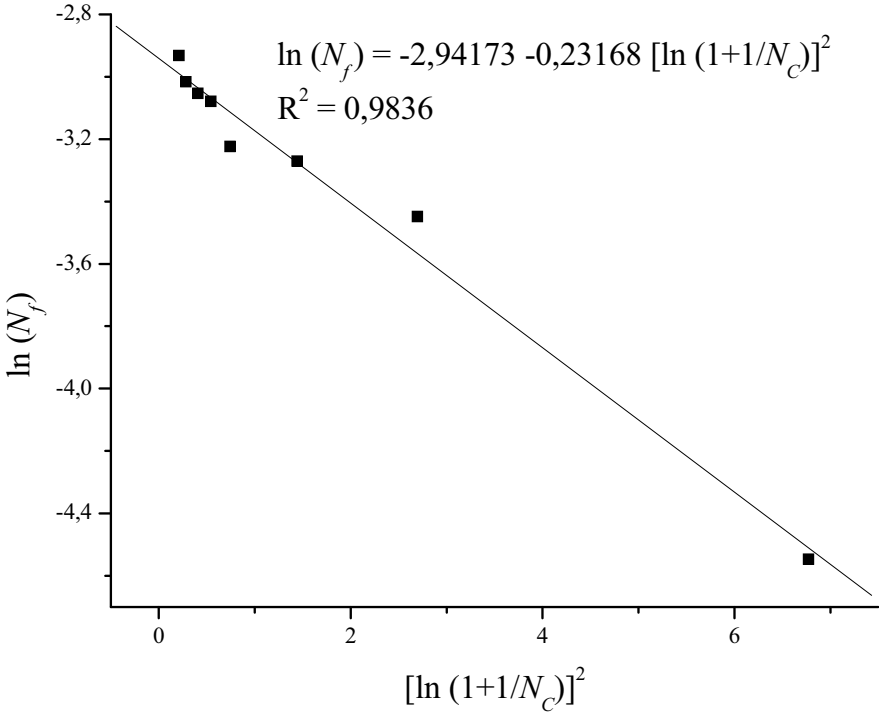
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 304 – Gráfico da isoterma de adsorção do $CuBr_2$ sobre o ATD-SSQ em meio aquoso, linearizada conforme o modelo de adsorção de Temkin



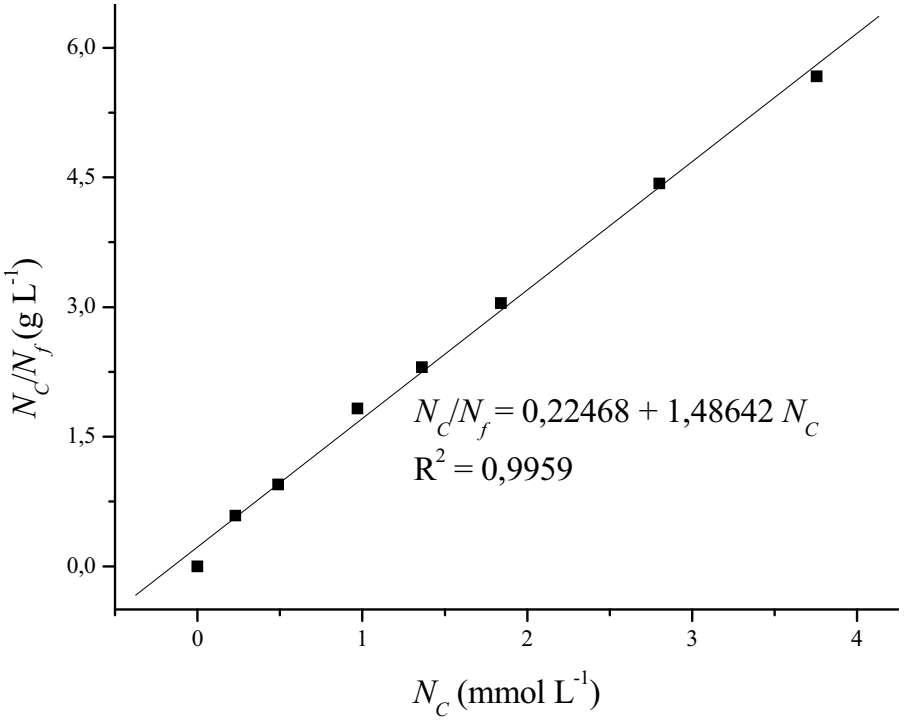
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 305 – Gráfico da isoterma de adsorção do $CuBr_2$ sobre o ATD-SSQ em meio aquoso, linearizada conforme o modelo de adsorção de D-R



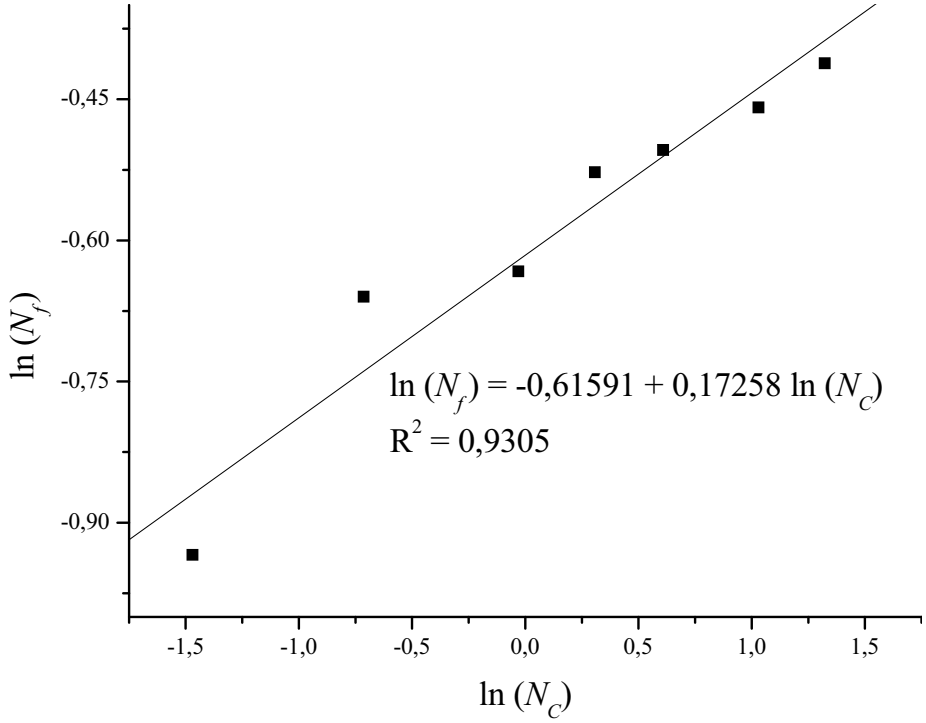
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 306 – Gráfico da isoterma de adsorção do $CuBr_2$ sobre o ATD-SSQ em meio etanólico, linearizada conforme o modelo de adsorção de Langmuir



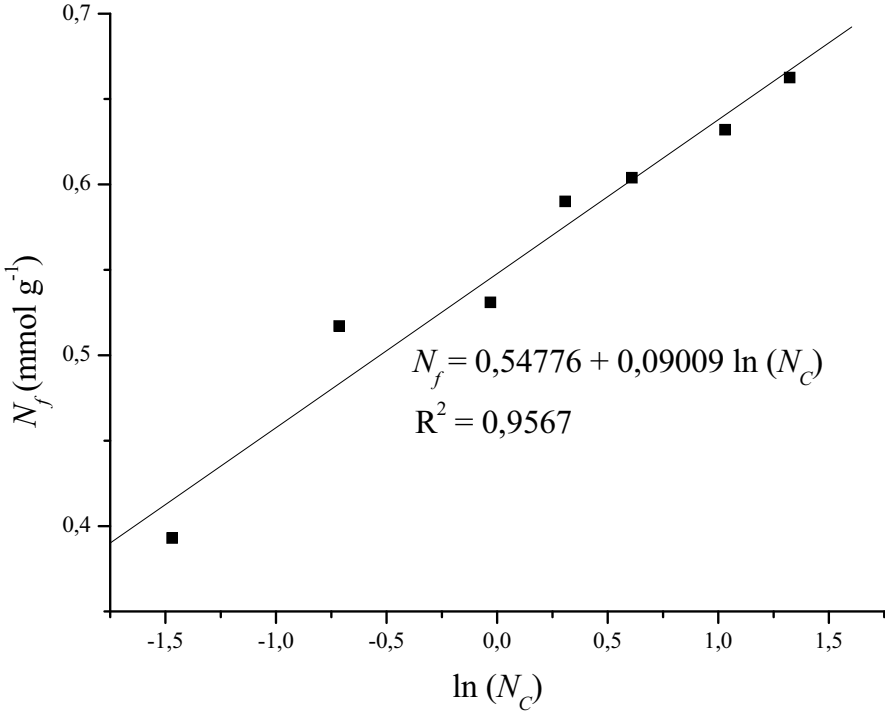
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 307 – Gráfico da isoterma de adsorção do $CuBr_2$ sobre o ATD-SSQ em meio etanólico, linearizada conforme o modelo de adsorção de Freundlich



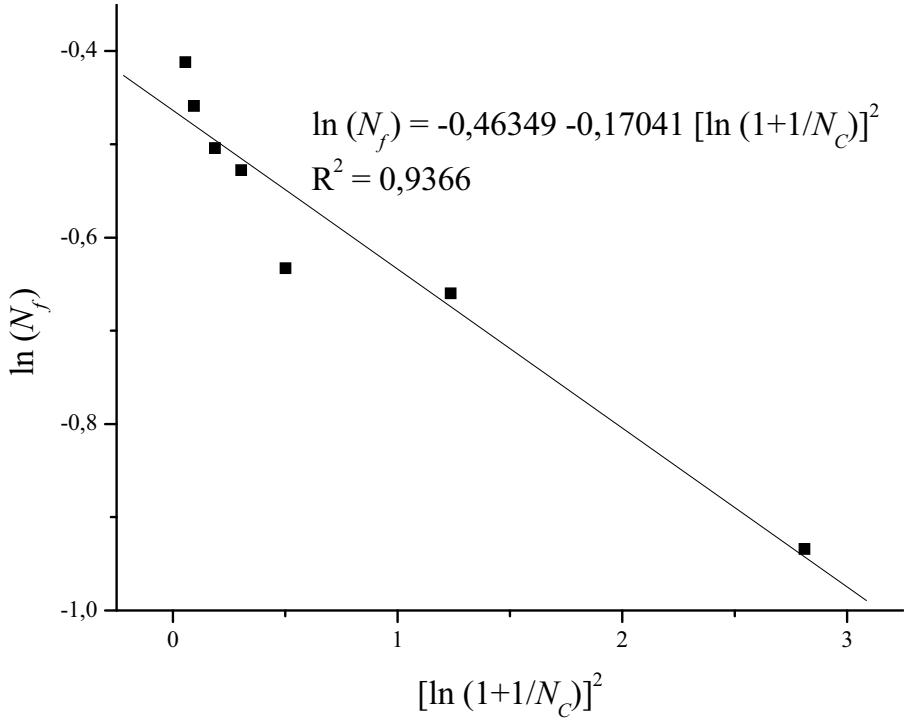
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 308 – Gráfico da isoterma de adsorção do $CuBr_2$ sobre o ATD-SSQ em meio etanólico, linearizada segundo o modelo de adsorção de Temkin



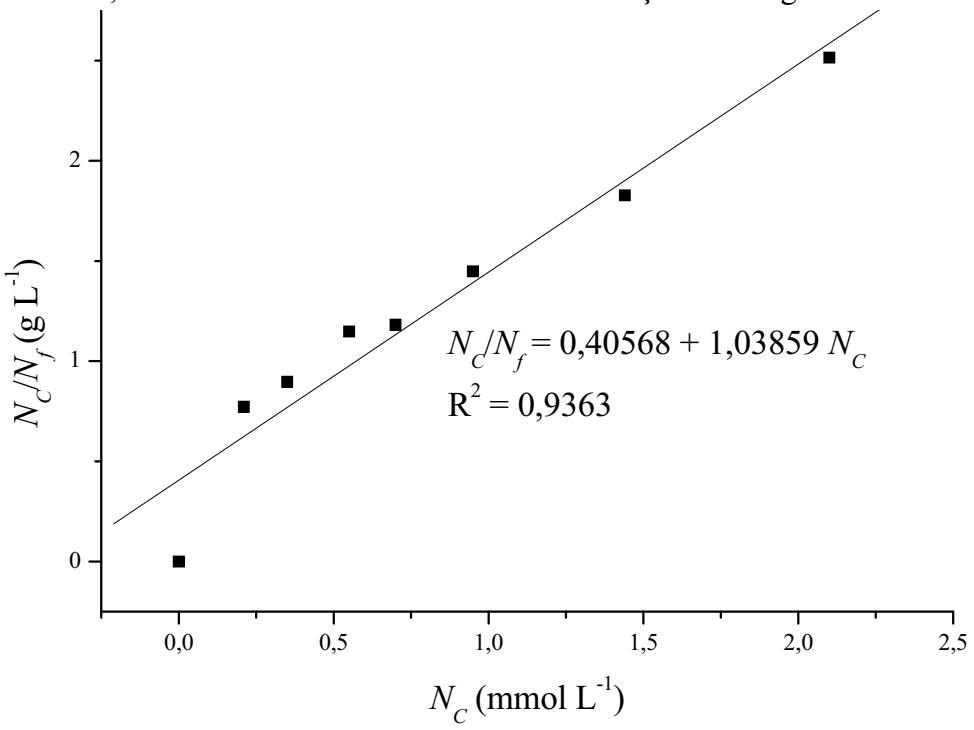
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 309 – Gráfico da isoterma de adsorção do $CuBr_2$ sobre o ATD-SSQ em meio etanólico, linearizada conforme o modelo de adsorção de D-R



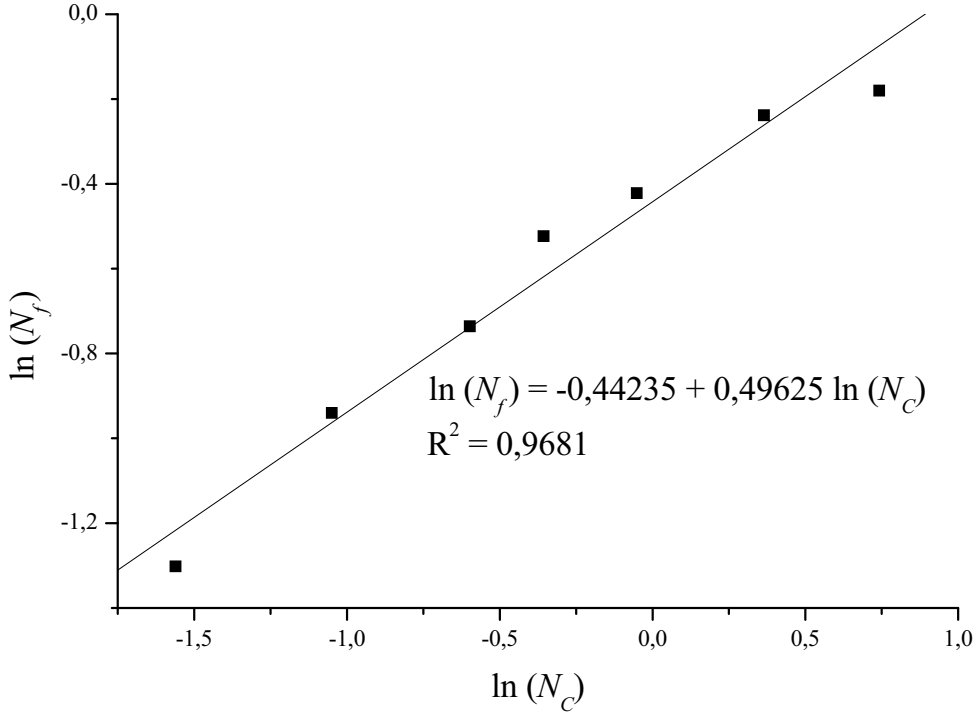
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 310 – Gráfico da isoterma de adsorção do $CuBr_2$ sobre o ATD-SSQ em meio cetônico, linearizada conforme o modelo de adsorção de Langmuir



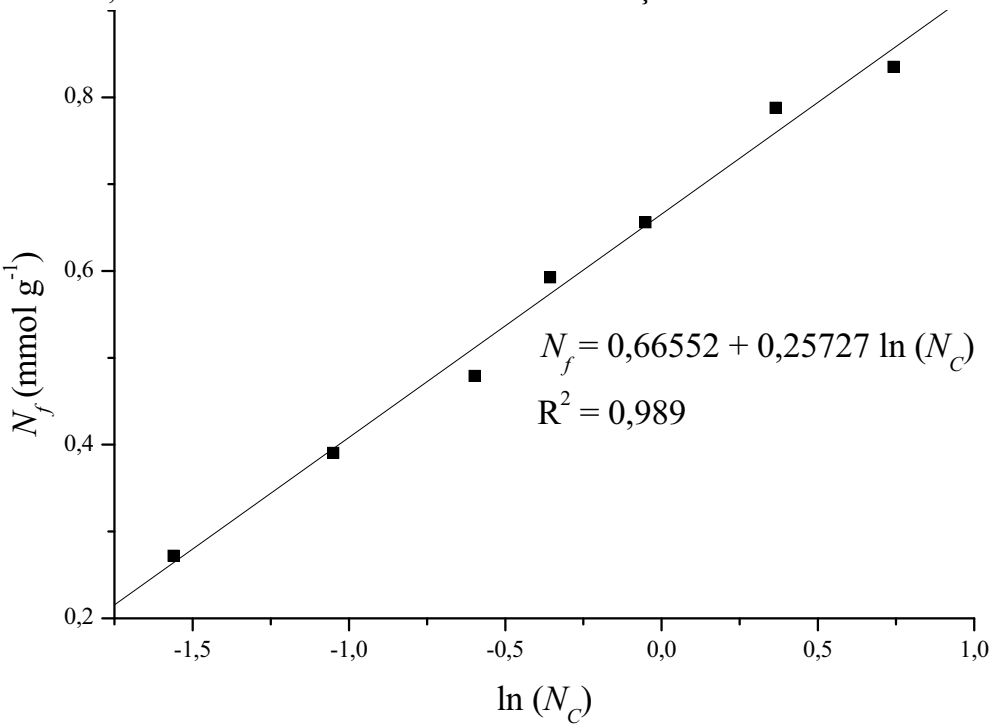
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 311 – Gráfico da isoterma de adsorção do $CuBr_2$ sobre o ATD-SSQ em meio cetônico, linearizada conforme o modelo de adsorção de Freundlich



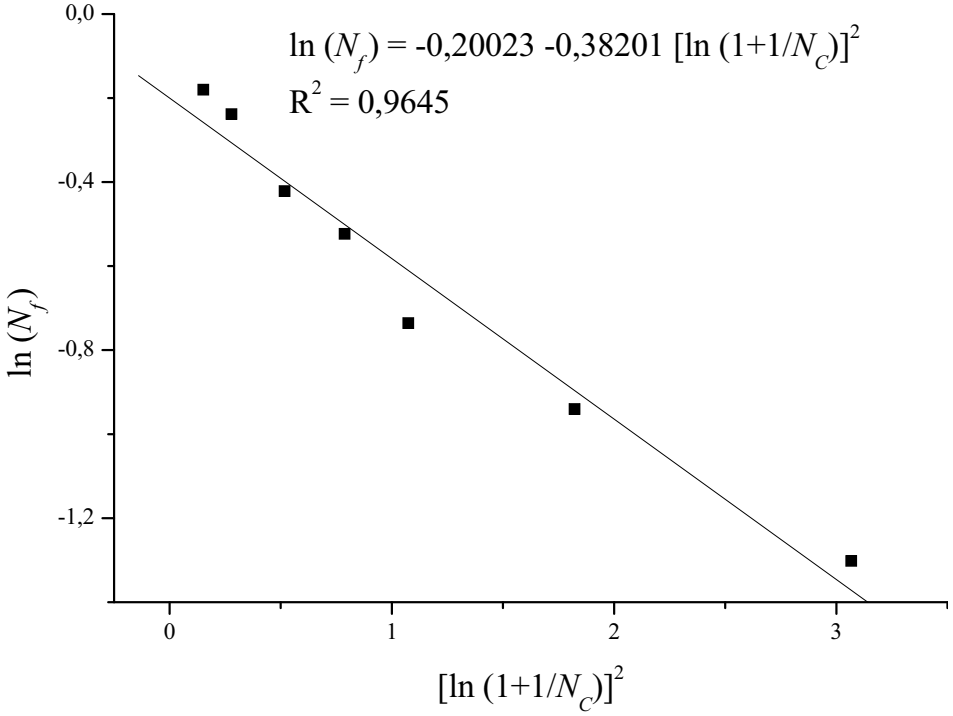
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 312 – Gráfico da isoterma de adsorção do $CuBr_2$ sobre o ATD-SSQ em meio cetônico, linearizada conforme o modelo de adsorção de Temkin



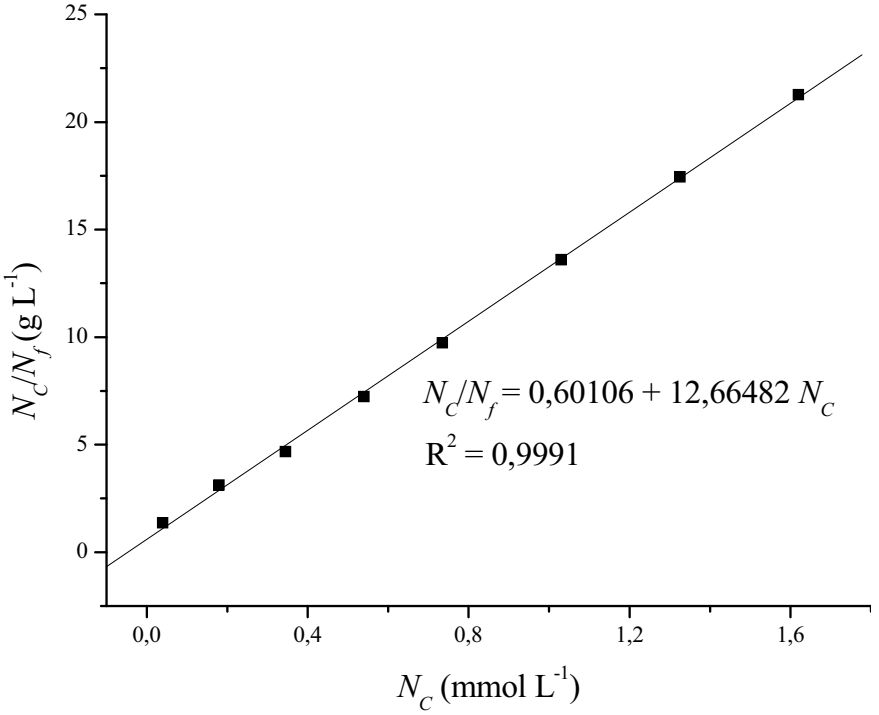
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 313 – Gráfico da isoterma de adsorção do $CuBr_2$ sobre o ATD-SSQ em meio cetônico, linearizada conforme o modelo de adsorção de D-R



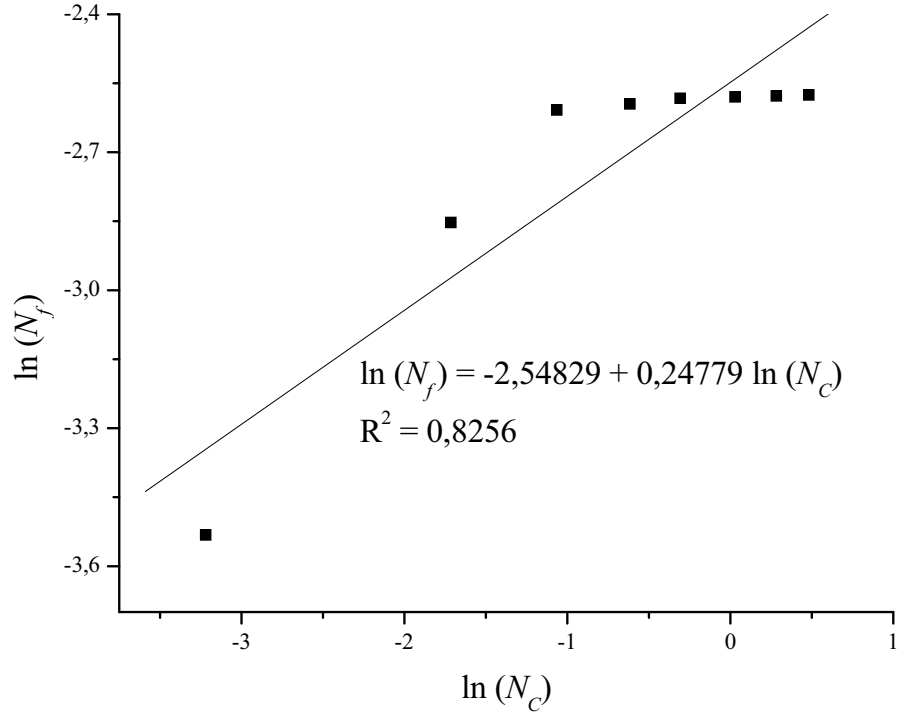
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 314 – Gráfico da isoterma de adsorção do $Cu(ClO_4)_2\ 6H_2O$ sobre o ATD-SSQ em meio aquoso, linearizada conforme o modelo de adsorção de Langmuir



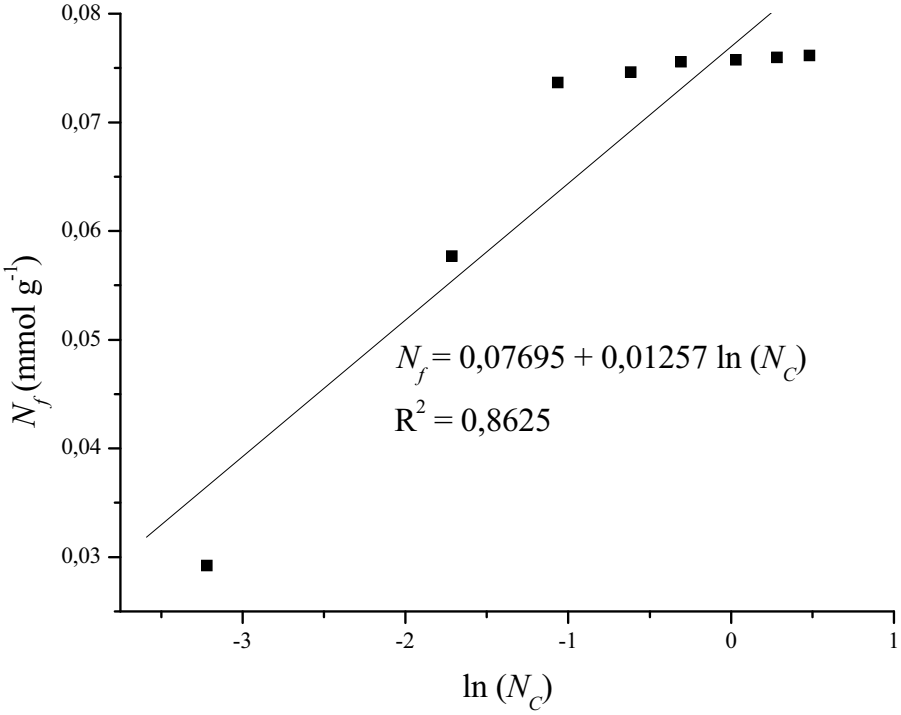
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 315 – Gráfico da isoterma de adsorção do $Cu(ClO_4)_2\ 6H_2O$ sobre o ATD-SSQ em meio aquoso, linearizada conforme o modelo de adsorção de Freundlich



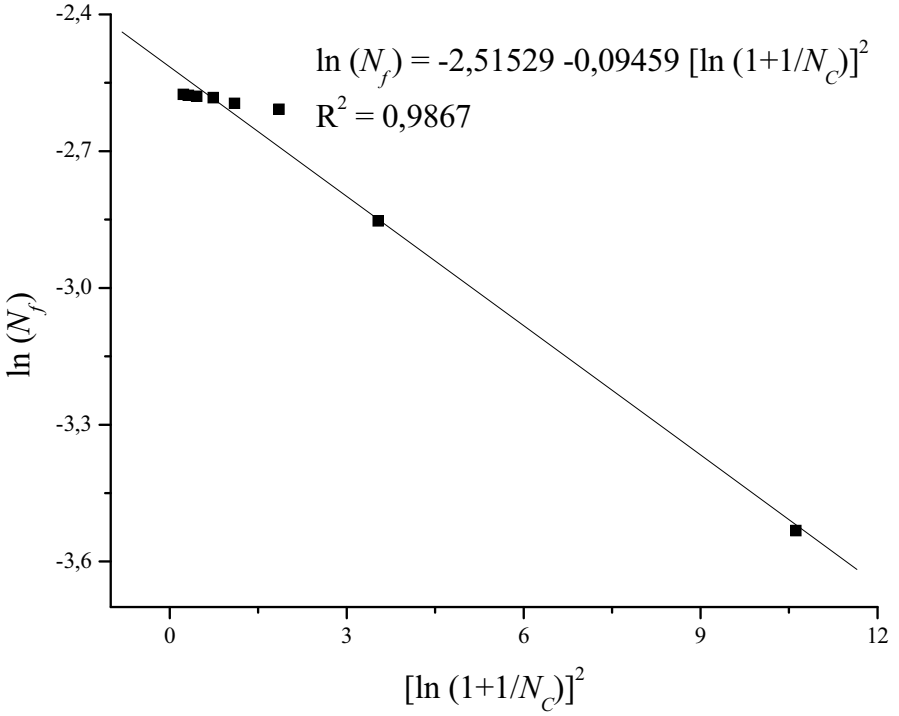
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 316 – Gráfico da isoterma de adsorção do $Cu(ClO_4)_2\ 6H_2O$ sobre o ATD-SSQ em meio aquoso, linearizada conforme o modelo de adsorção de Temkin



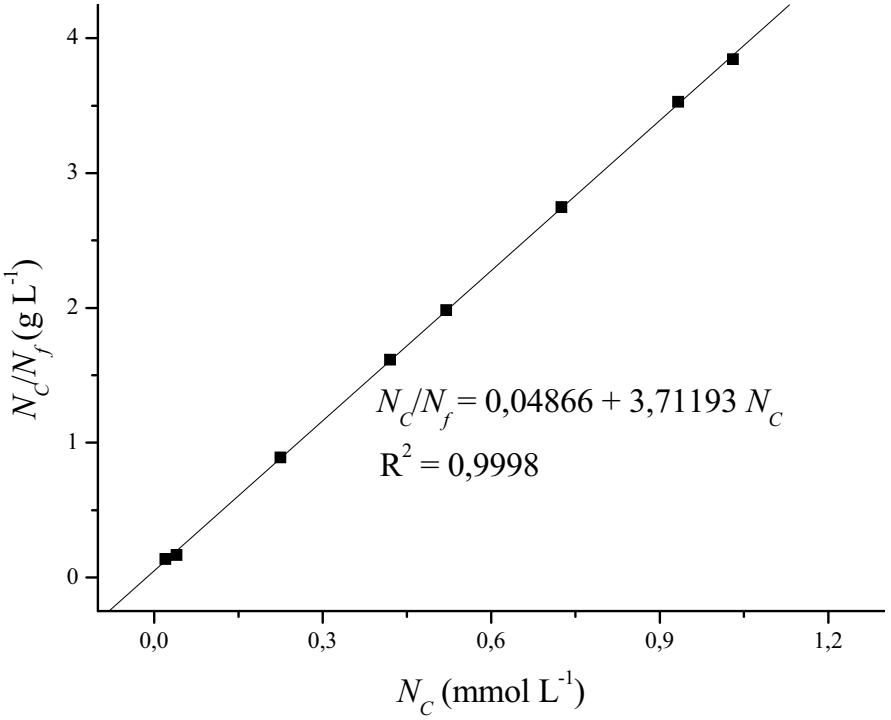
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 317 – Gráfico da isoterma de adsorção do $Cu(ClO_4)_2\ 6H_2O$ sobre o ATD-SSQ em meio aquoso, linearizada conforme o modelo de adsorção de D-R



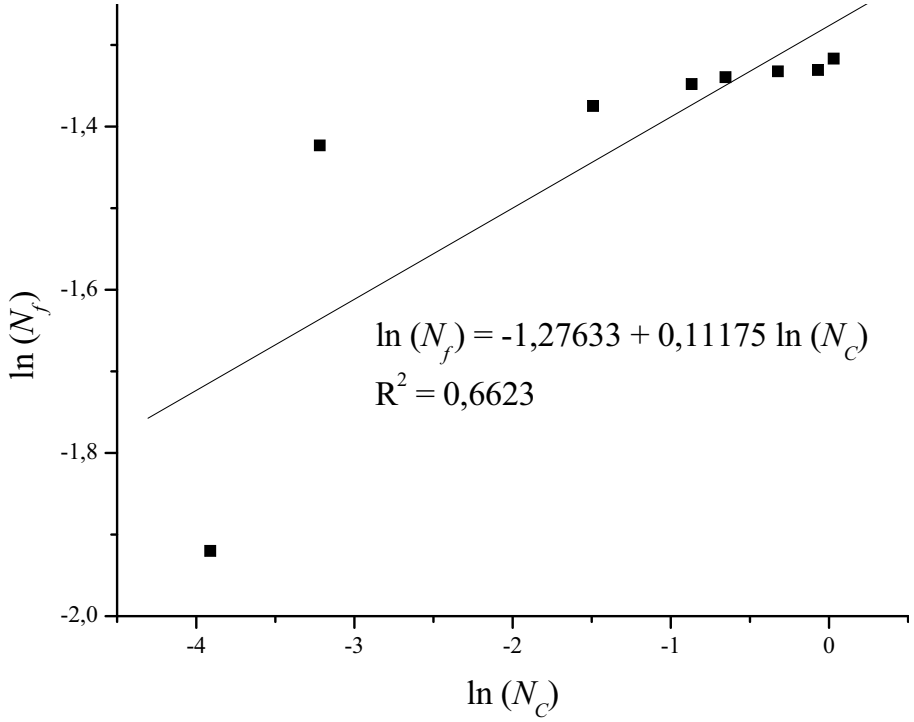
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 318 – Gráfico da isoterma de adsorção do $Cu(ClO_4)_2\ 6H_2O$ sobre o ATD-SSQ em meio etanólico, linearizada conforme o modelo de adsorção de Langmuir



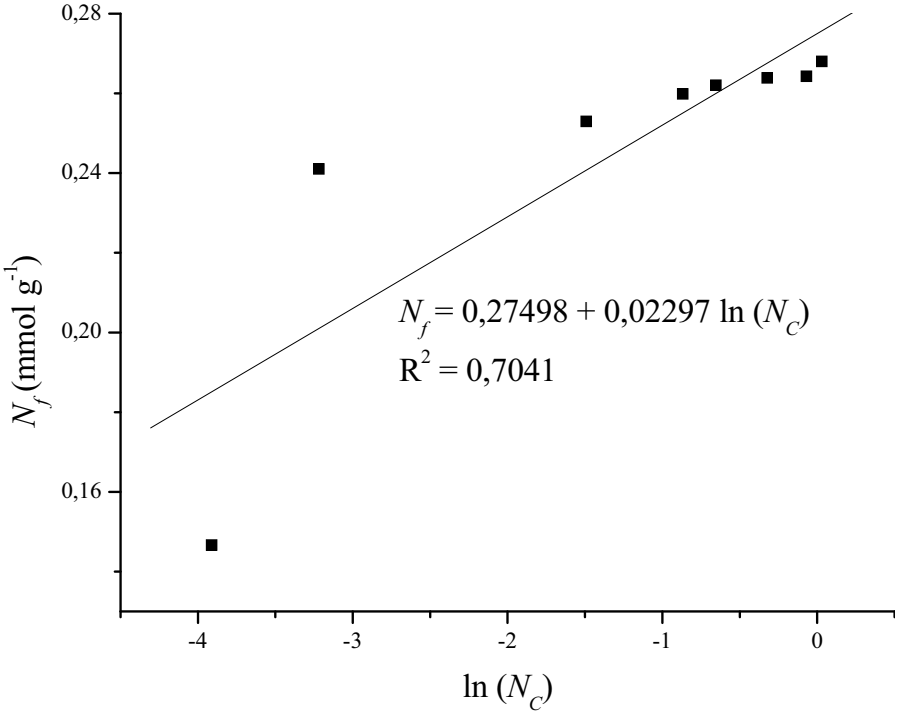
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 319 – Gráfico da isoterma de adsorção do $Cu(ClO_4)_2\ 6H_2O$ sobre o ATD-SSQ em meio etanólico, linearizada conforme o modelo de adsorção de Freundlich



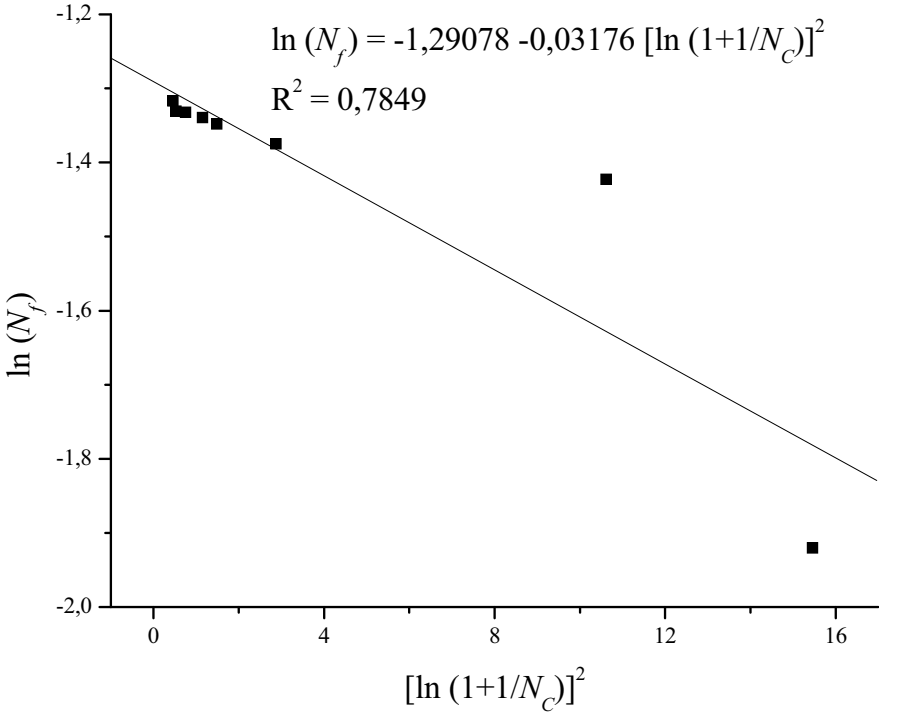
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 320 – Gráfico da isoterma de adsorção do $Cu(ClO_4)_2$ $6H_2O$ sobre o ATD-SSQ em meio etanólico, linearizada conforme o modelo de adsorção de Temkin



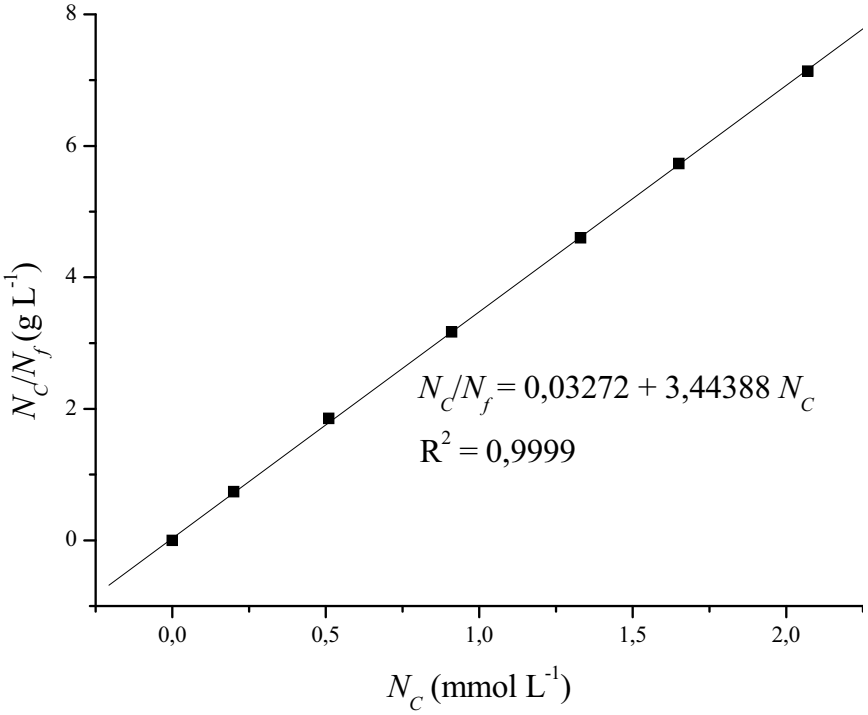
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 321 – Gráfico da isoterma de adsorção do $Cu(ClO_4)_2$ $6H_2O$ sobre o ATD-SSQ em meio etanólico, linearizada conforme o modelo de adsorção de D-R



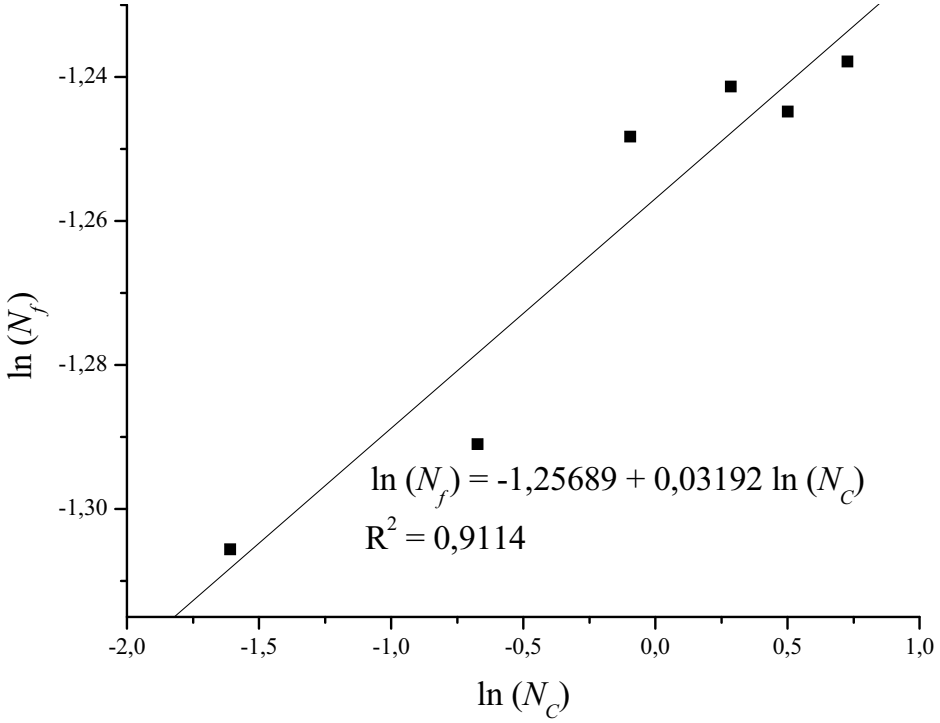
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 322 – Gráfico da isoterma de adsorção do $Cu(ClO_4)_2\ 6H_2O$ sobre o ATD-SSQ em meio cetônico, linearizada conforme o modelo de adsorção de Langmuir



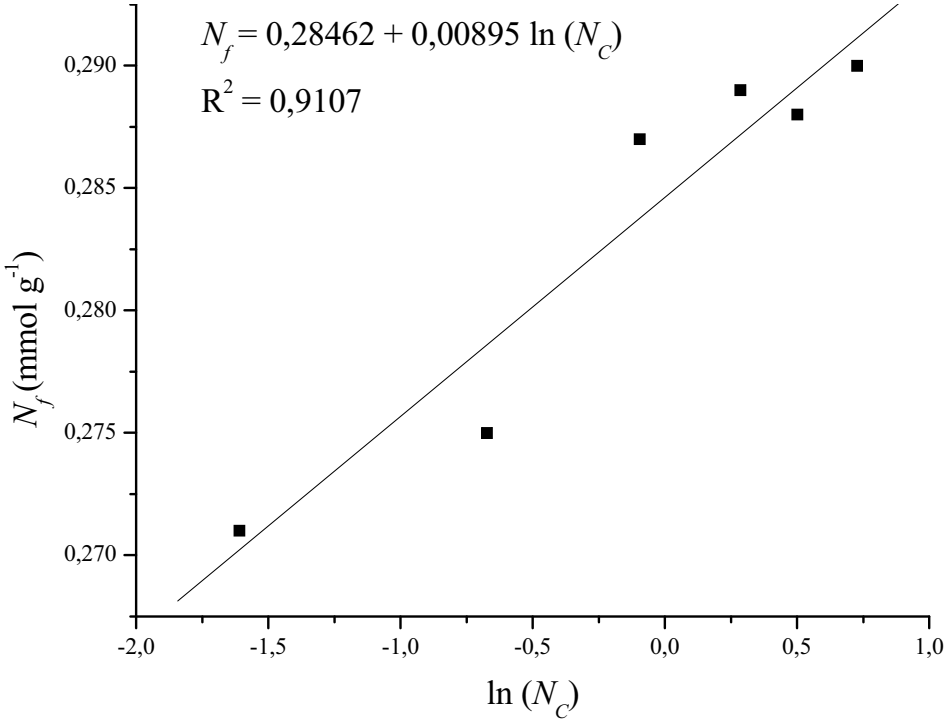
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 323 – Gráfico da isoterma de adsorção do $Cu(ClO_4)_2\ 6H_2O$ sobre o ATD-SSQ em meio cetônico, linearizada conforme o modelo de adsorção de Freundlich



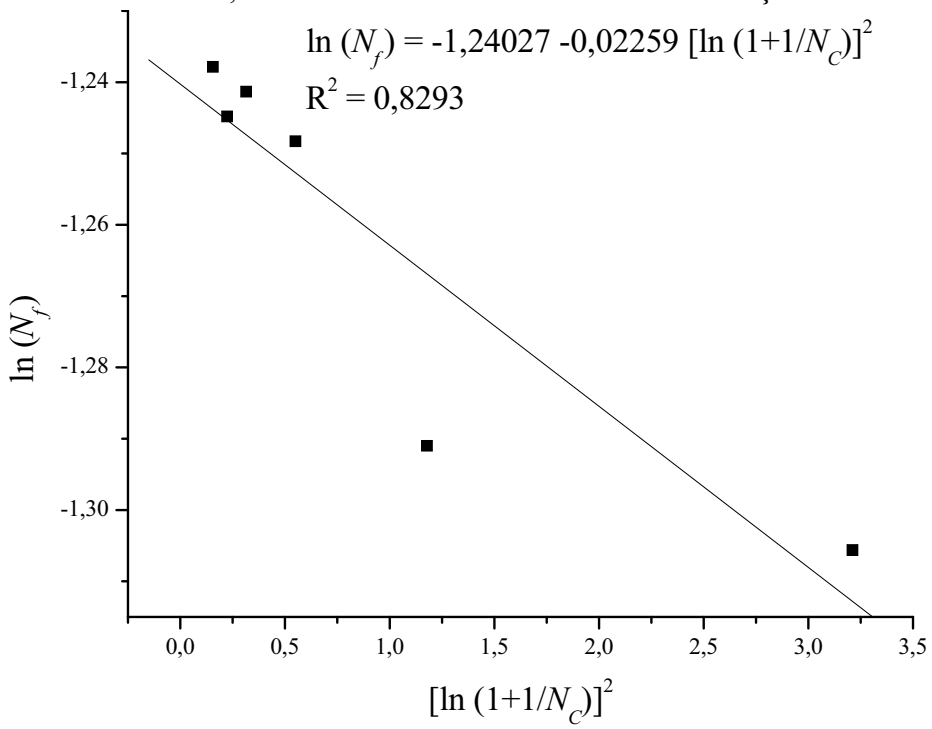
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 324 – Gráfico da isoterma de adsorção do $Cu(ClO_4)_2\ 6H_2O$ sobre o ATD-SSQ em meio cetônico, linearizada conforme o modelo de adsorção de Temkin



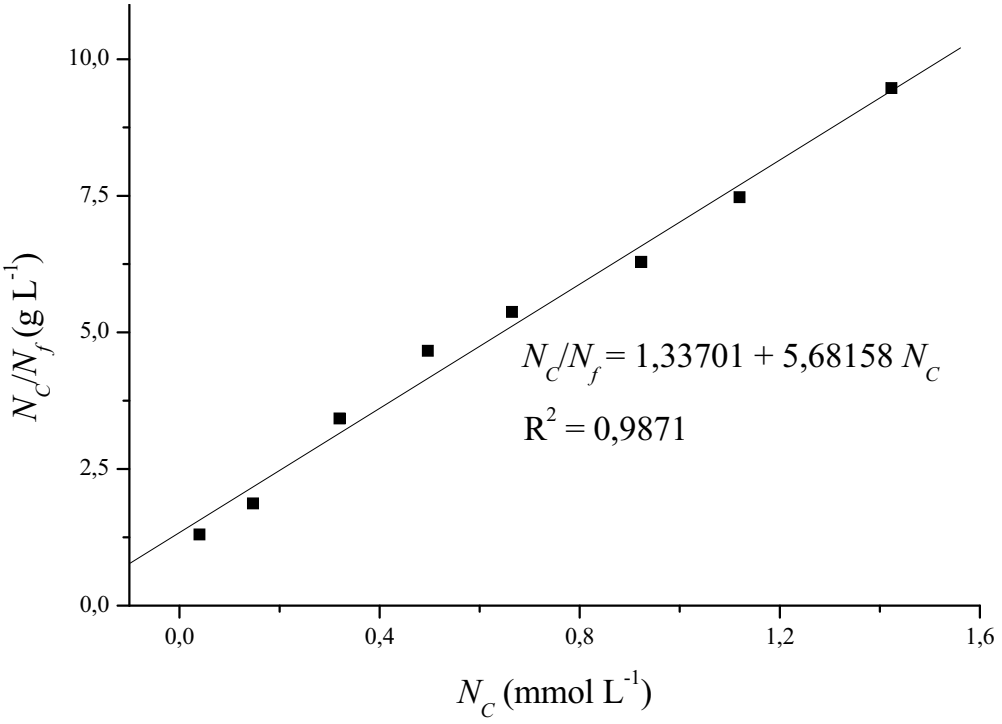
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 325 – Gráfico da isoterma de adsorção do $Cu(ClO_4)_2\ 6H_2O$ sobre o ATD-SSQ em meio cetônico, linearizada conforme o modelo de adsorção de D-R



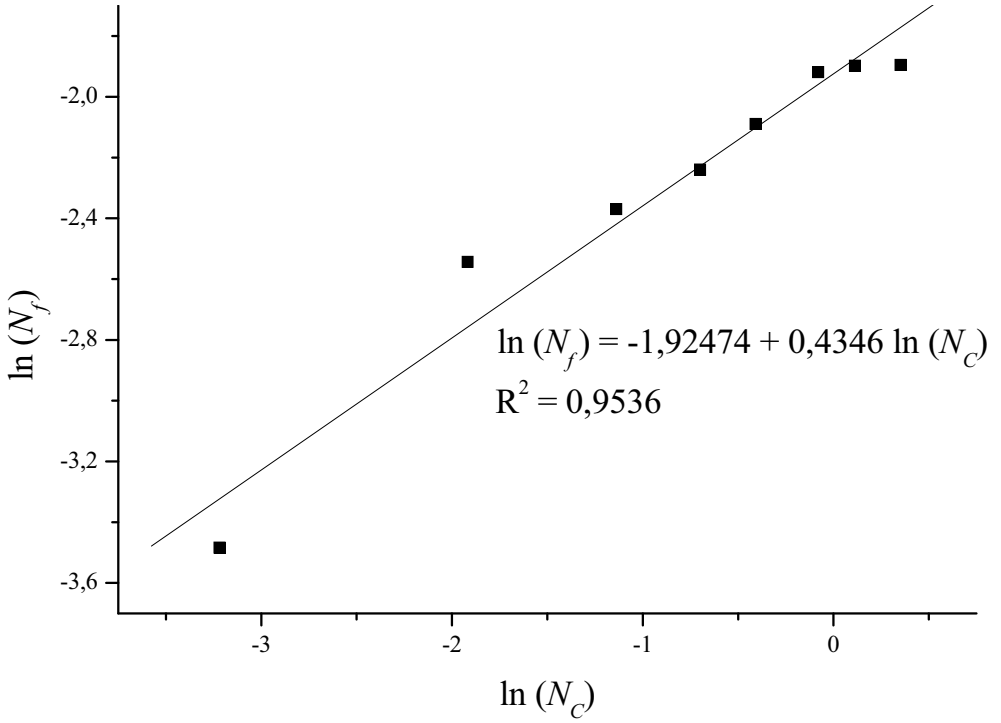
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 326 – Gráfico da isoterma de adsorção do $CoCl_2$ sobre o ATD-SSQ em meio aquoso, linearizada conforme o modelo de adsorção de Langmuir



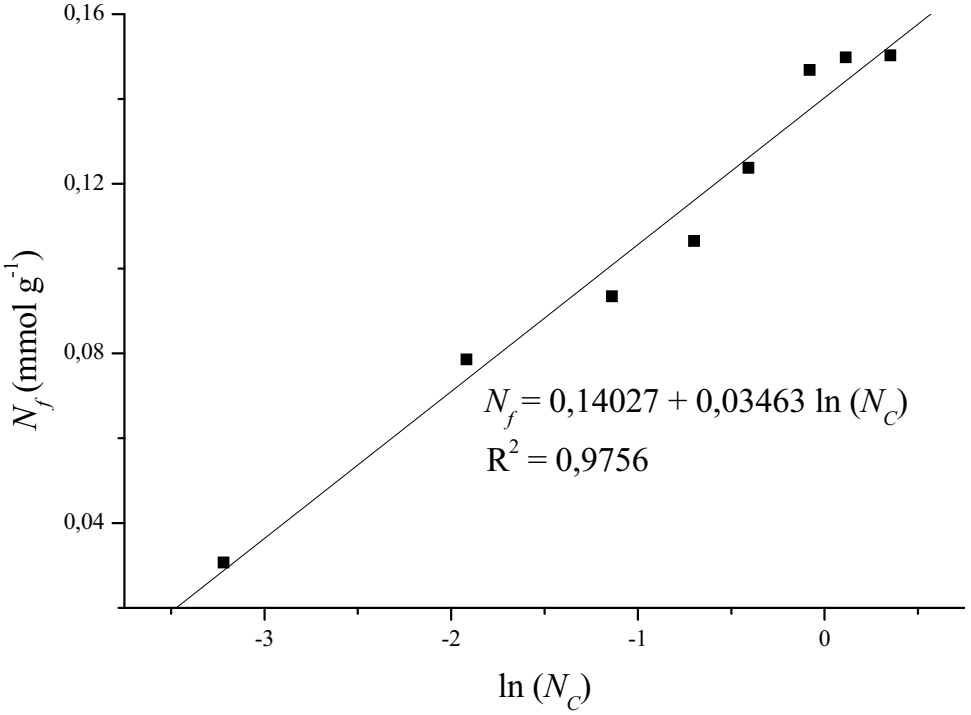
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 327 – Gráfico da isoterma de adsorção do $CoCl_2$ sobre o ATD-SSQ em meio aquoso, linearizada conforme o modelo de adsorção de Freundlich



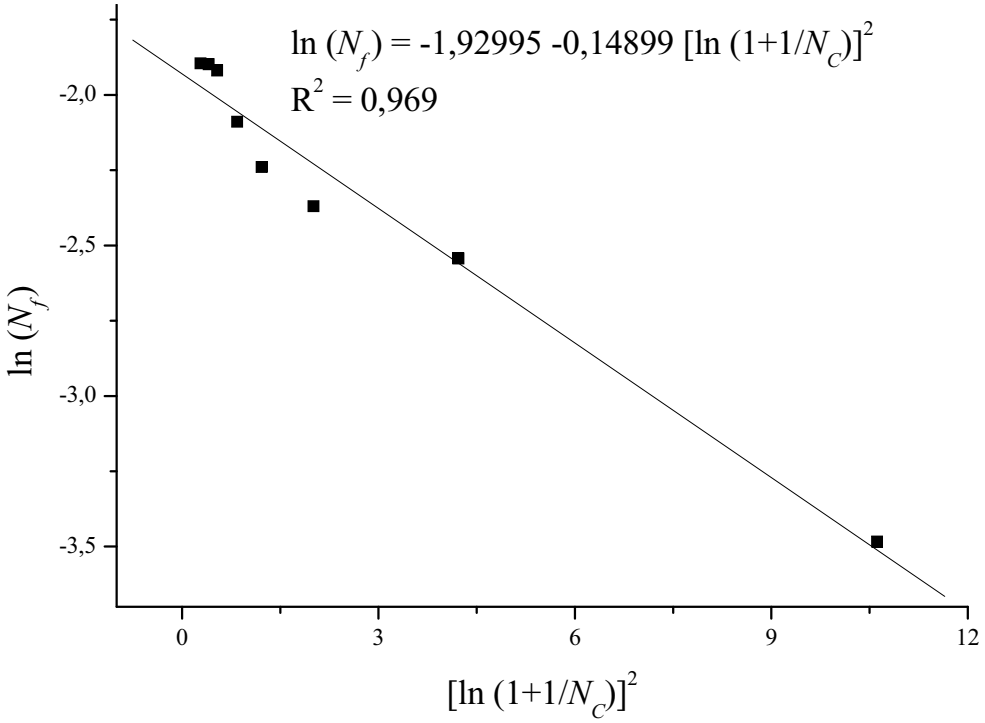
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 328 – Gráfico da isoterma de adsorção do $CoCl_2$ sobre o ATD-SSQ em meio aquoso, linearizada conforme o modelo de adsorção de Temkin



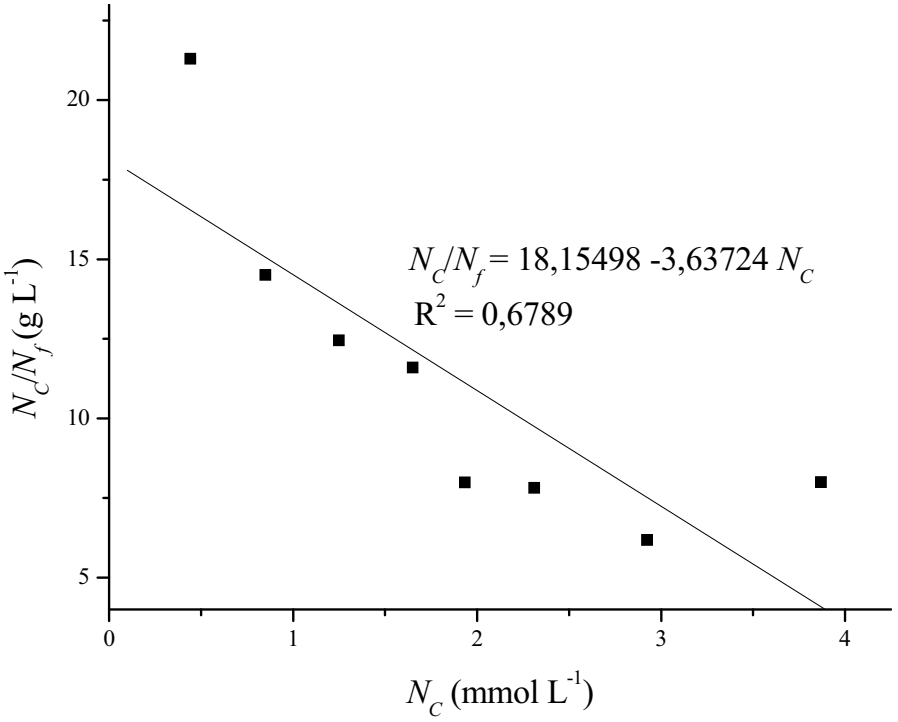
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 329 – Gráfico da isoterma de adsorção do $CoCl_2$ sobre o ATD-SSQ em meio aquoso, linearizada conforme o modelo de adsorção de D-R



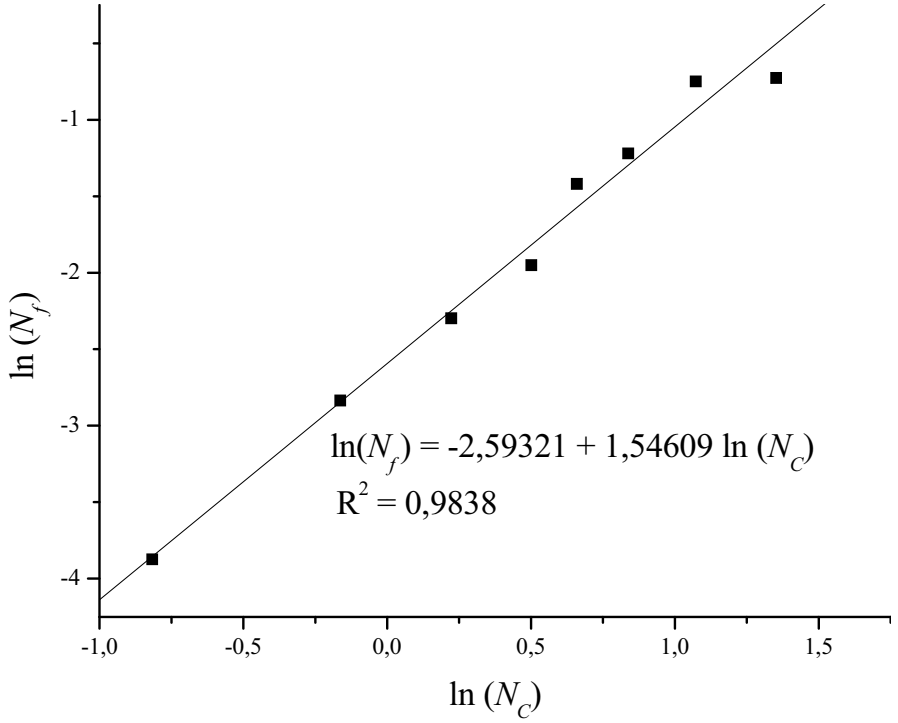
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 330 – Gráfico da isoterma de adsorção do $CoCl_2$ sobre o ATD-SSQ em meio etanólico, linearizada conforme o modelo de adsorção de Langmuir



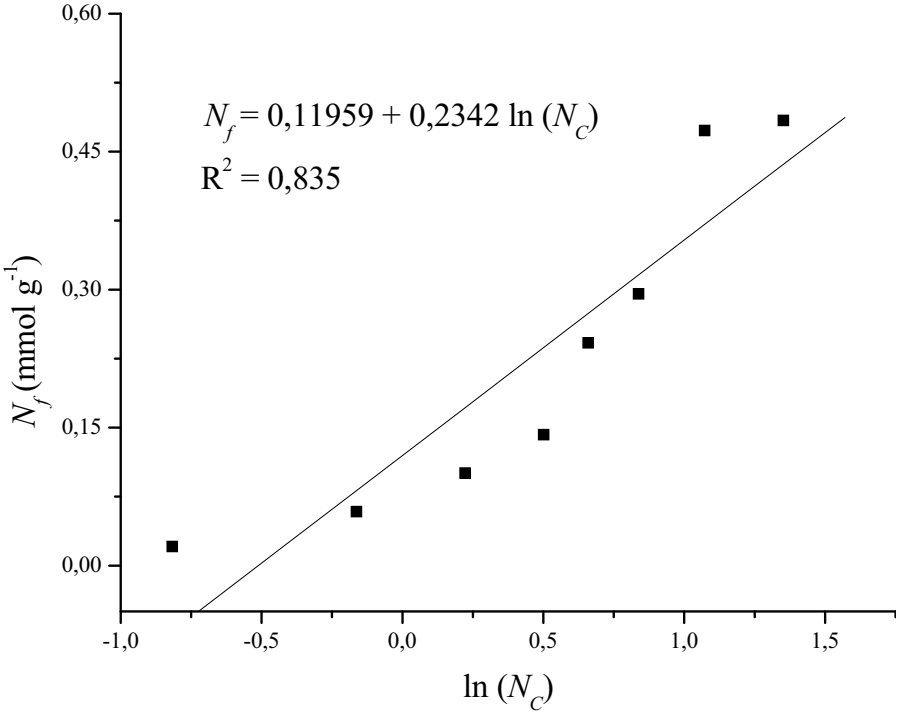
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 331 – Gráfico da isoterma de adsorção do $CoCl_2$ sobre o ATD-SSQ em meio etanólico, linearizada conforme o modelo de adsorção de Freundlich



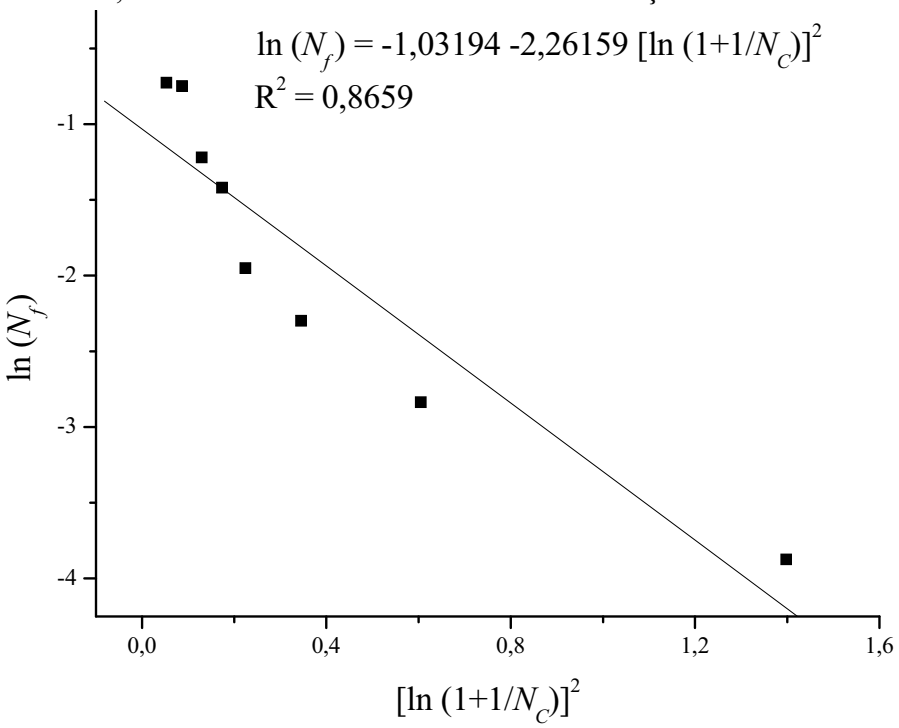
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 332 – Gráfico da isoterma de adsorção do $CoCl_2$ sobre o ATD-SSQ em meio etanólico, linearizada conforme o modelo de adsorção de Temkin



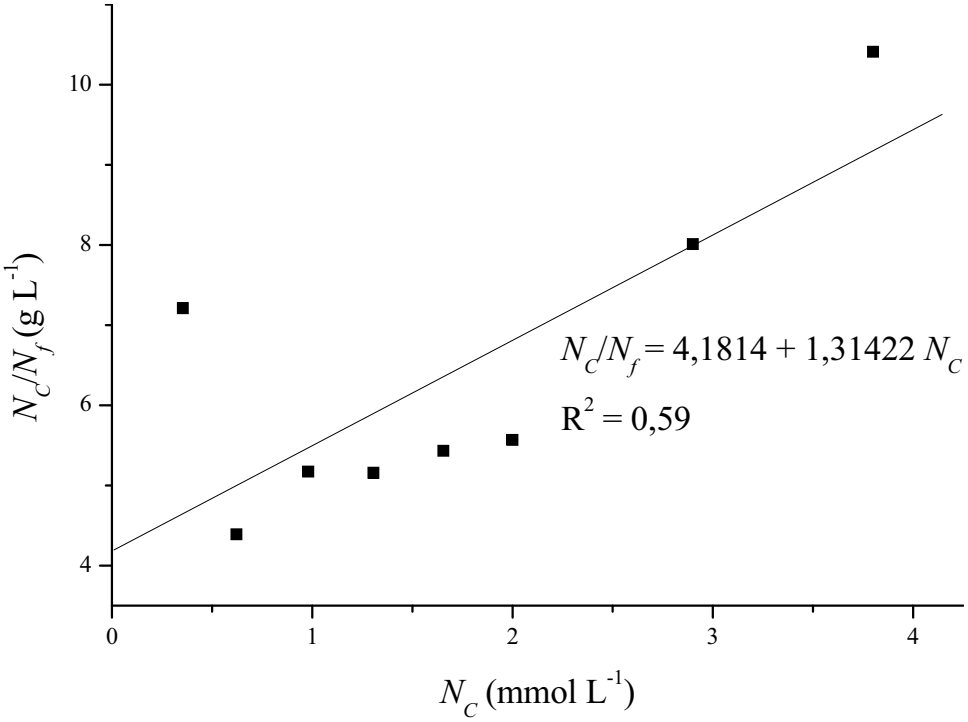
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 333 – Gráfico da isoterma de adsorção do $CoCl_2$ sobre o ATD-SSQ em meio etanólico, linearizada conforme o modelo de adsorção de D-R



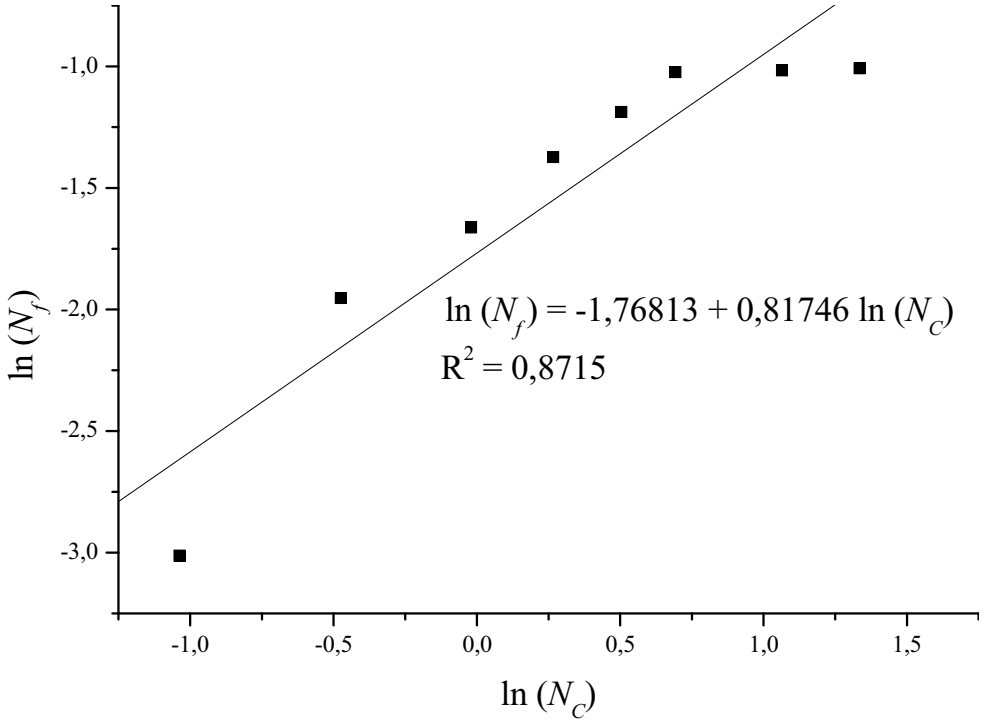
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 334 – Gráfico da isoterma de adsorção do $CoCl_2$ sobre o ATD-SSQ em meio cetônico, linearizada conforme o modelo de adsorção de Langmuir



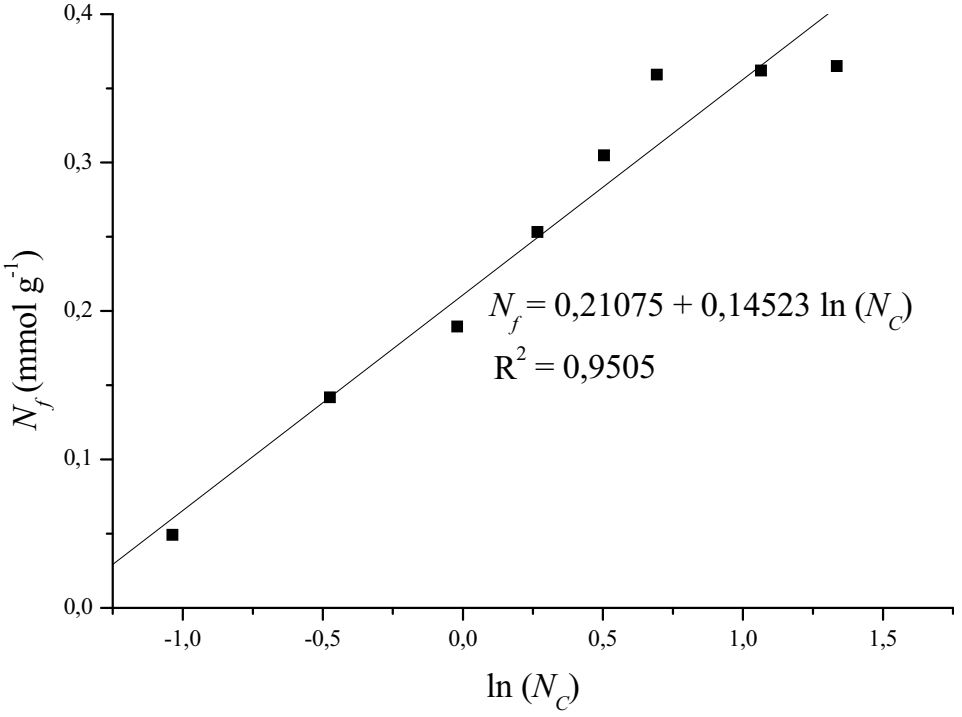
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 335 – Gráfico da isoterma de adsorção do $CoCl_2$ sobre o ATD-SSQ em meio cetônico, linearizada conforme o modelo de adsorção de Freundlich



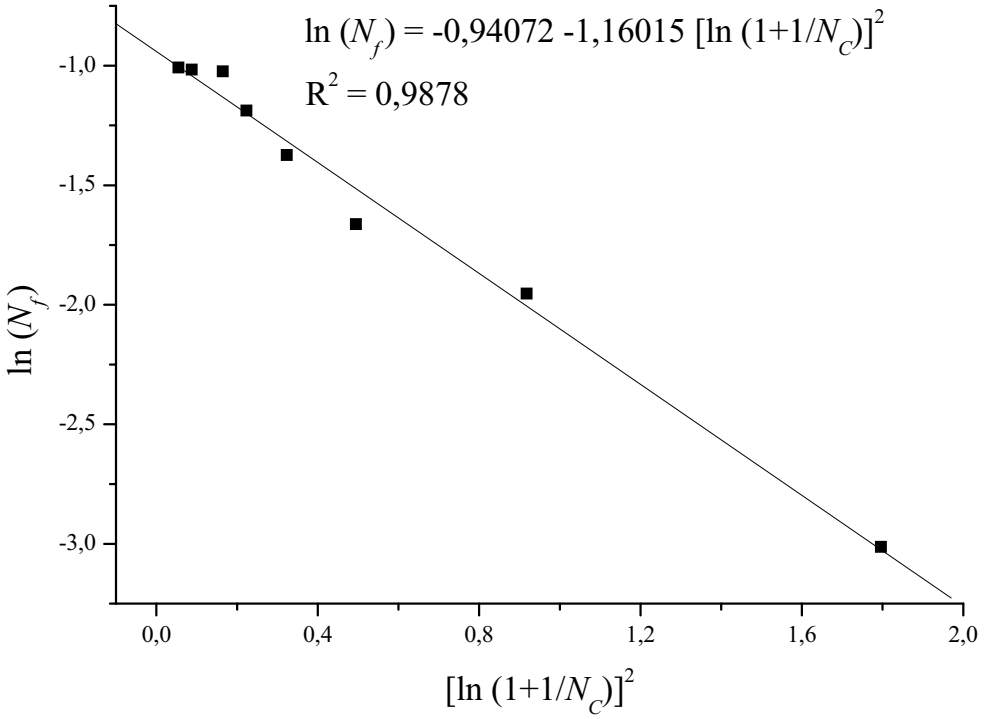
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 336 – Gráfico da isoterma de adsorção do $CoCl_2$ sobre o ATD-SSQ em meio cetônico, linearizada conforme o modelo de adsorção de Temkin



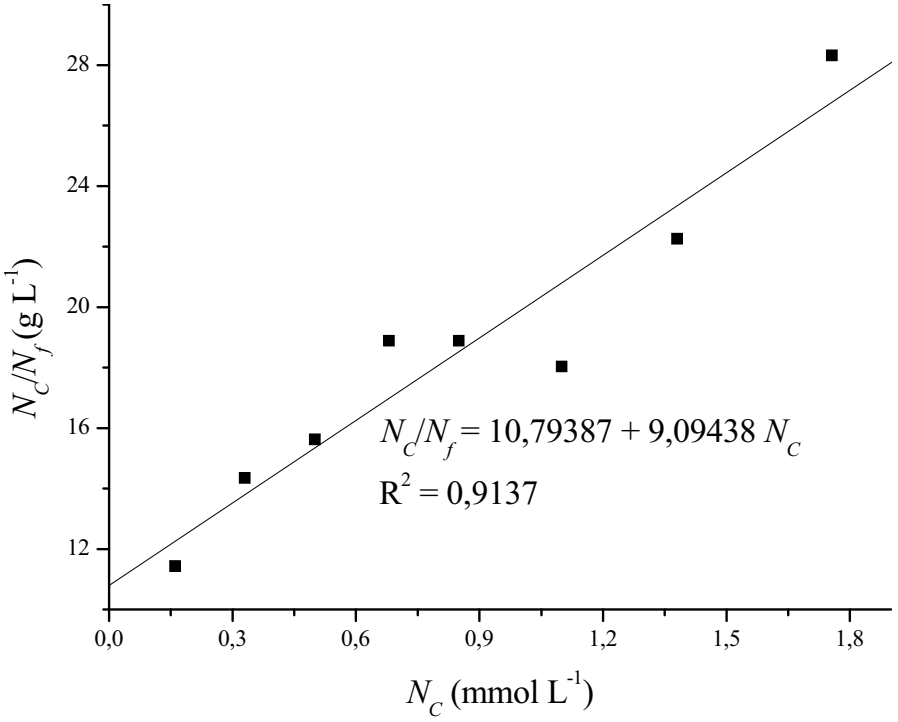
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 337 – Gráfico da isoterma de adsorção do $CoCl_2$ sobre o ATD-SSQ em meio cetônico, linearizada conforme o modelo de adsorção de D-R



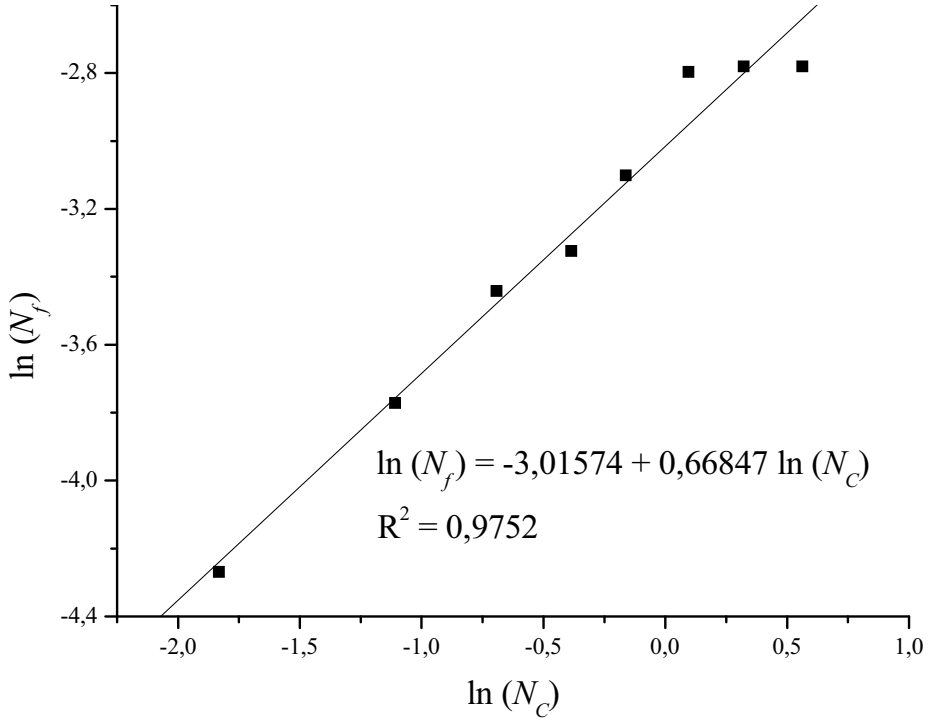
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 338 – Gráfico da isoterma de adsorção do $CoBr_2$ sobre o ATD-SSQ em meio aquoso, linearizada conforme o modelo de adsorção de Langmuir



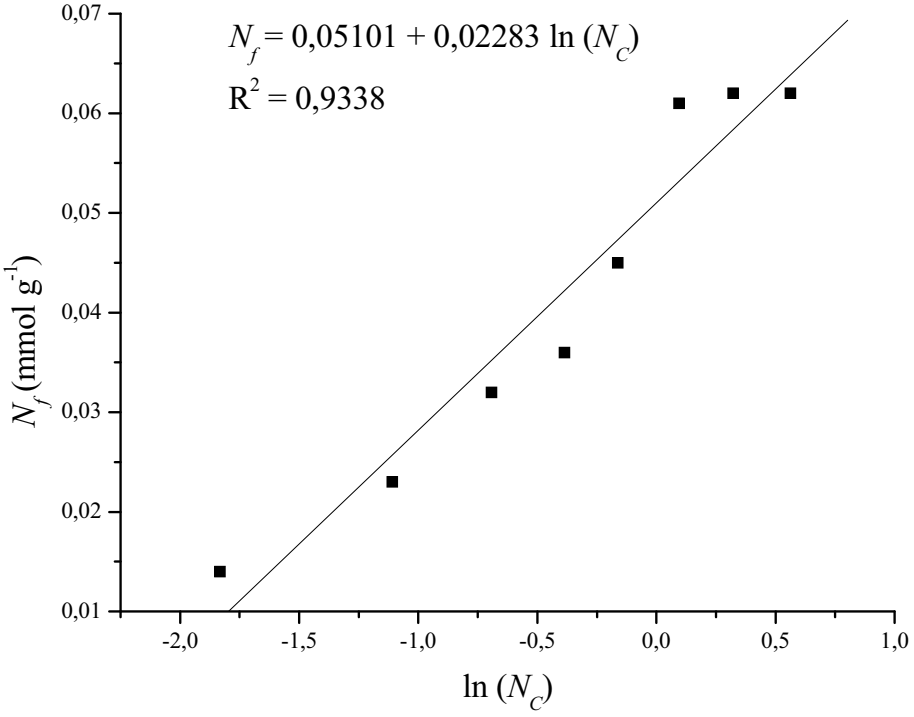
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 339 – Gráfico da isoterma de adsorção do $CoBr_2$ sobre o ATD-SSQ em meio aquoso, linearizada conforme o modelo de adsorção de Freundlich



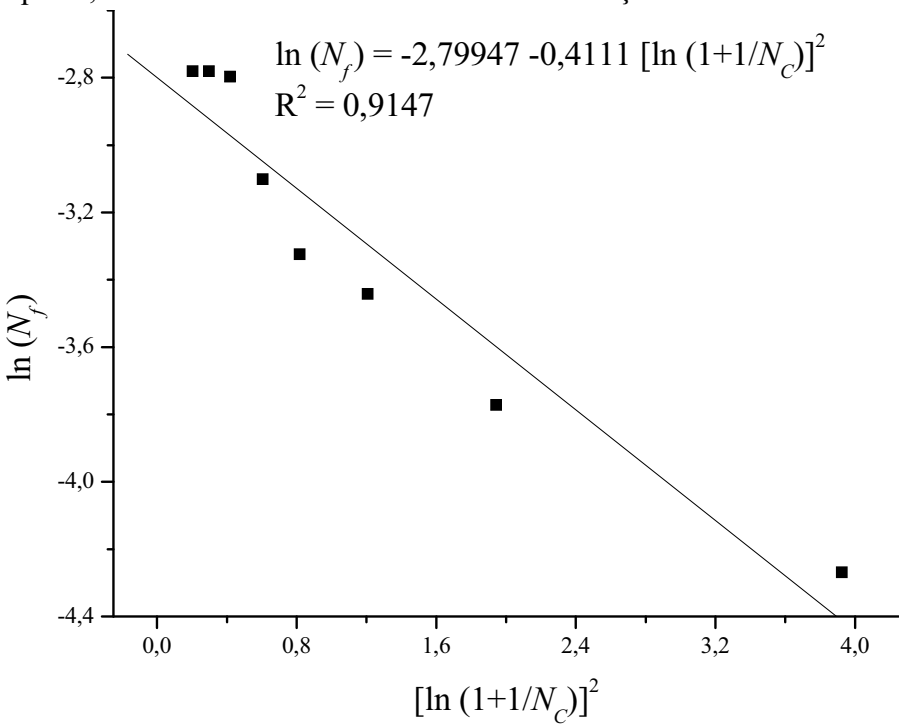
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 340 – Gráfico da isoterma de adsorção do $CoBr_2$ sobre o ATD-SSQ em meio aquoso, linearizada conforme o modelo de adsorção de Temkin



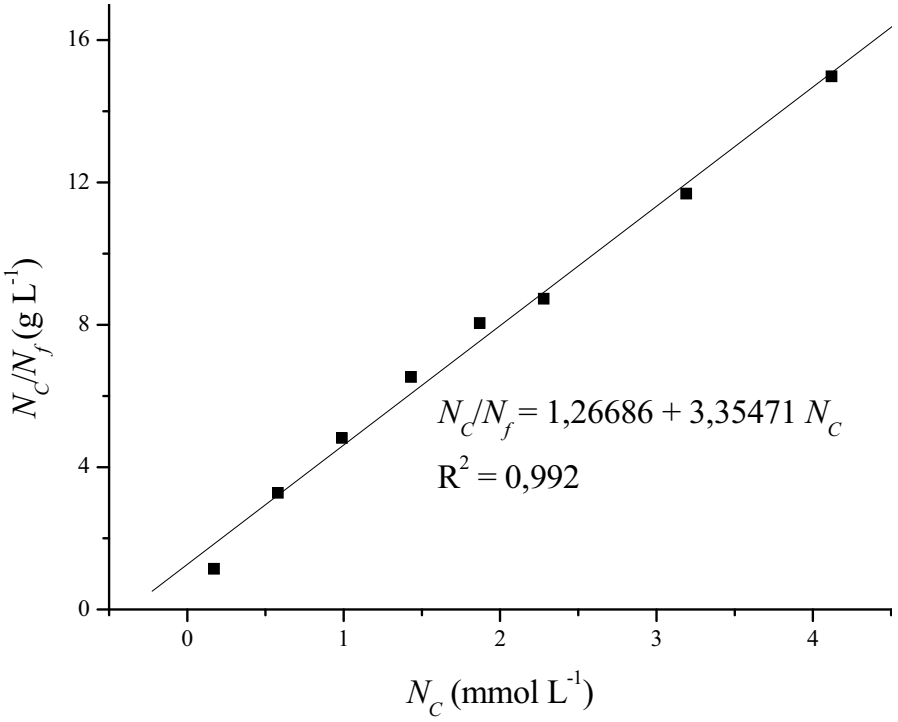
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 341 – Gráfico da isoterma de adsorção do $CoBr_2$ sobre o ATD-SSQ em meio aquoso, linearizada conforme o modelo de adsorção de D-R



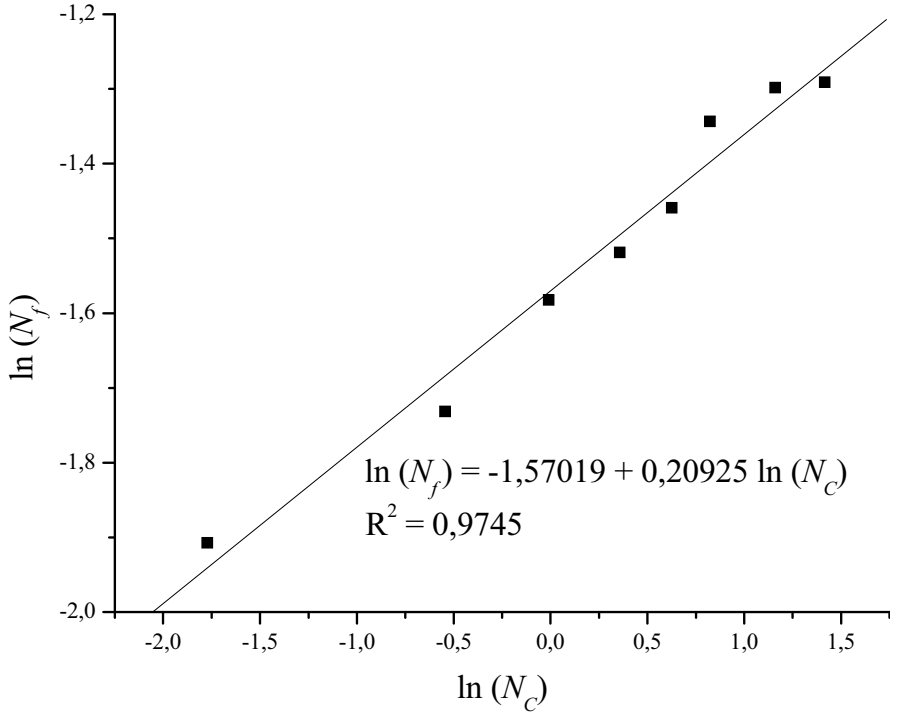
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 342 – Gráfico da isoterma de adsorção do $CoBr_2$ sobre o ATD-SSQ em meio etanólico, linearizada conforme o modelo de adsorção de Langmuir



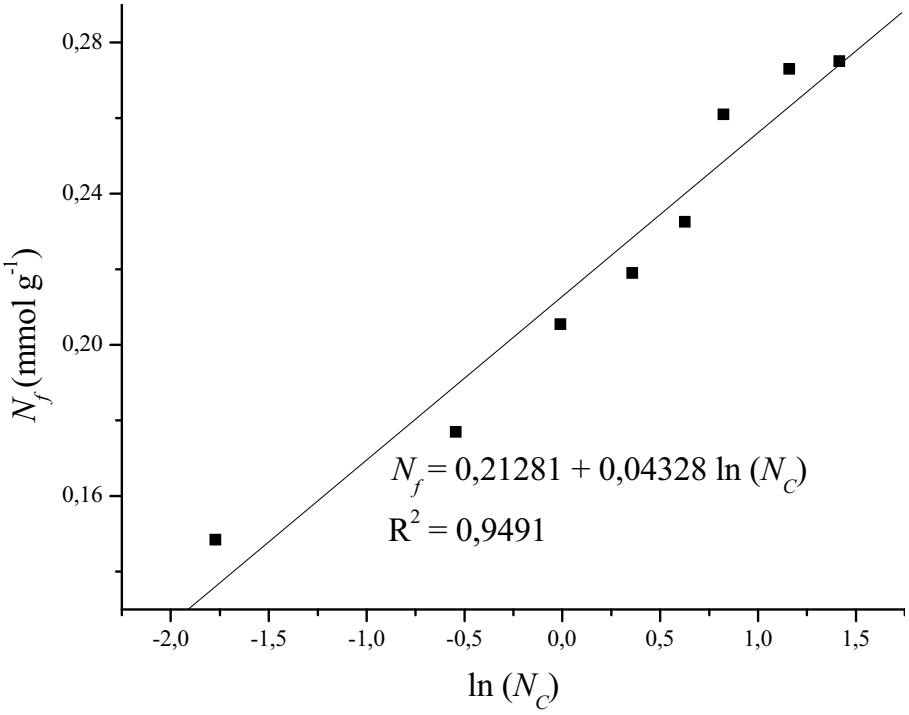
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 343 – Gráfico da isoterma de adsorção do $CoBr_2$ sobre o ATD-SSQ em meio etanólico, linearizada conforme o modelo de adsorção de Freundlich



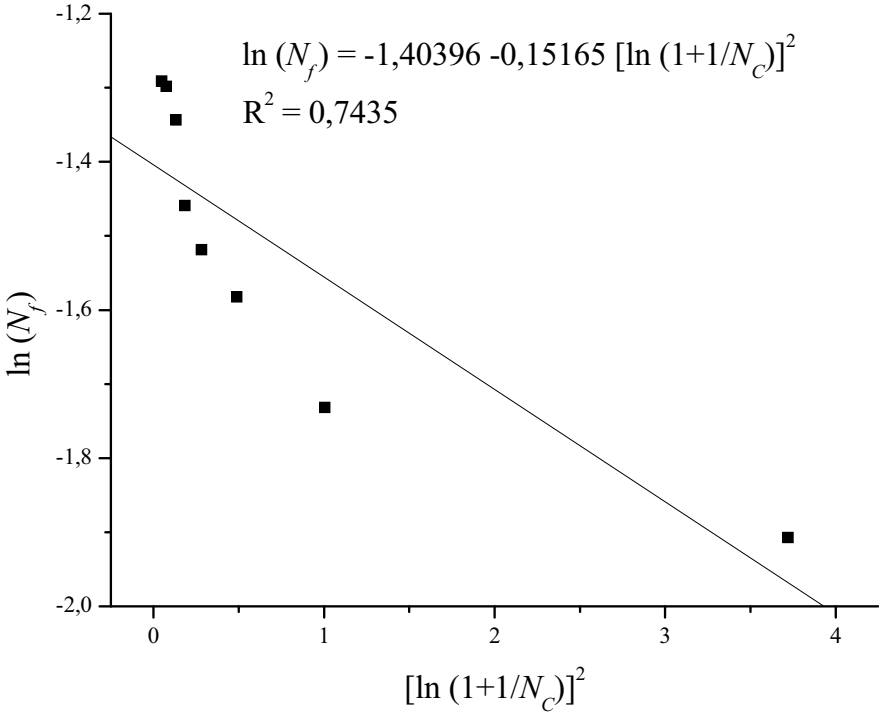
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 344 – Gráfico da isoterma de adsorção do $CoBr_2$ sobre o ATD-SSQ em meio etanólico, linearizada conforme o modelo de adsorção de Temkin



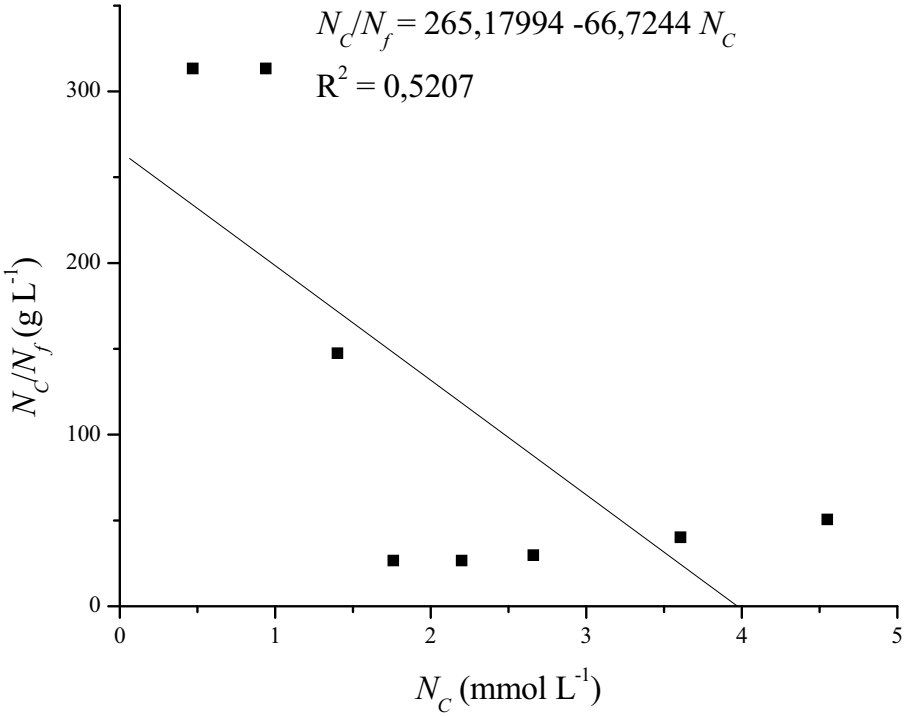
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 345 – Gráfico da isoterma de adsorção do $CoBr_2$ sobre o ATD-SSQ em meio etanólico, linearizada conforme o modelo de adsorção de D-R



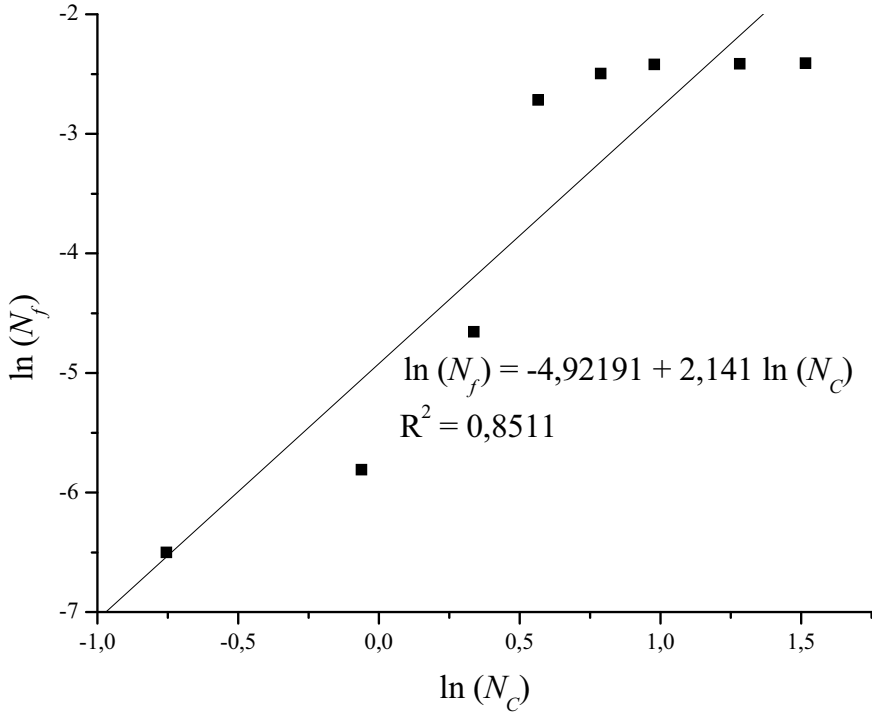
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 346 – Gráfico da isoterma de adsorção do $CoBr_2$ sobre o ATD-SSQ em meio cetônico, linearizada conforme o modelo de adsorção de Langmuir



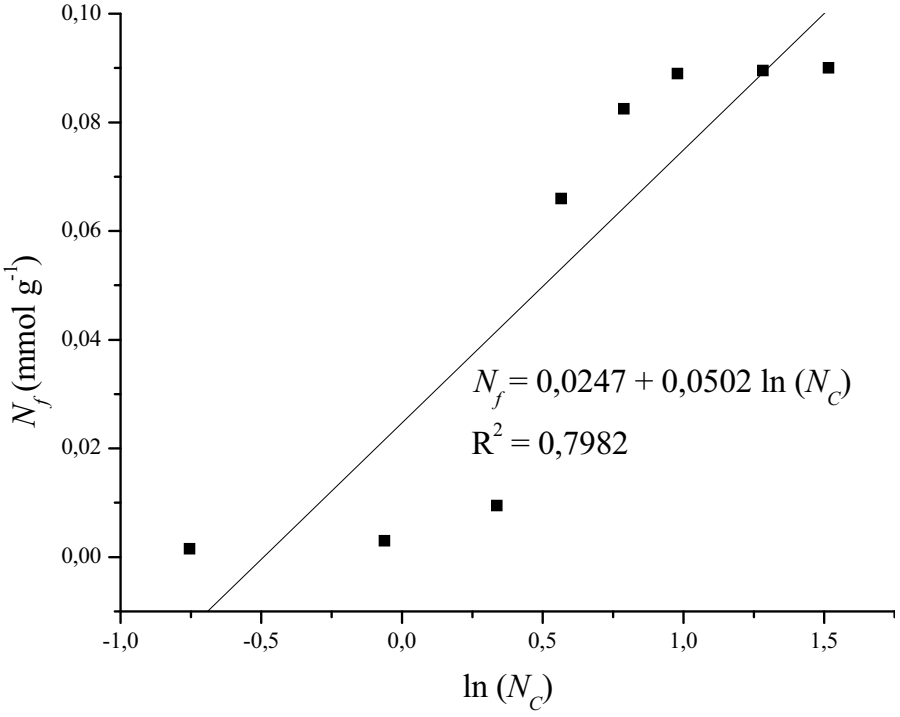
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 347 – Gráfico da isoterma de adsorção do $CoBr_2$ sobre o ATD-SSQ em meio cetônico, linearizada conforme o modelo de adsorção de Freundlich



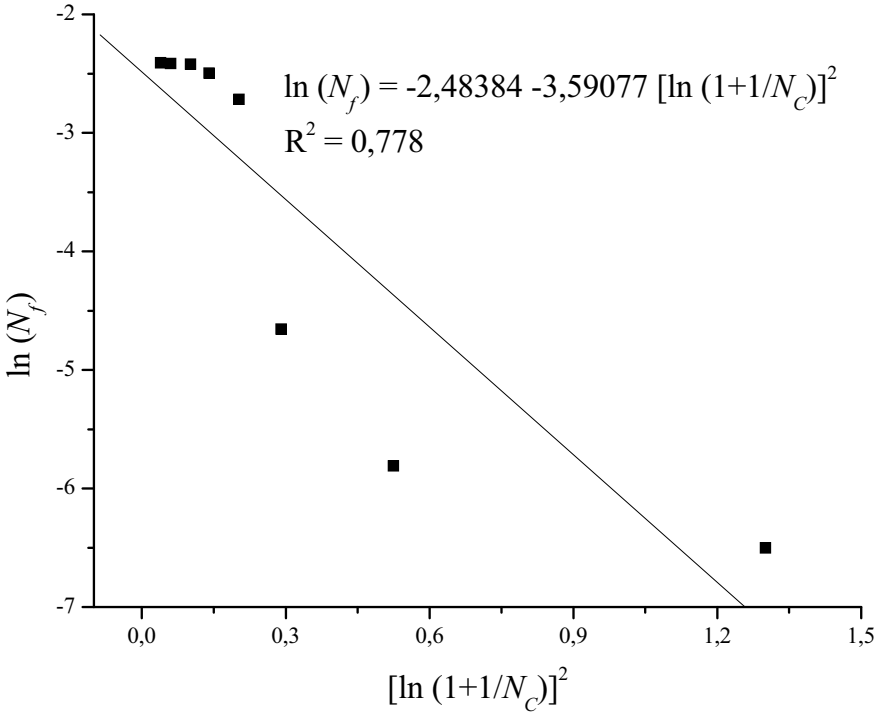
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 348 – Gráfico da isoterma de adsorção do $CoBr_2$ sobre o ATD-SSQ em meio cetônico, linearizada conforme o modelo de adsorção de Temkin



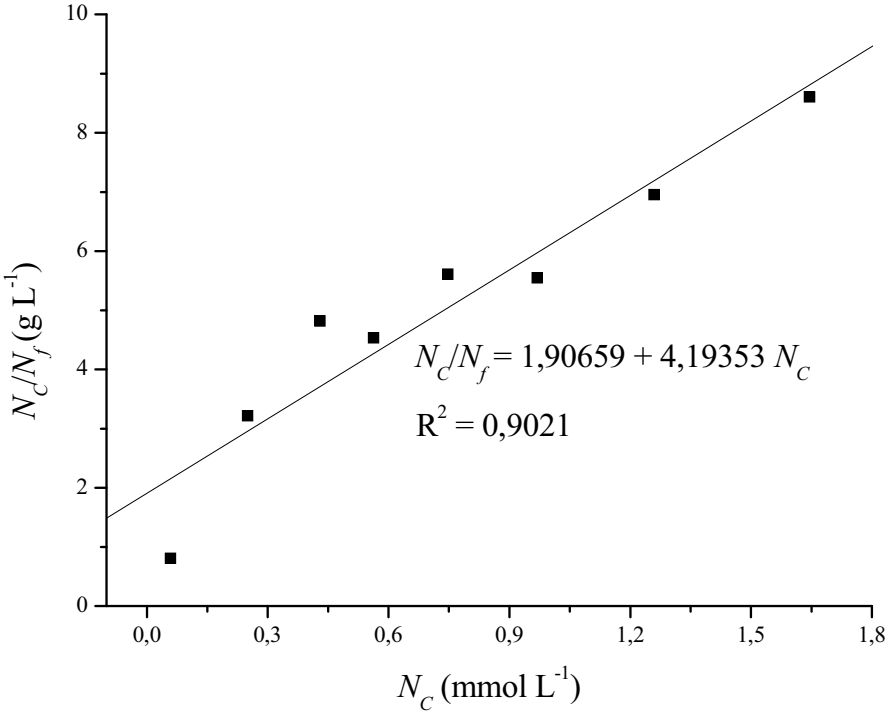
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 349 – Gráfico da isoterma de adsorção do $CoBr_2$ sobre o ATD-SSQ em meio cetônico, linearizada conforme o modelo de adsorção de D-R



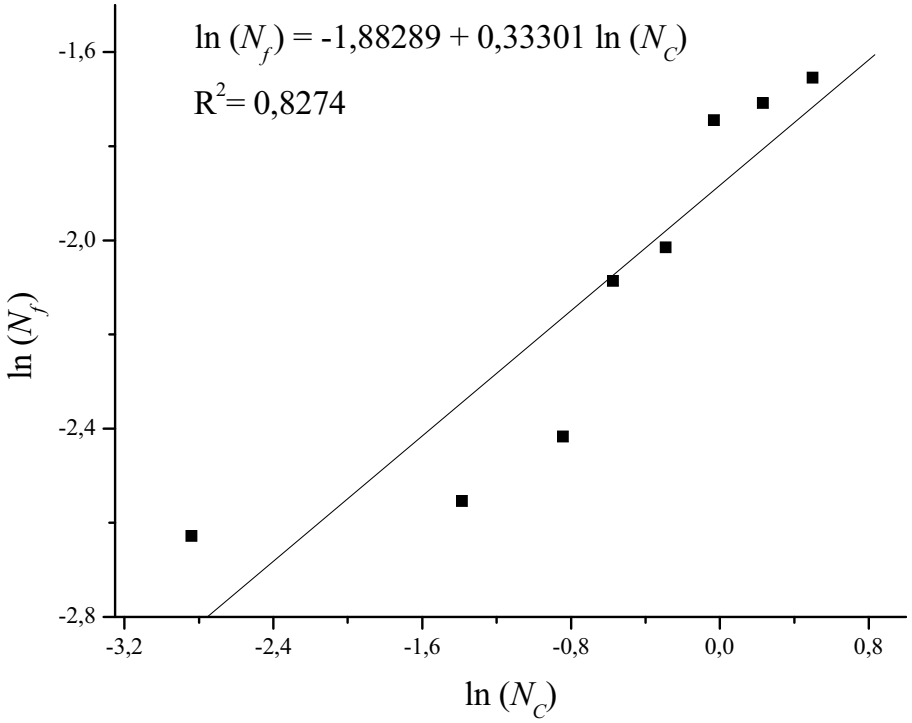
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 350 – Gráfico da isoterma de adsorção do $Co(ClO_4)_2$ sobre o ATD-SSQ em meio aquoso, linearizada conforme o modelo de adsorção de Langmuir



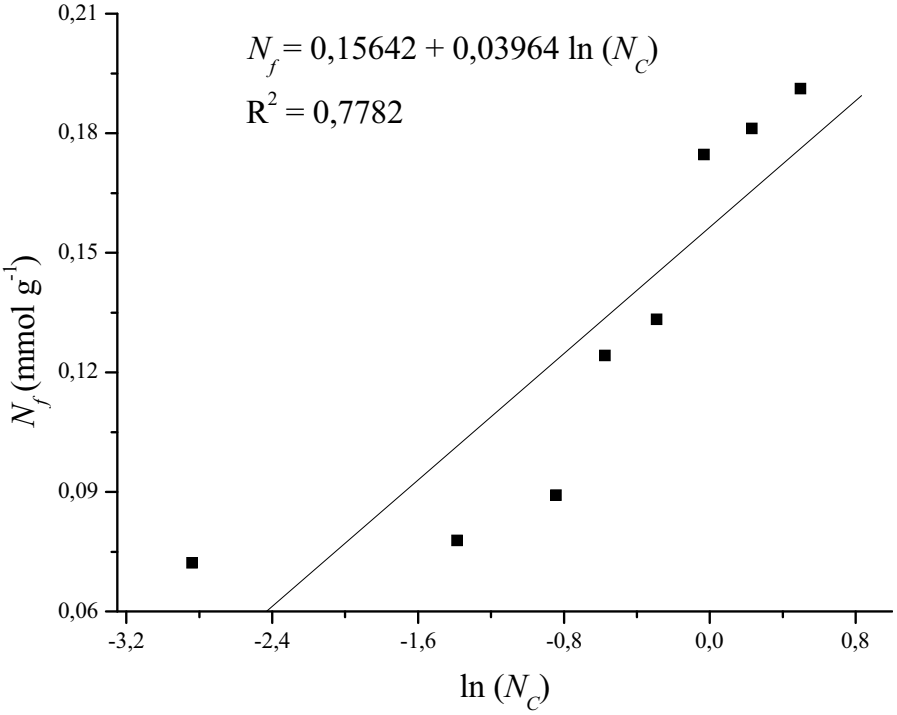
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 351 – Gráfico da isoterma de adsorção do $Co(ClO_4)_2$ sobre o ATD-SSQ em meio aquoso, linearizada conforme o modelo de adsorção de Freundlich



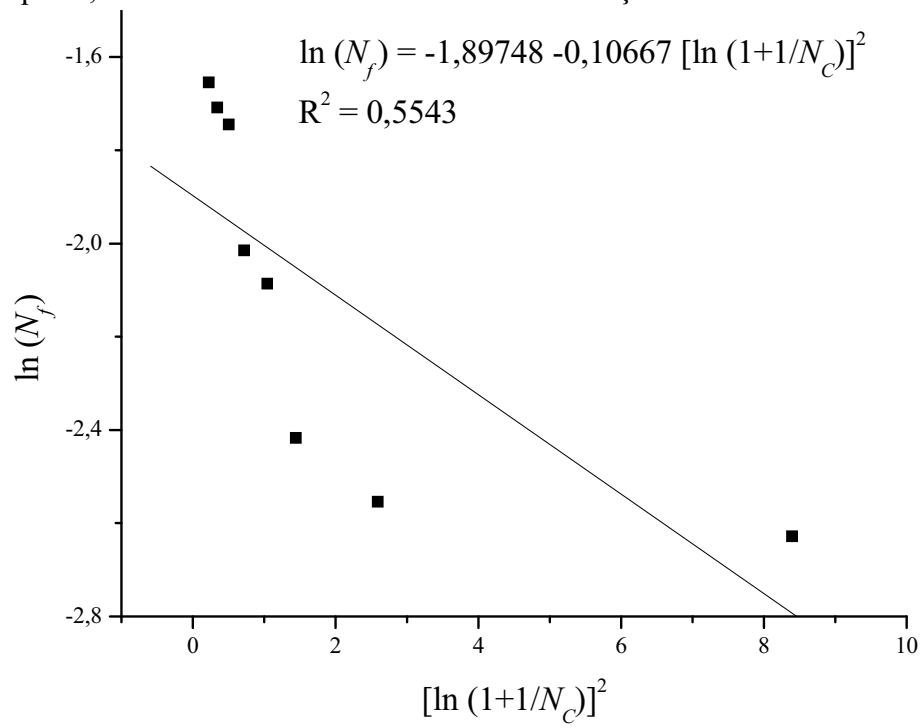
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 352 – Gráfico da isoterma de adsorção do $Co(ClO_4)_2$ sobre o ATD-SSQ em meio aquoso, linearizada conforme o modelo de adsorção de Temkin



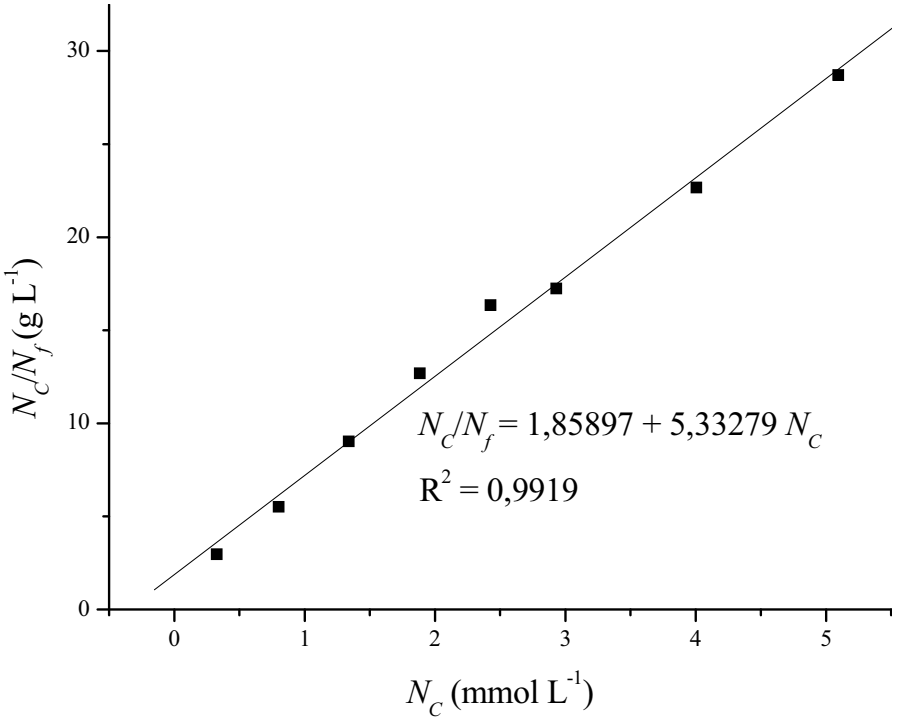
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 353 – Gráfico da isoterma de adsorção do $Co(ClO_4)_2$ sobre o ATD-SSQ em meio aquoso, linearizada conforme o modelo de adsorção de D-R



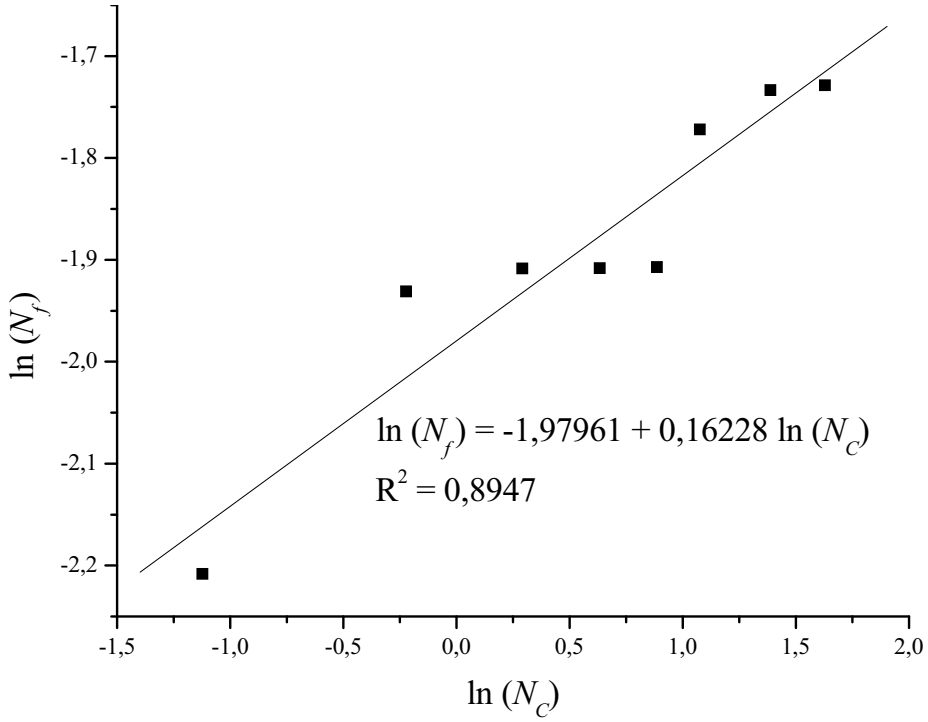
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 354 – Gráfico da isoterma de adsorção do $Co(ClO_4)_2$ sobre o ATD-SSQ em meio etanólico, linearizada conforme o modelo de adsorção de Langmuir



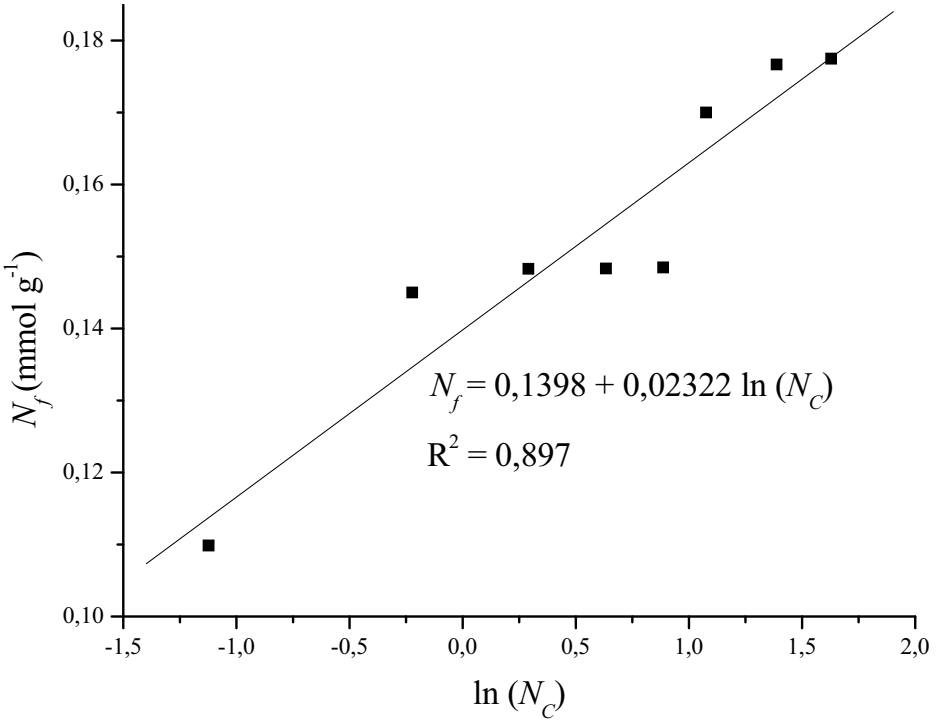
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 355 – Gráfico da isoterma de adsorção do $Co(ClO_4)_2$ sobre o ATD-SSQ em meio etanólico, linearizada conforme o modelo de adsorção de Freundlich



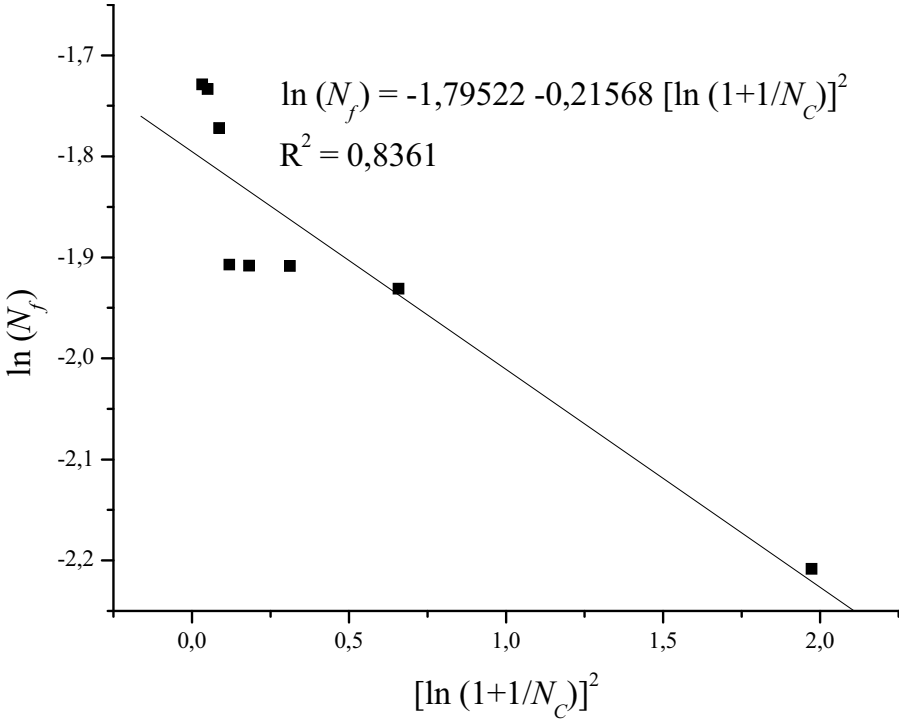
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 356 – Gráfico da isoterma de adsorção do $Co(ClO_4)_2$ sobre o ATD-SSQ em meio etanólico, linearizada conforme o modelo de adsorção de Temkin



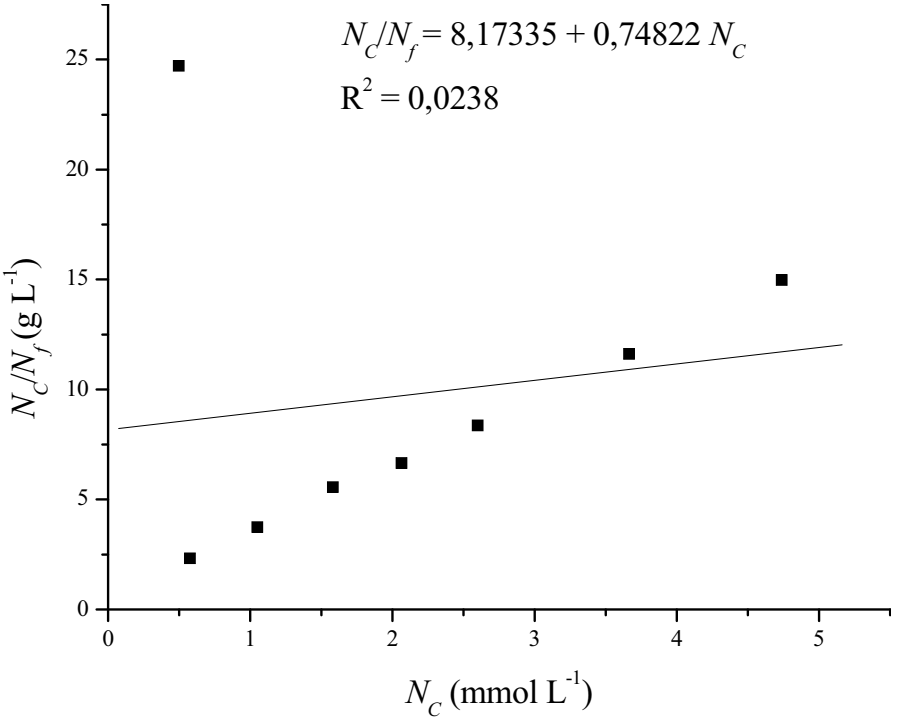
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 357 – Gráfico da isoterma de adsorção do $Co(ClO_4)_2$ sobre o ATD-SSQ em meio etanólico, linearizada conforme o modelo de adsorção de D-R



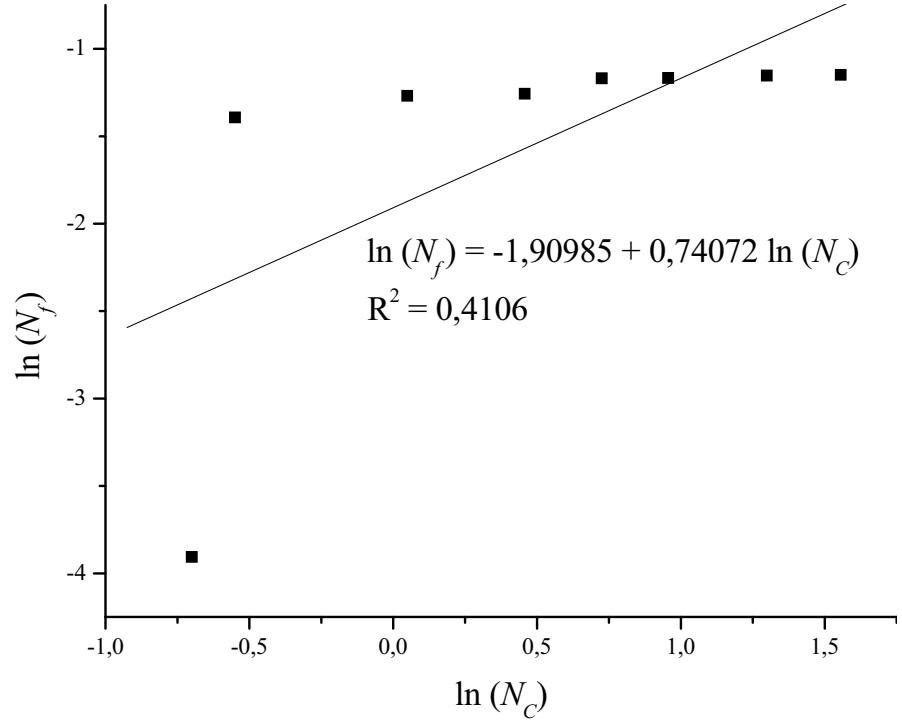
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 358 – Gráfico da isoterma de adsorção do $Co(ClO_4)_2$ sobre o ATD-SSQ em meio cetônico, linearizada conforme o modelo de adsorção de Langmuir



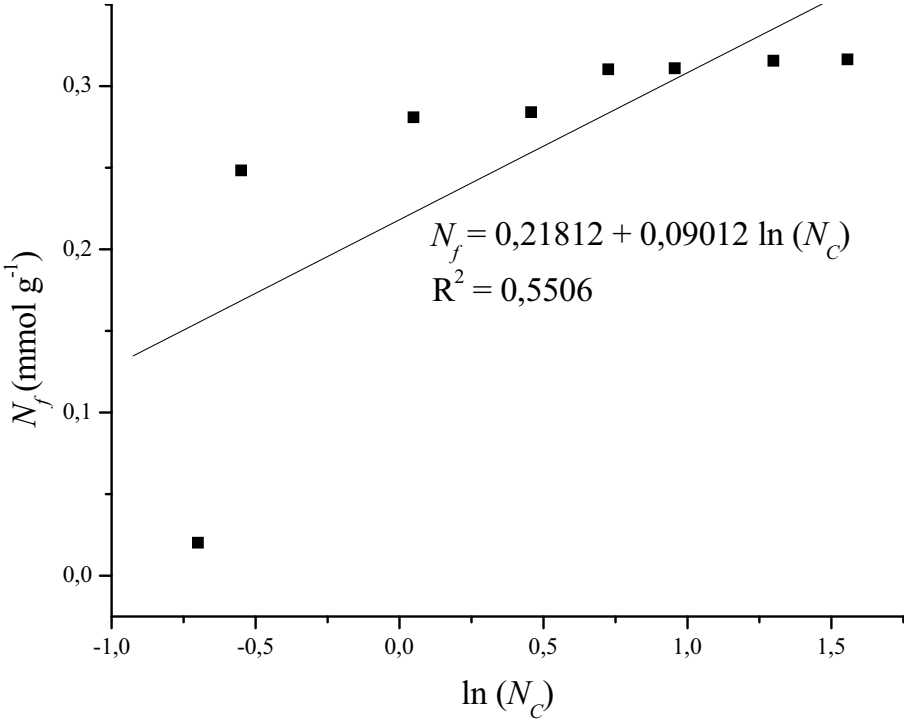
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 359 – Gráfico da isoterma de adsorção do $Co(ClO_4)_2$ sobre o ATD-SSQ em meio cetônico, linearizada conforme o modelo de adsorção de Freundlich



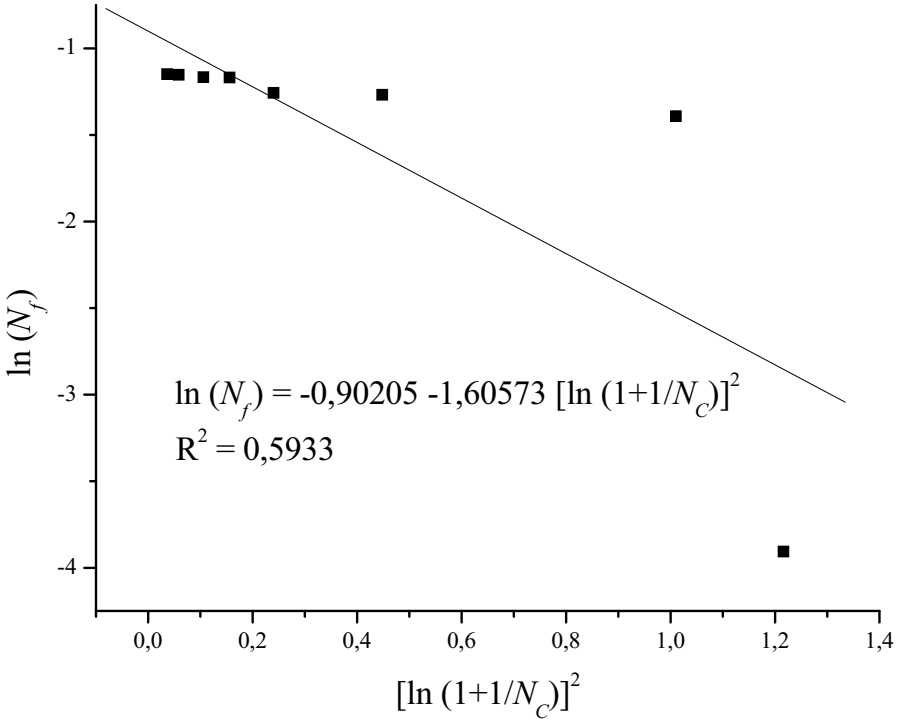
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 360 – Gráfico da isoterma de adsorção do $Co(ClO_4)_2$ sobre o ATD-SSQ em meio cetônico, linearizada conforme o modelo de adsorção de Temkin



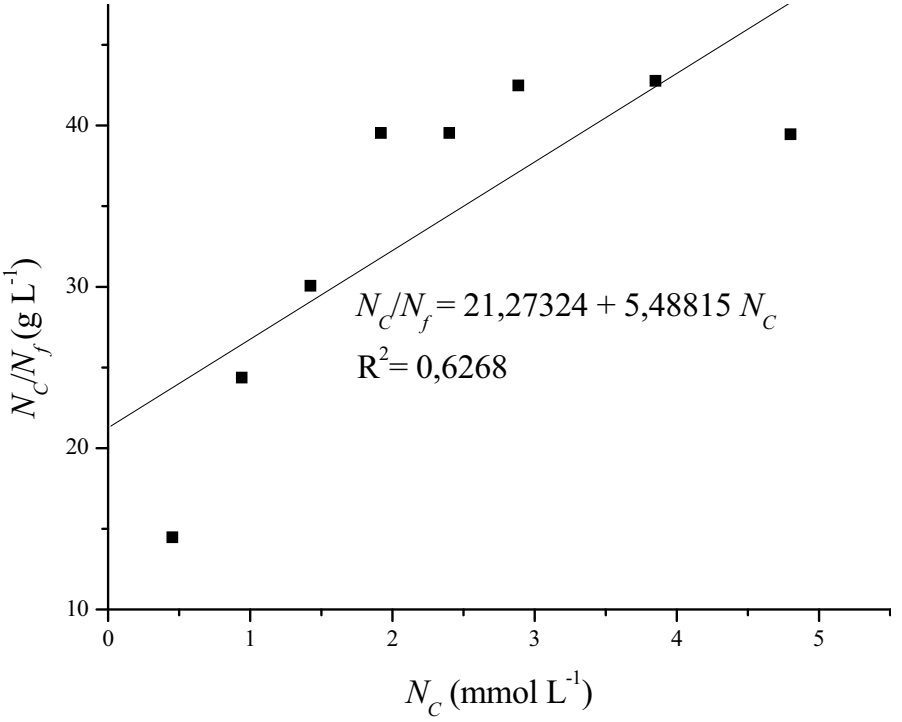
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 361 – Gráfico da isoterma de adsorção do $Co(ClO_4)_2$ sobre o ATD-SSQ em meio cetônico, linearizada conforme o modelo de adsorção de D-R



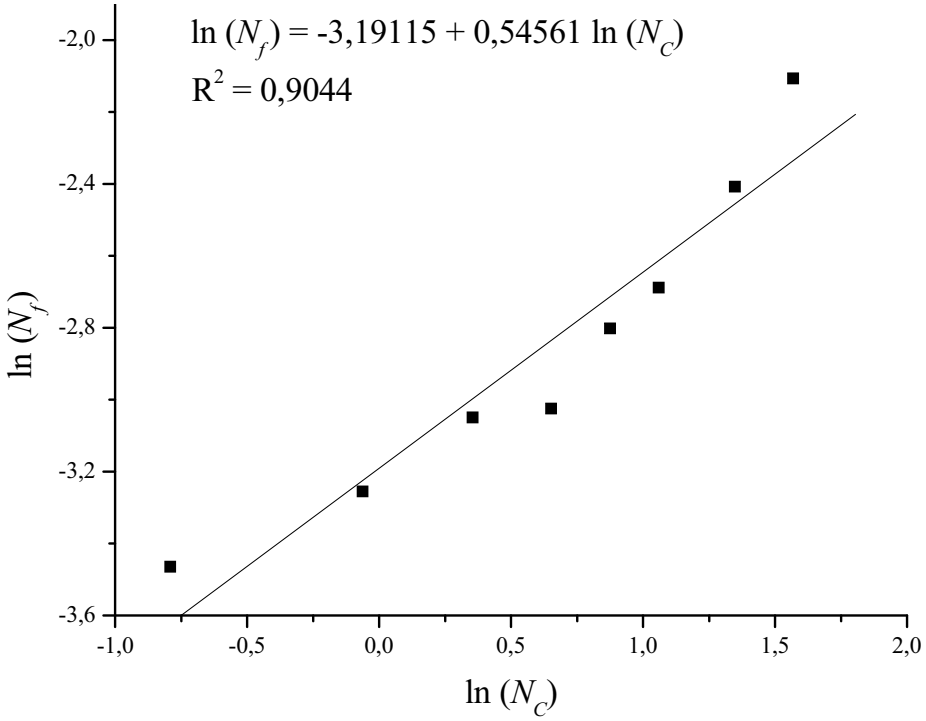
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 362 – Gráfico da isoterma de adsorção do $NiCl_2$ sobre o ATD-SSQ em meio aquoso, linearizada conforme o modelo de adsorção de Langmuir



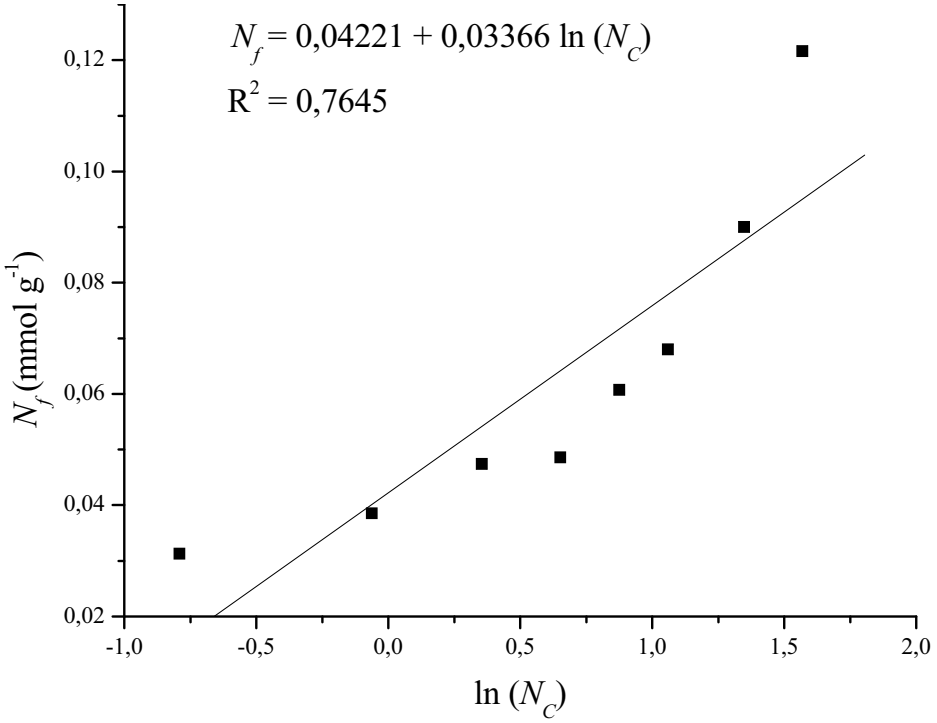
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 363 – Gráfico da isoterma de adsorção do $NiCl_2$ sobre o ATD-SSQ em meio aquoso, linearizada conforme o modelo de adsorção de Freundlich



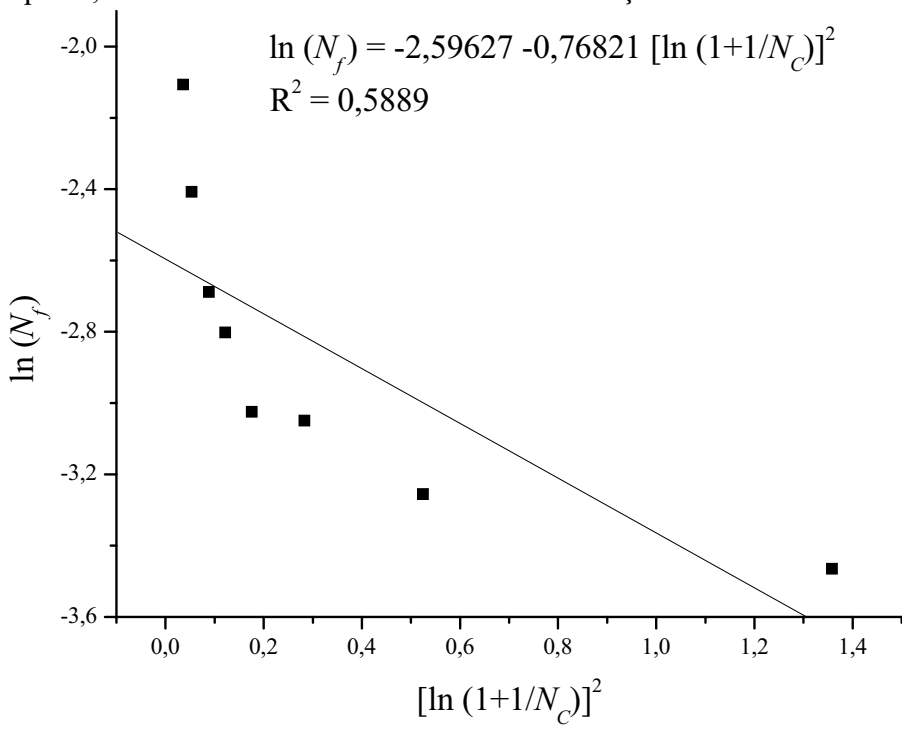
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 364 – Gráfico da isoterma de adsorção do $NiCl_2$ sobre o ATD-SSQ em meio aquoso, linearizada conforme o modelo de adsorção de Temkin



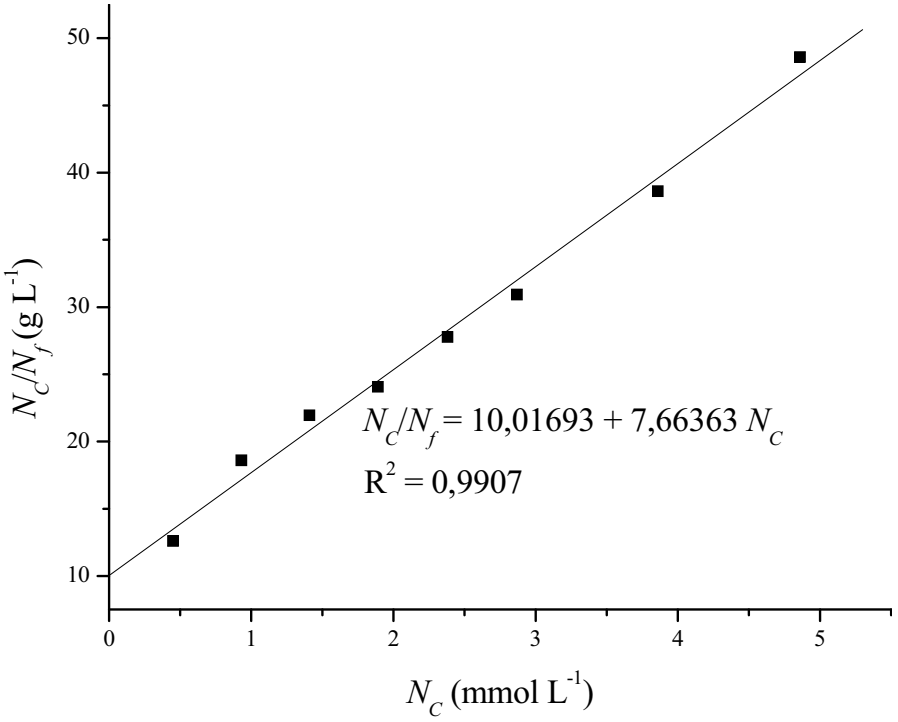
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 365 – Gráfico da isoterma de adsorção do $NiCl_2$ sobre o ATD-SSQ em meio aquoso, linearizada conforme o modelo de adsorção de D-R



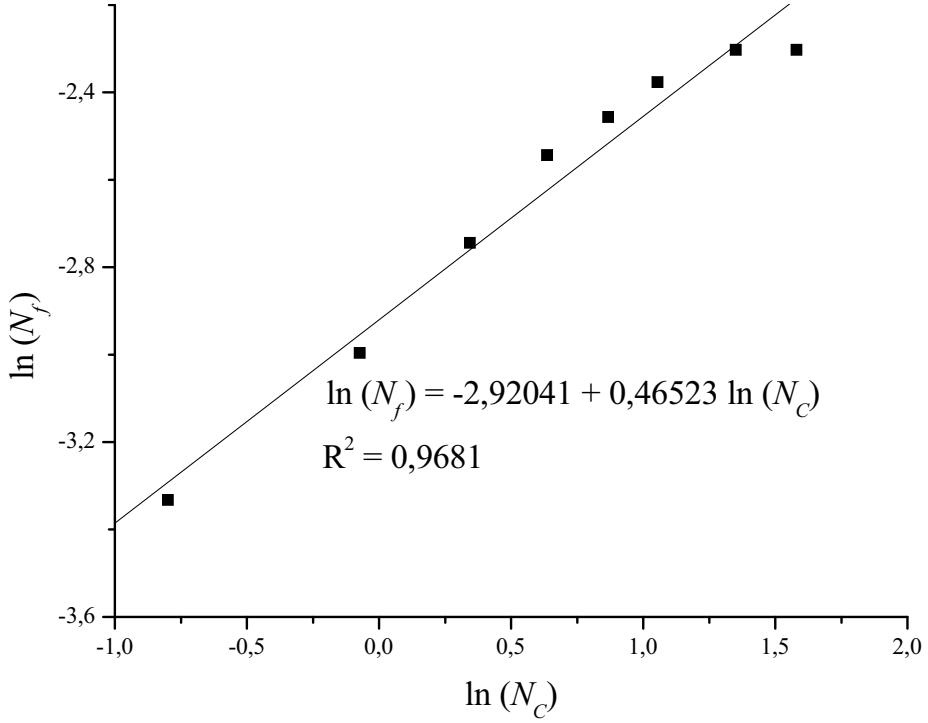
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 366 – Gráfico da isoterma de adsorção do $NiCl_2$ sobre o ATD-SSQ em meio etanólico, linearizada conforme o modelo de adsorção de Langmuir



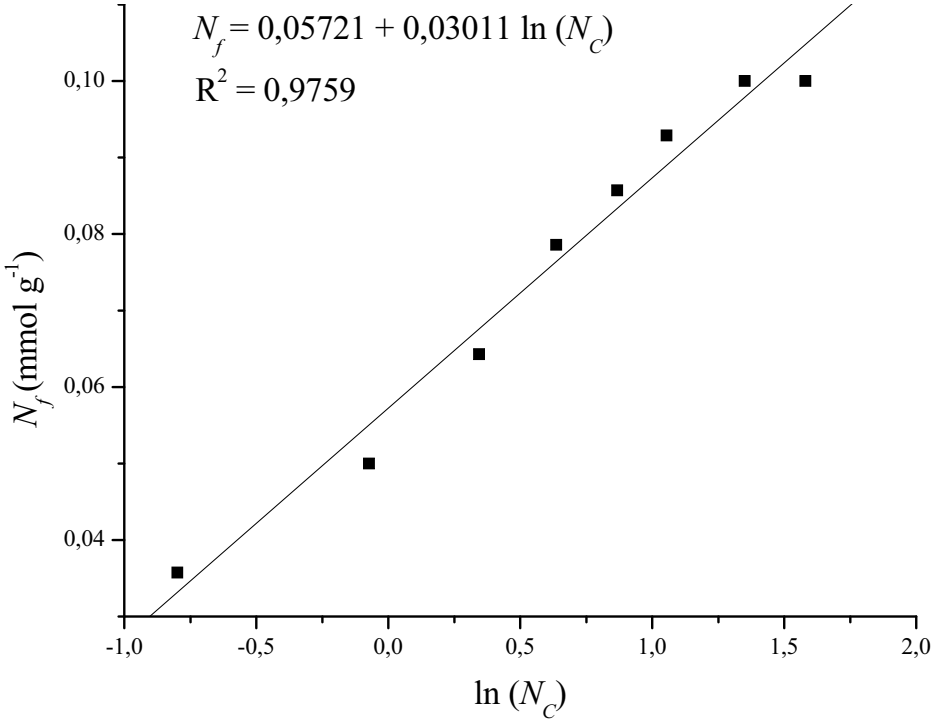
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 367 – Gráfico da isoterma de adsorção do $NiCl_2$ sobre o ATD-SSQ em meio etanólico, linearizada conforme o modelo de adsorção de Freundlich



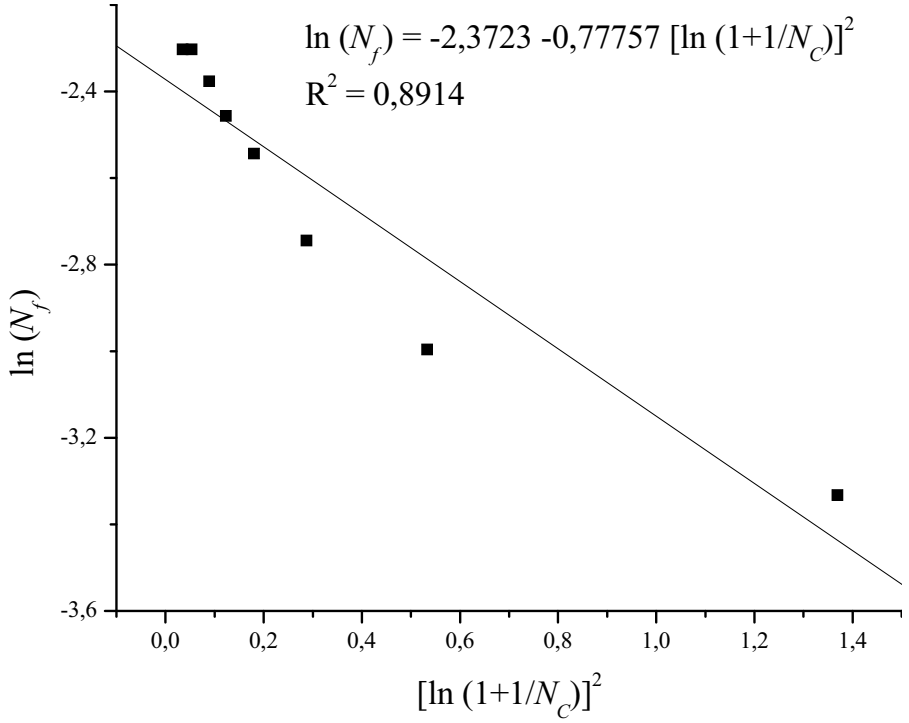
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 368 – Gráfico da isoterma de adsorção do $NiCl_2$ sobre o ATD-SSQ em meio etanólico, linearizada conforme o modelo de adsorção de Temkin



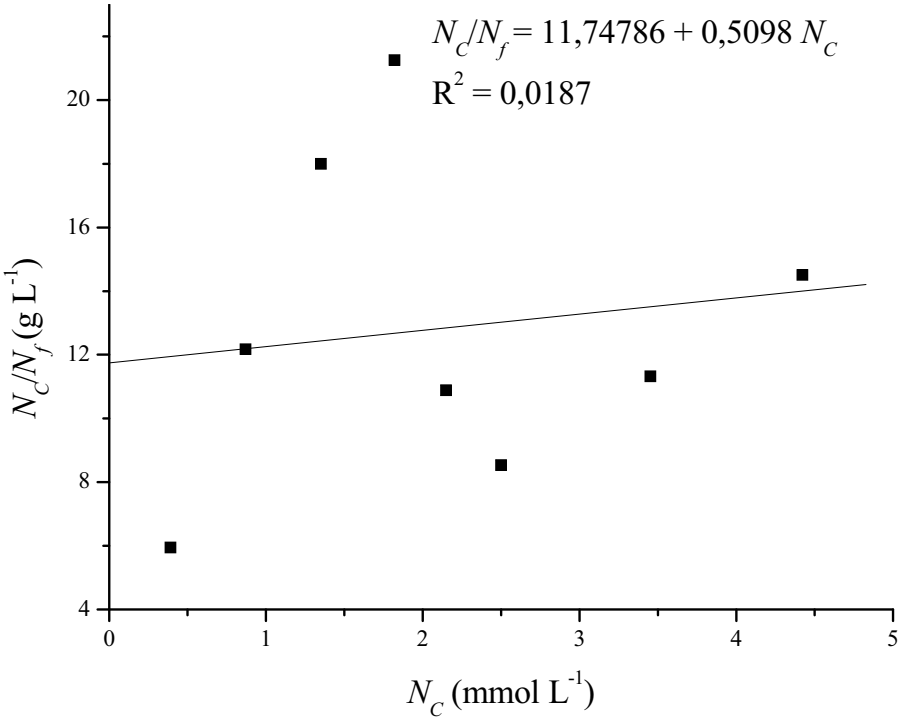
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 369 – Gráfico da isoterma de adsorção do $NiCl_2$ sobre o ATD-SSQ em meio etanólico, linearizada conforme o modelo de adsorção de D-R



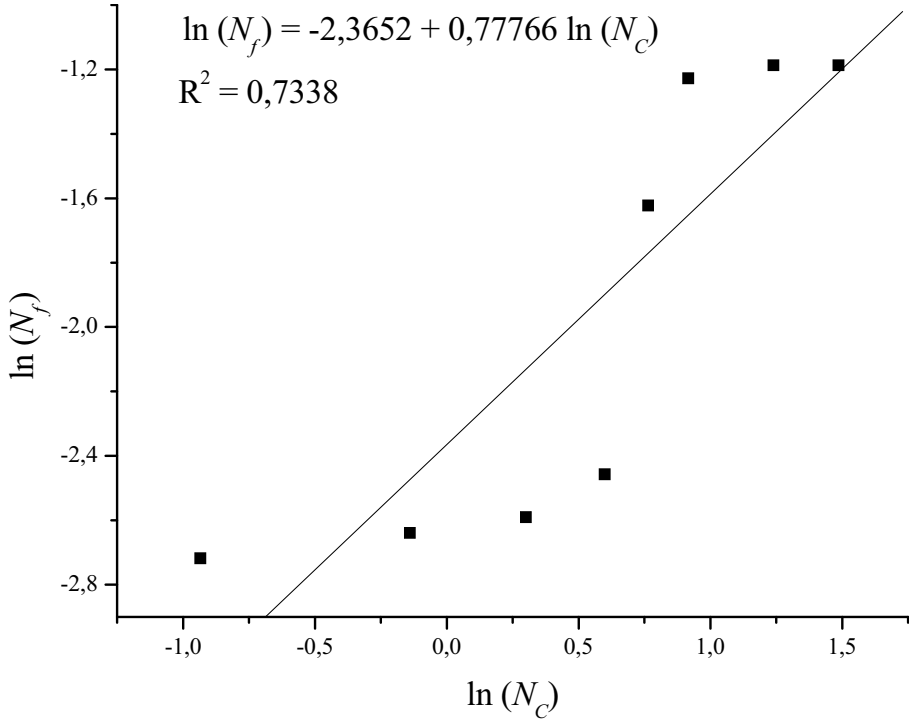
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 370 – Gráfico da isoterma de adsorção do $NiBr_2$ sobre o ATD-SSQ em meio aquoso, linearizada conforme o modelo de adsorção de Langmuir



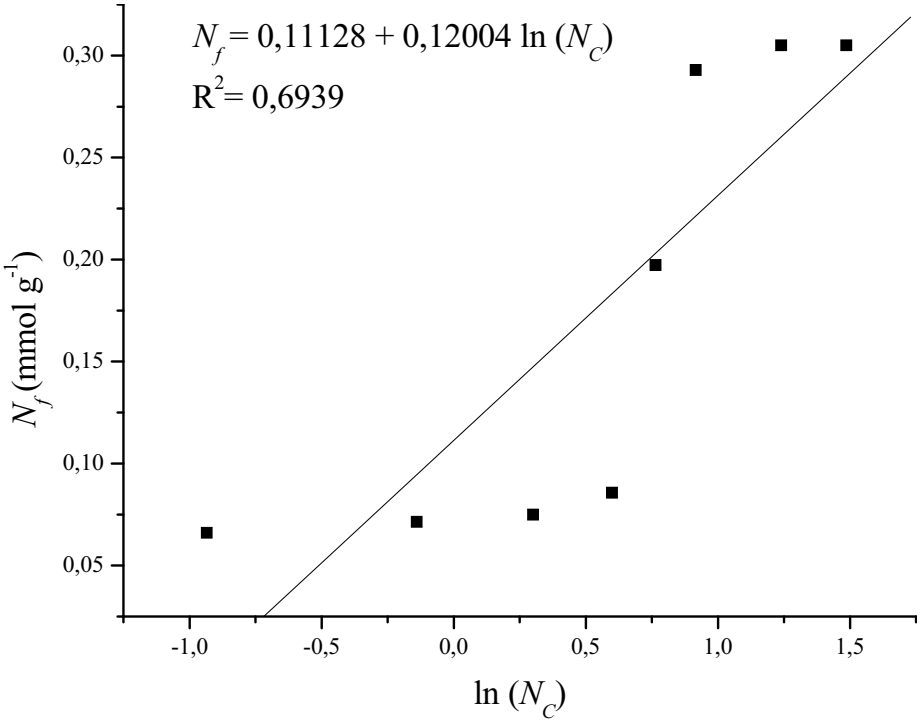
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 371 – Gráfico da isoterma de adsorção do $NiBr_2$ sobre o ATD-SSQ em meio aquoso, linearizada conforme o modelo de adsorção de Freundlich



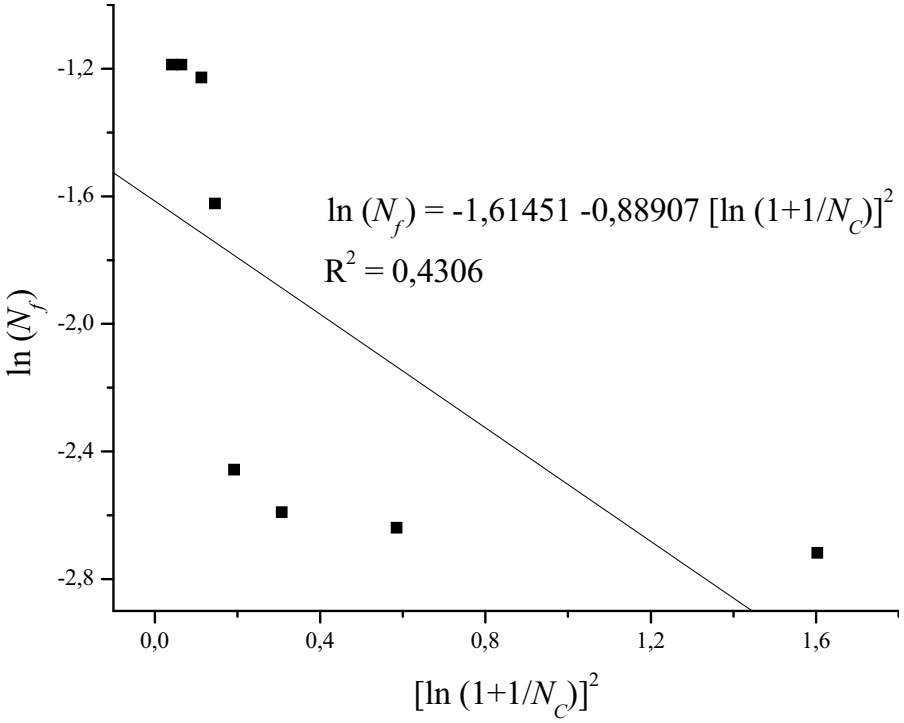
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 372 – Gráfico da isoterma de adsorção do $NiBr_2$ sobre o ATD-SSQ em meio aquoso, linearizada conforme o modelo de adsorção de Temkin



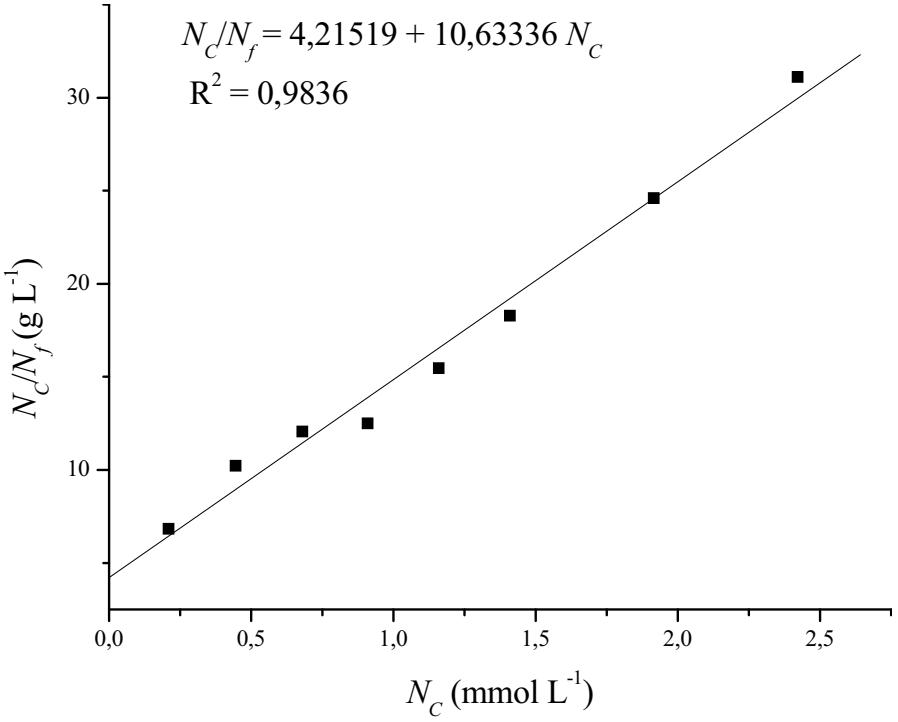
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 373 – Gráfico da isoterma de adsorção do $NiBr_2$ sobre o ATD-SSQ em meio aquoso, linearizada conforme o modelo de adsorção de D-R



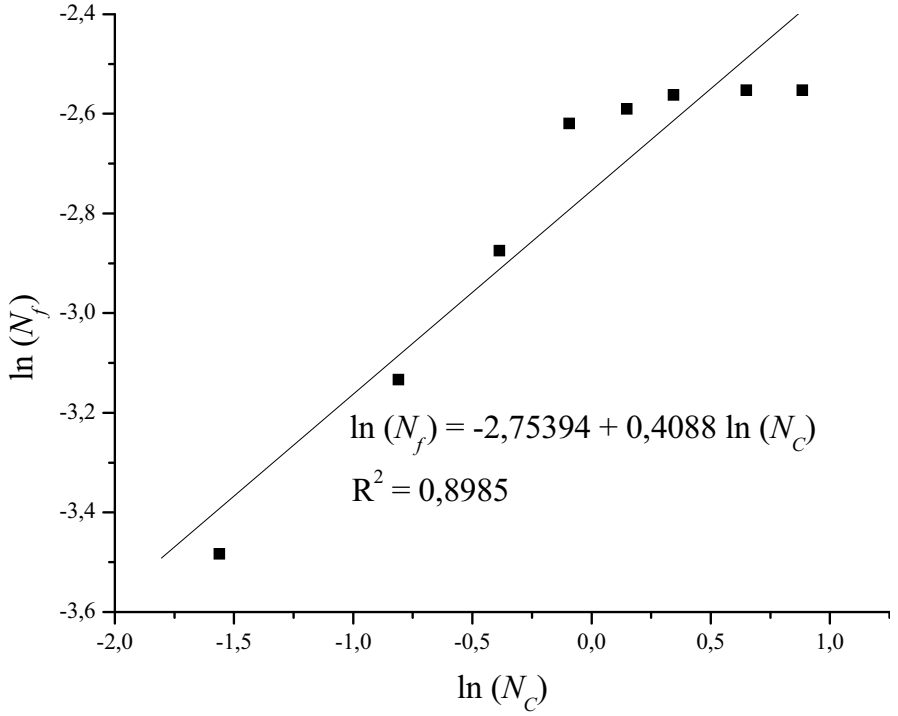
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 374 – Gráfico da isoterma de adsorção do $NiBr_2$ sobre o ATD-SSQ em meio etanólico, linearizada conforme o modelo de adsorção de Langmuir



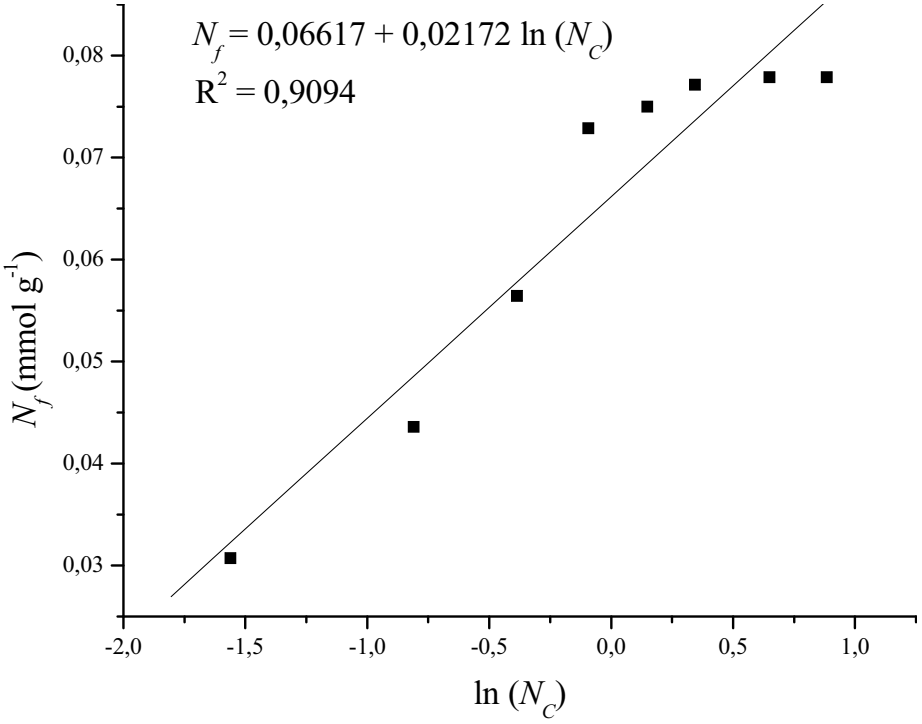
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 375 – Gráfico da isoterma de adsorção do $NiBr_2$ sobre o ATD-SSQ em meio etanólico, linearizada conforme o modelo de adsorção de Freundlich



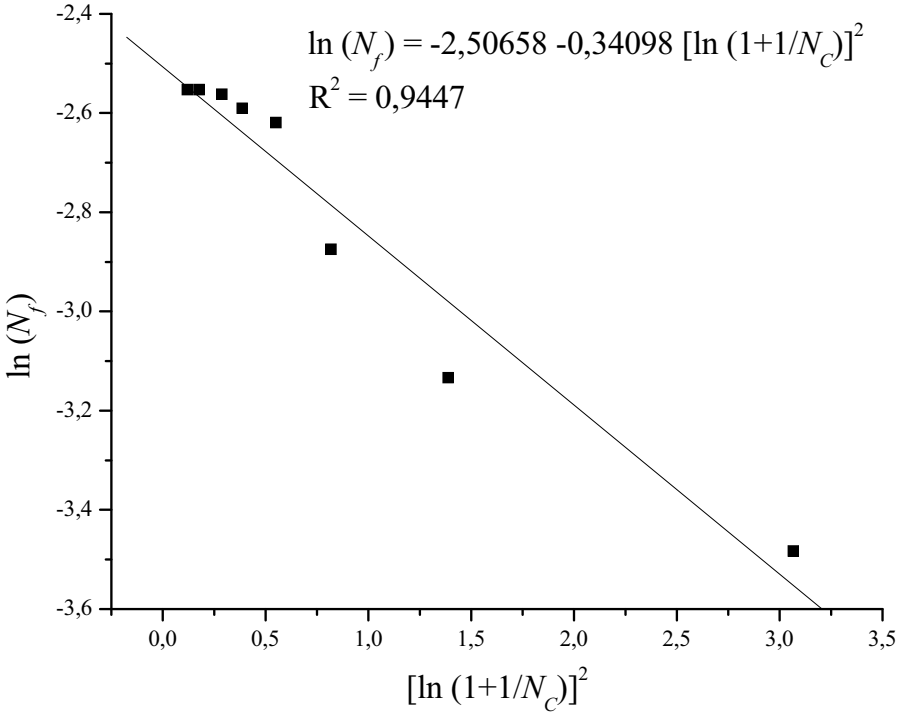
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 376 – Gráfico da isoterma de adsorção do $NiBr_2$ sobre o ATD-SSQ em meio etanólico, linearizada conforme o modelo de adsorção de Temkin



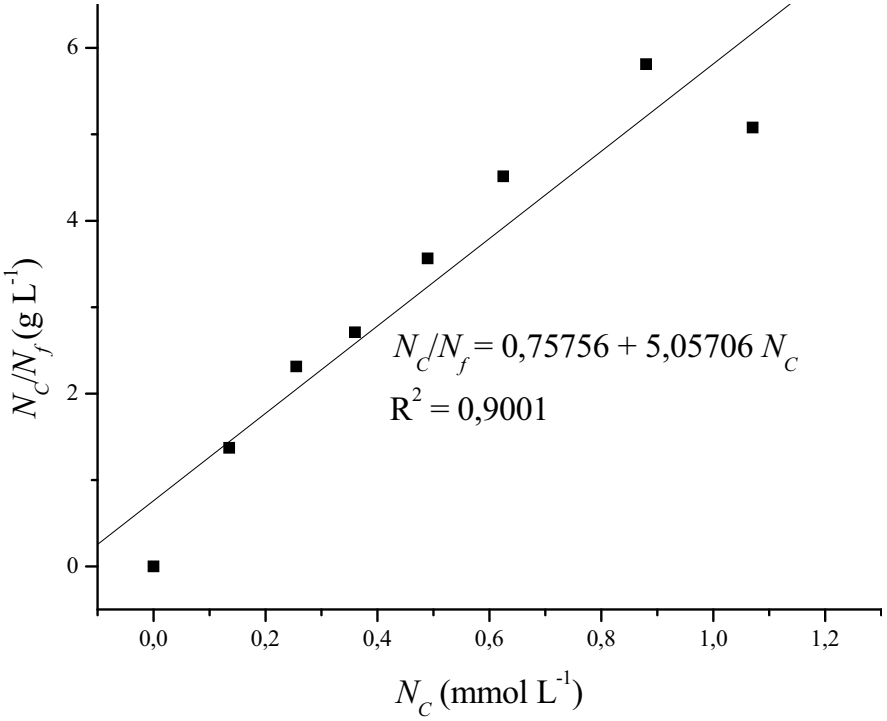
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 377 – Gráfico da isoterma de adsorção do $NiBr_2$ sobre o ATD-SSQ em meio etanólico, linearizada conforme o modelo de adsorção de D-R



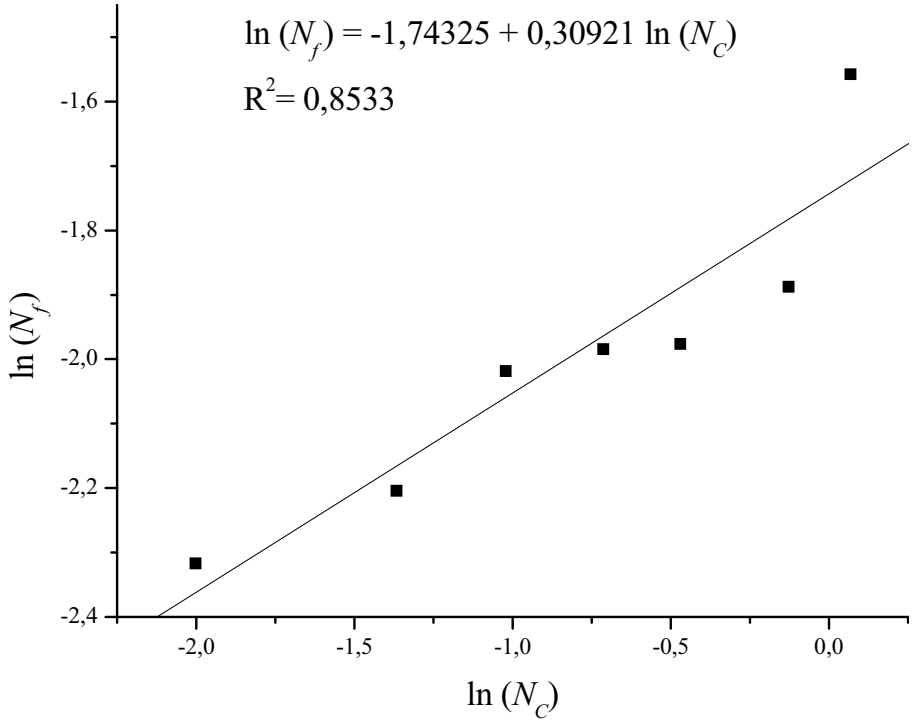
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 378 – Gráfico da isoterma de adsorção do $NiBr_2$ sobre o ATD-SSQ em meio cetônico, linearizada conforme o modelo de adsorção de Langmuir



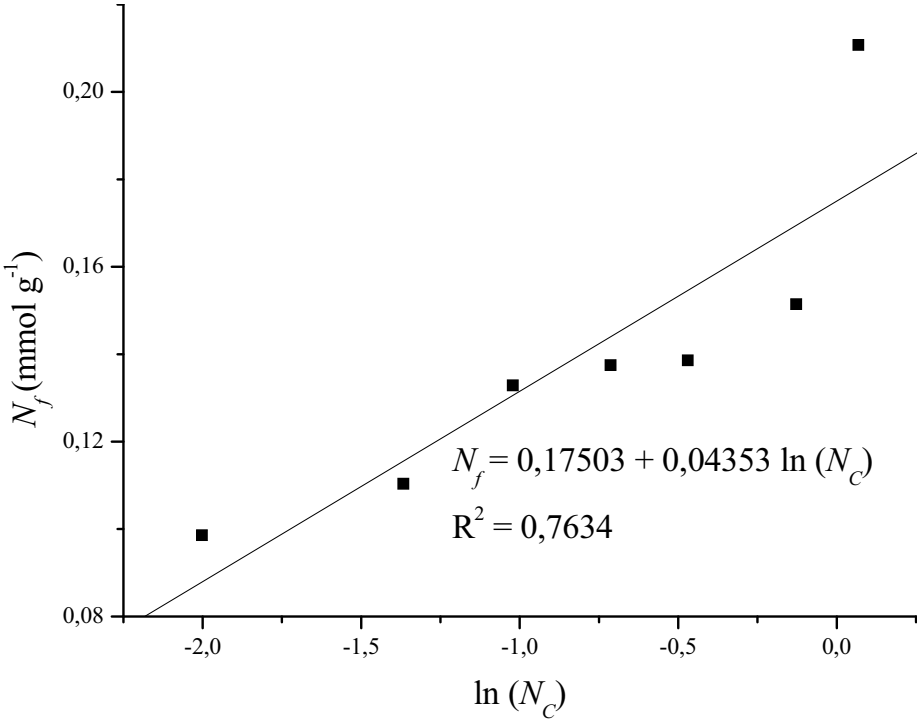
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 379 – Gráfico da isoterma de adsorção do $NiBr_2$ sobre o ATD-SSQ em meio cetônico, linearizada conforme o modelo de adsorção de Freundlich



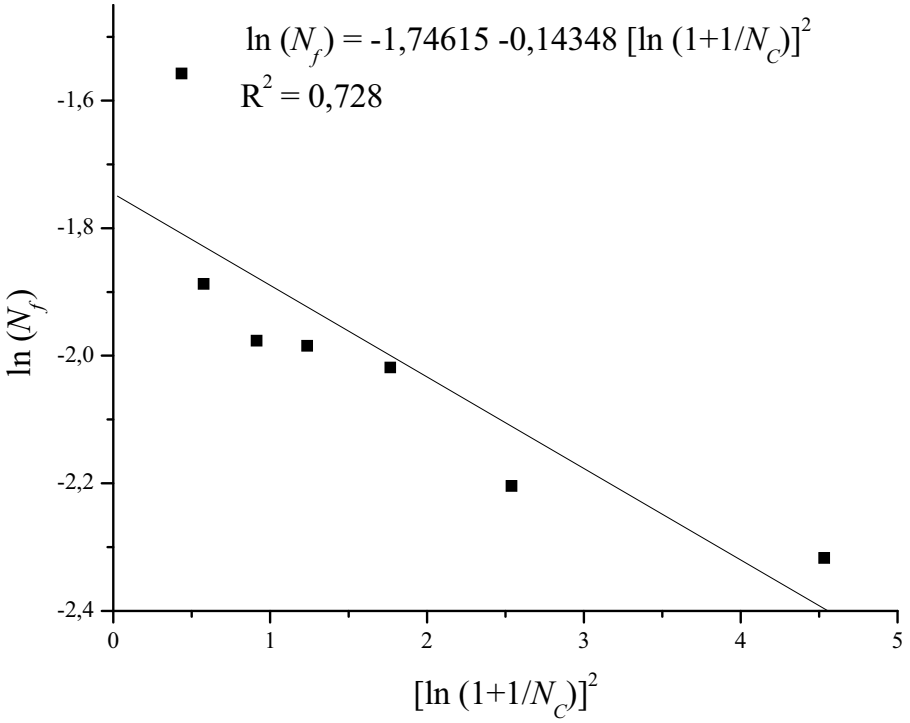
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 380 – Gráfico da isoterma de adsorção do $NiBr_2$ sobre o ATD-SSQ em meio cetônico, linearizada conforme o modelo de adsorção de Temkin



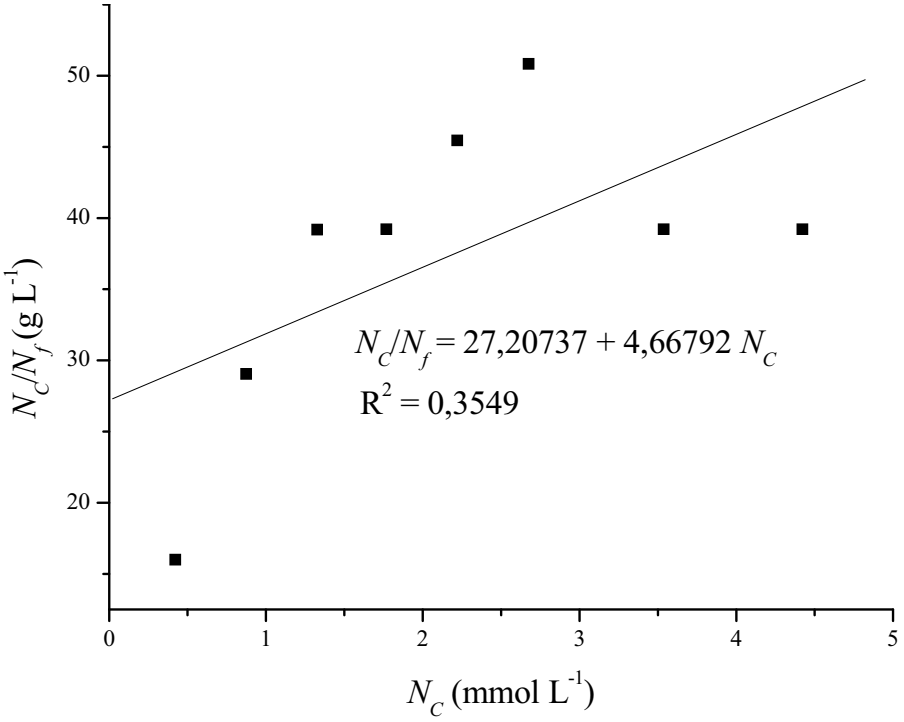
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 381 – Gráfico da isoterma de adsorção do $NiBr_2$ sobre o ATD-SSQ em meio cetônico, linearizada conforme o modelo de adsorção de D-R



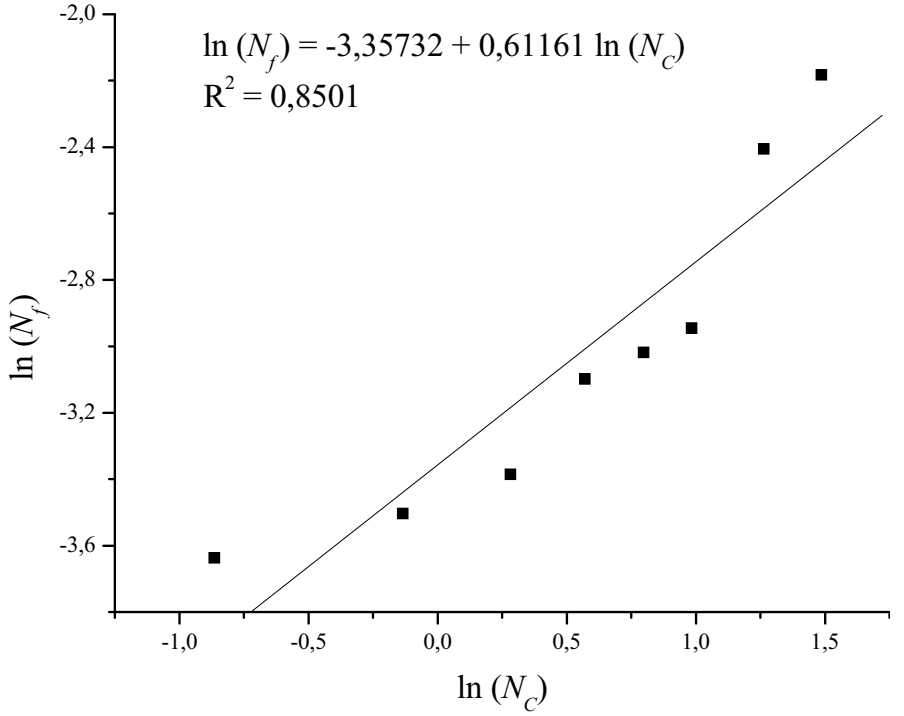
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 382 – Gráfico da isoterma de adsorção do $Ni(ClO_4)_2$ sobre o ATD-SSQ em meio aquoso, linearizada conforme o modelo de adsorção de Langmuir



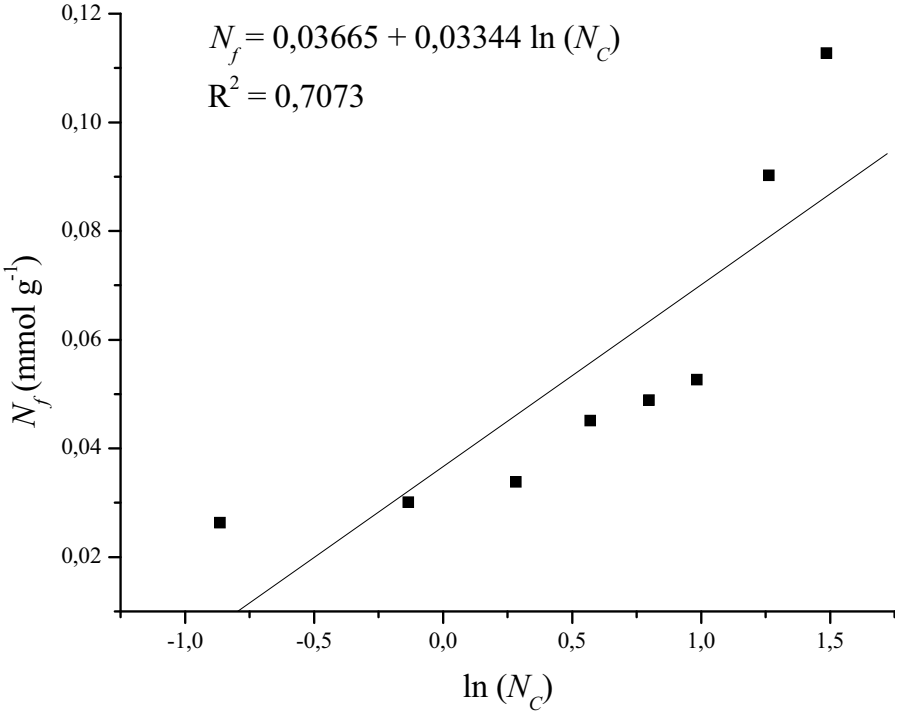
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 383 – Gráfico da isoterma de adsorção do $Ni(ClO_4)_2$ sobre o ATD-SSQ em meio aquoso, linearizada conforme o modelo de adsorção de Freundlich



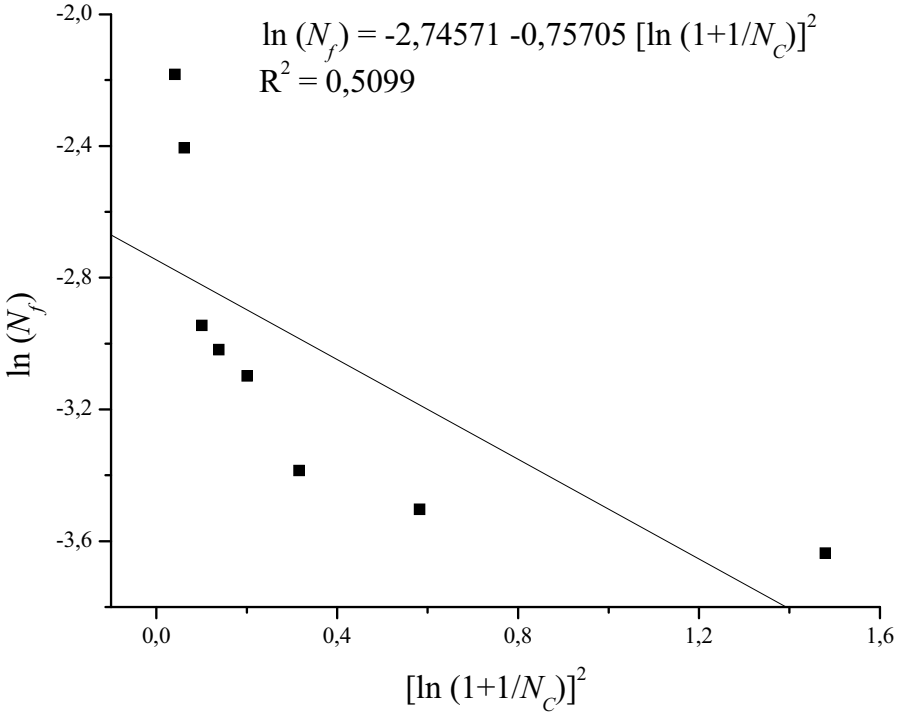
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 384 – Gráfico da isoterma de adsorção do $Ni(ClO_4)_2$ sobre o ATD-SSQ em meio aquoso, linearizada conforme o modelo de adsorção de Temkin



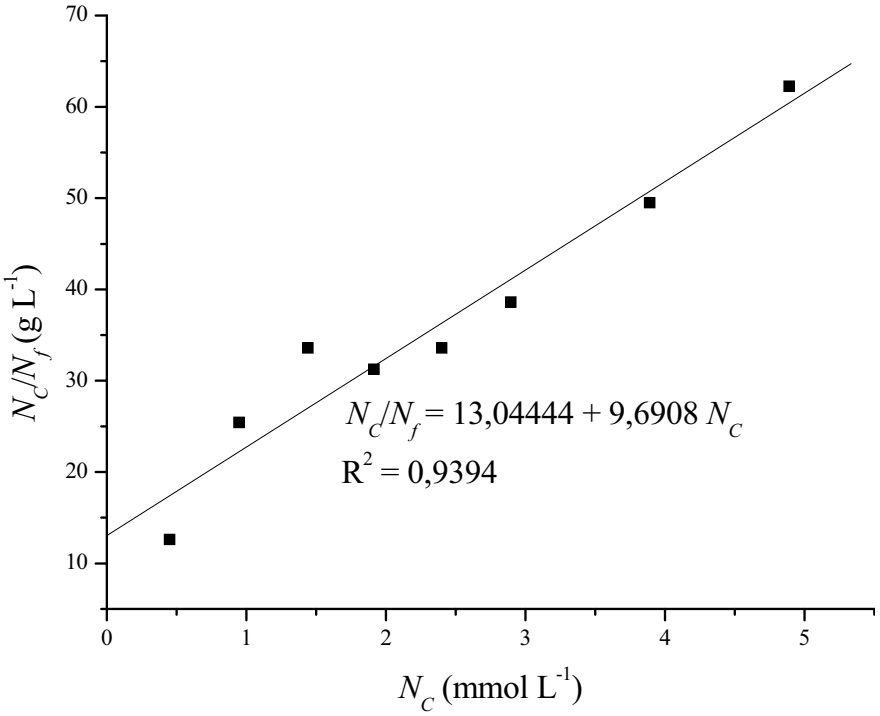
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 385 – Gráfico da isoterma de adsorção do $Ni(ClO_4)_2$ sobre o ATD-SSQ em meio aquoso, linearizada conforme o modelo de adsorção de D-R



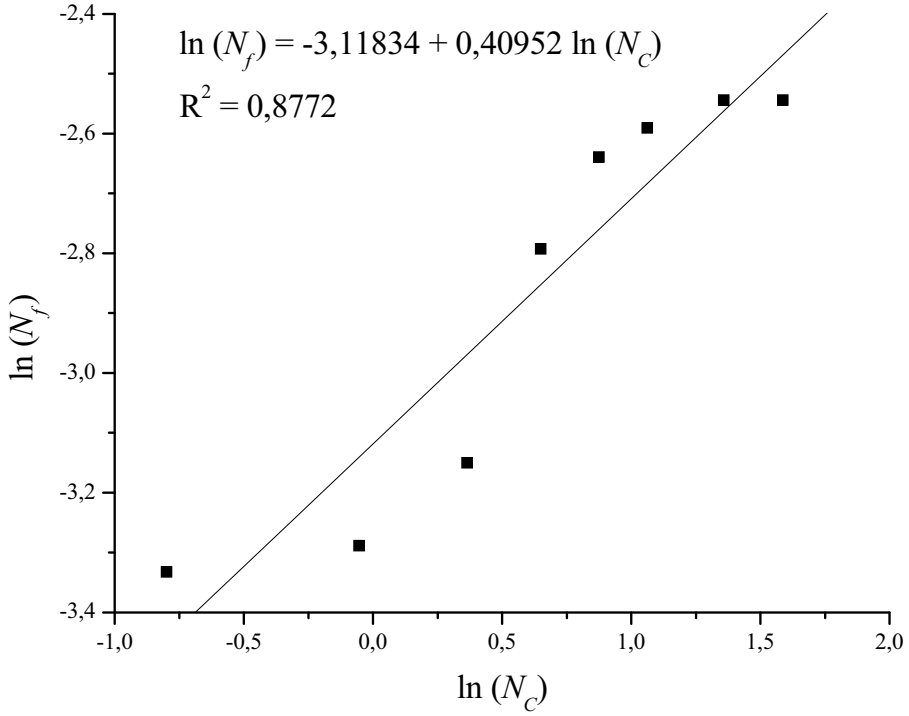
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 386 – Gráfico da isoterma de adsorção do $Ni(ClO_4)_2$ sobre o ATD-SSQ em meio etanólico, linearizada conforme o modelo de adsorção de Langmuir



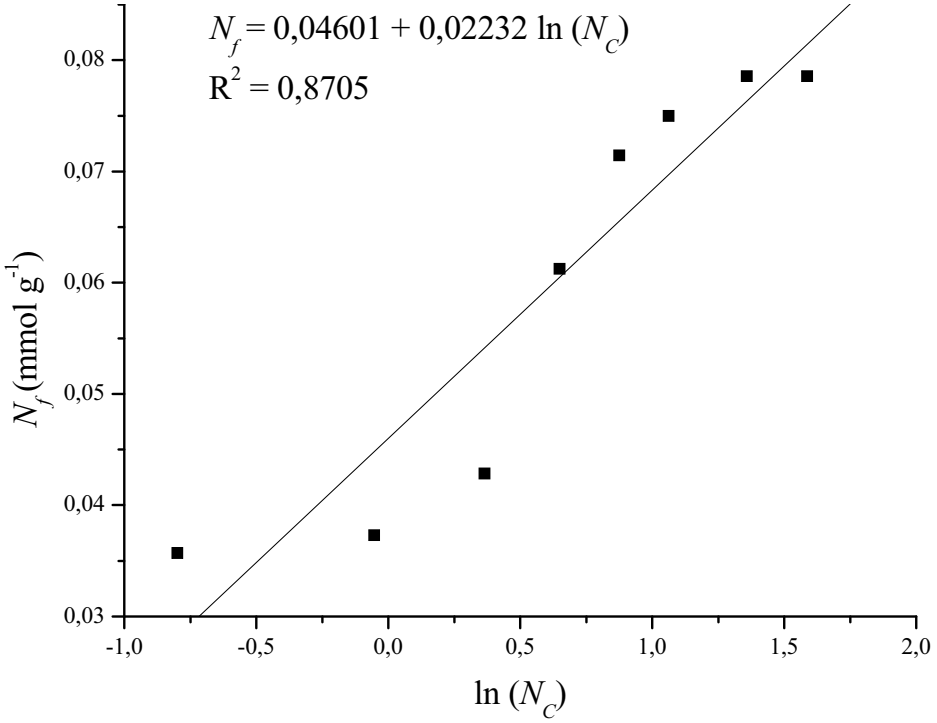
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 387 – Gráfico da isoterma de adsorção do $Ni(ClO_4)_2$ sobre o ATD-SSQ em meio etanólico, linearizada conforme o modelo de adsorção de Freundlich



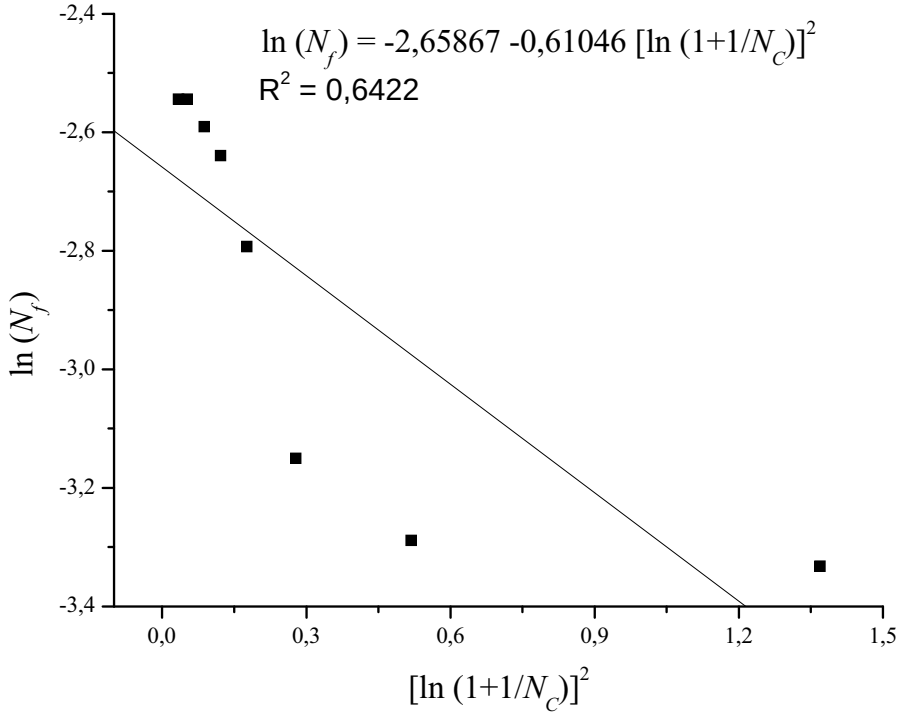
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 388 – Gráfico da isoterma de adsorção do $Ni(ClO_4)_2$ sobre o ATD-SSQ em meio etanólico, linearizada conforme o modelo de adsorção de Temkin



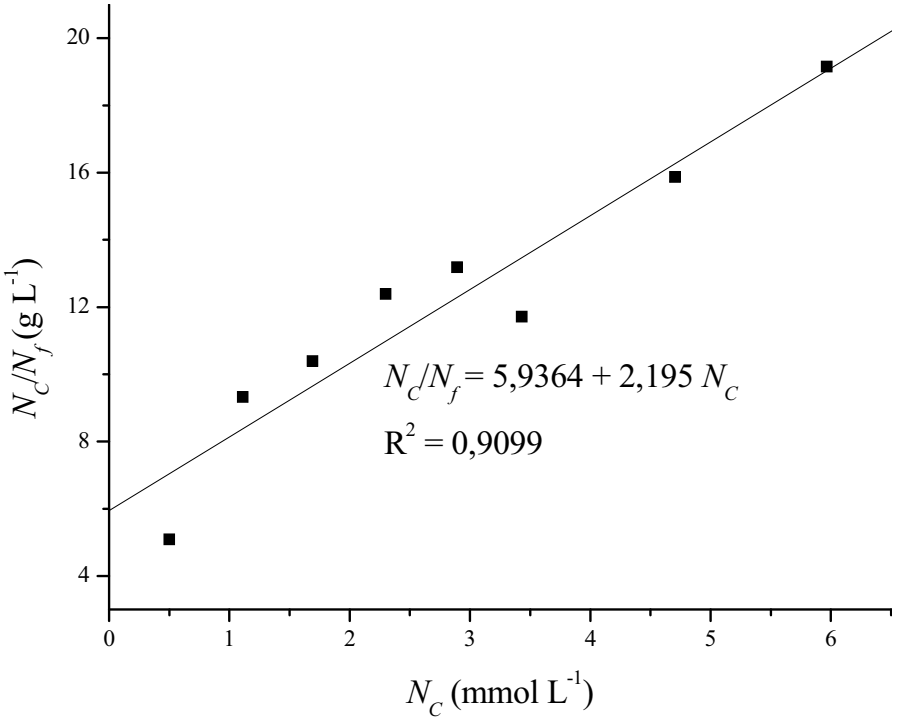
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 389 – Gráfico da isoterma de adsorção do $Ni(ClO_4)_2$ sobre o ATD-SSQ em meio etanólico, linearizada conforme o modelo de adsorção de D-R



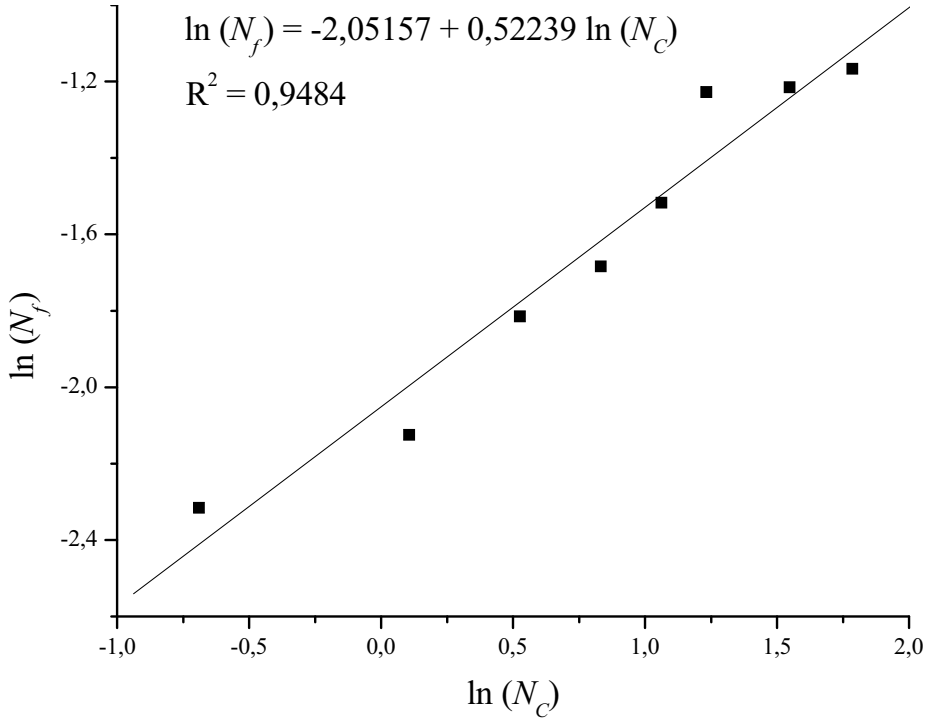
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 390 – Gráfico da isoterma de adsorção do $Ni(ClO_4)_2$ sobre o ATD-SSQ em meio cetônico, linearizada conforme o modelo de adsorção de Langmuir



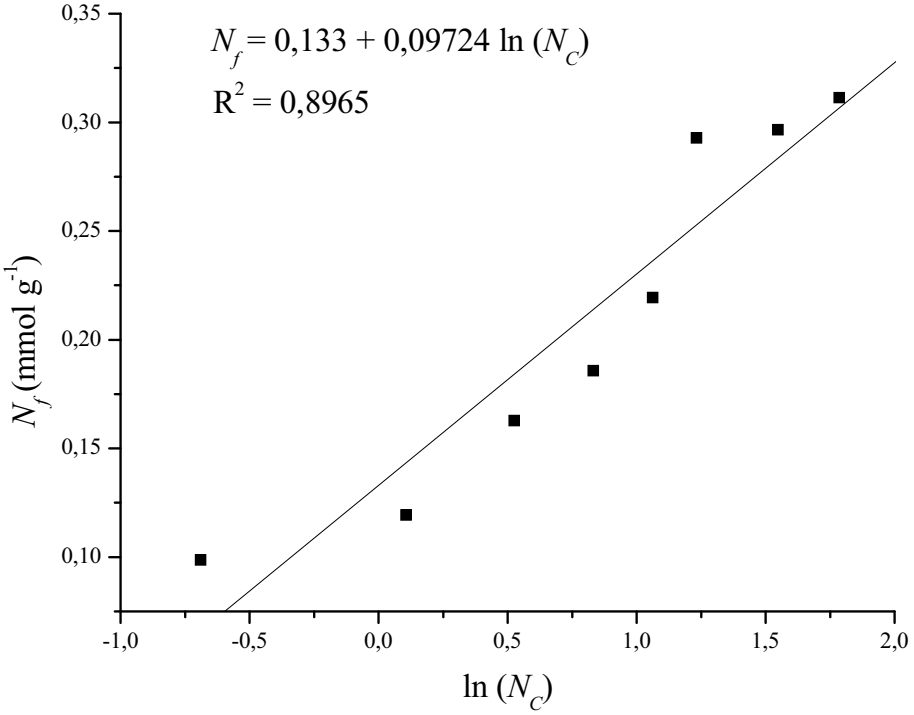
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 391 – Gráfico da isoterma de adsorção do $Ni(ClO_4)_2$ sobre o ATD-SSQ em meio cetônico, linearizada conforme o modelo de adsorção de Freundlich



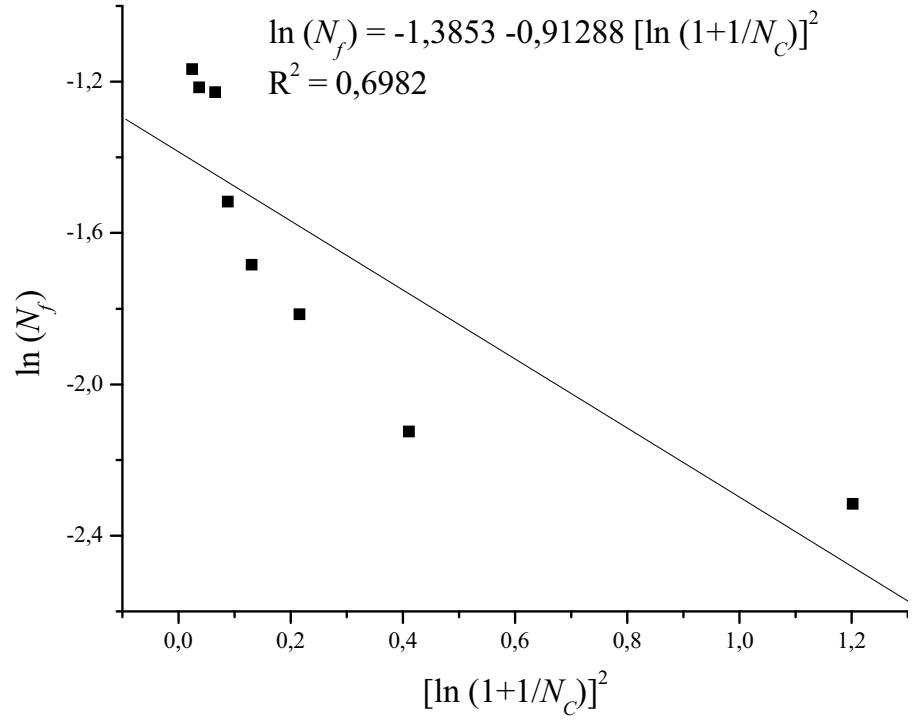
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 392 – Gráfico da isoterma de adsorção do $Ni(ClO_4)_2$ sobre o ATD-SSQ em meio cetônico, linearizada conforme o modelo de adsorção de Temkin



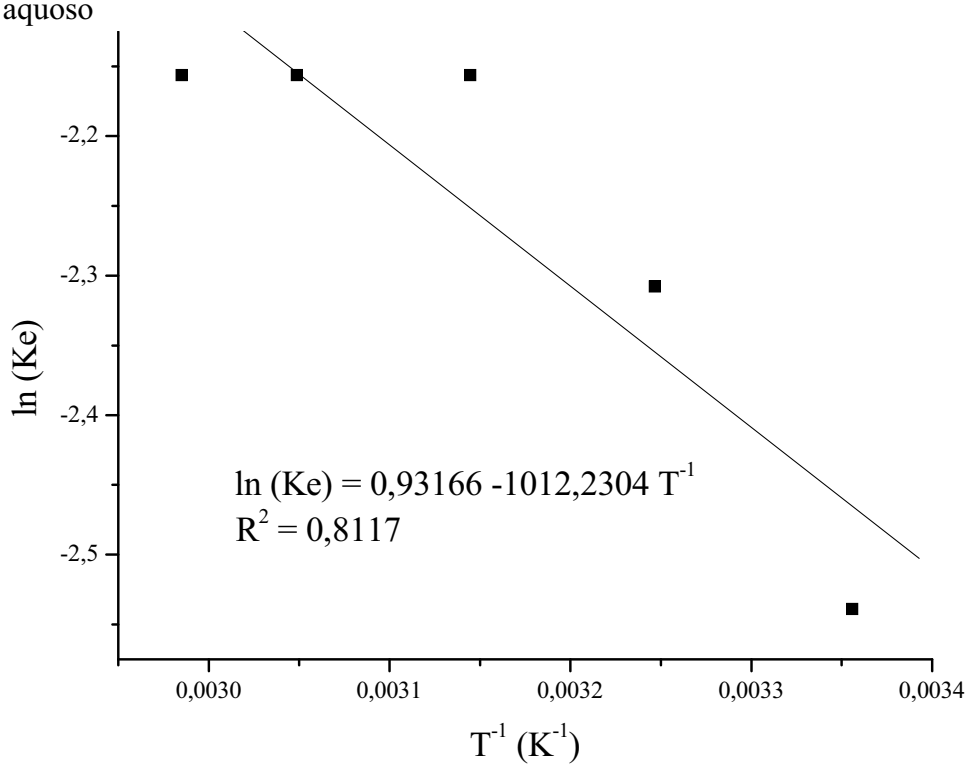
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 393 – Gráfico da isoterma de adsorção do $Ni(ClO_4)_2$ sobre o ATD-SSQ em meio cetônico, linearizada conforme o modelo de adsorção de D-R



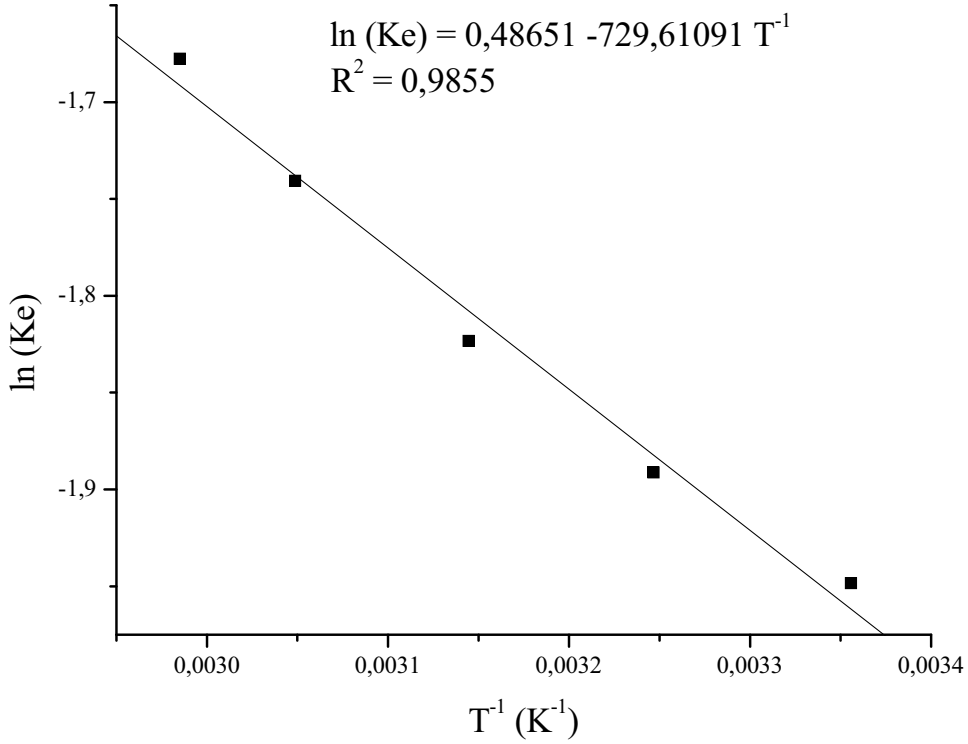
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 394 – Gráfico da equação de Van't Hoff / $CuCl_2$ sobre o 2-MCP-SSQ em meio aquoso



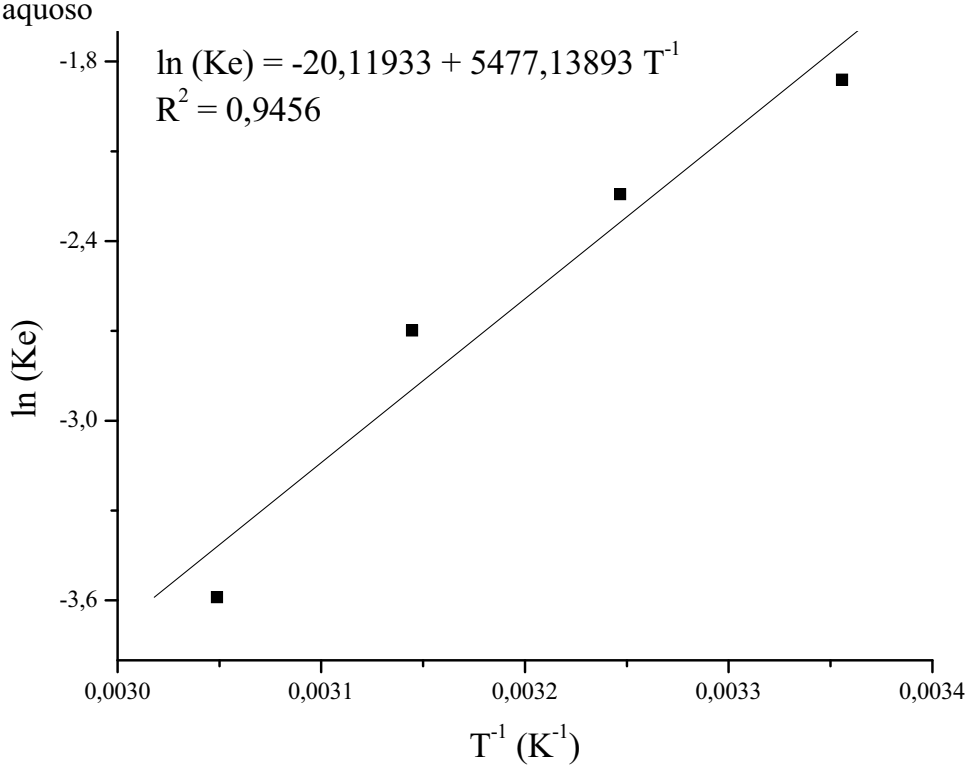
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 395 – Gráfico da equação de Van't Hoff / $CuCl_2$ sobre o 2-MCP-SSQ em meio etanólico



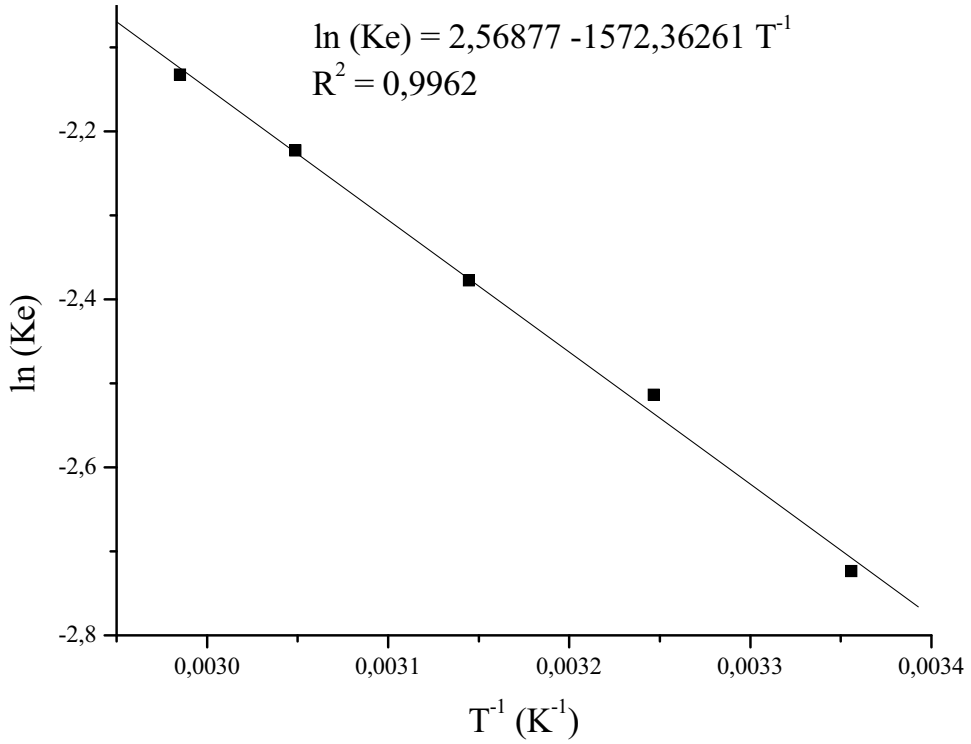
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 396 – Gráfico da equação de Van't Hoff / $CoCl_2$ sobre o 2-MCP-SSQ em meio aquoso



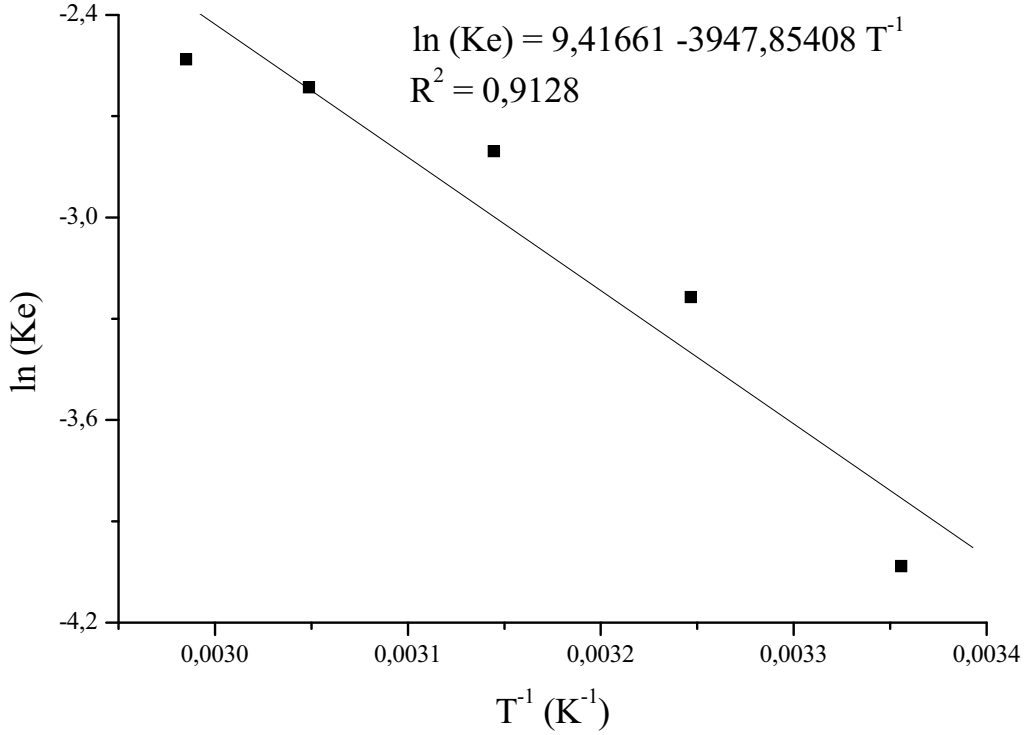
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 397 – Gráfico da equação de Van't Hoff / $CoCl_2$ sobre o 2-MCP-SSQ em meio etanólico



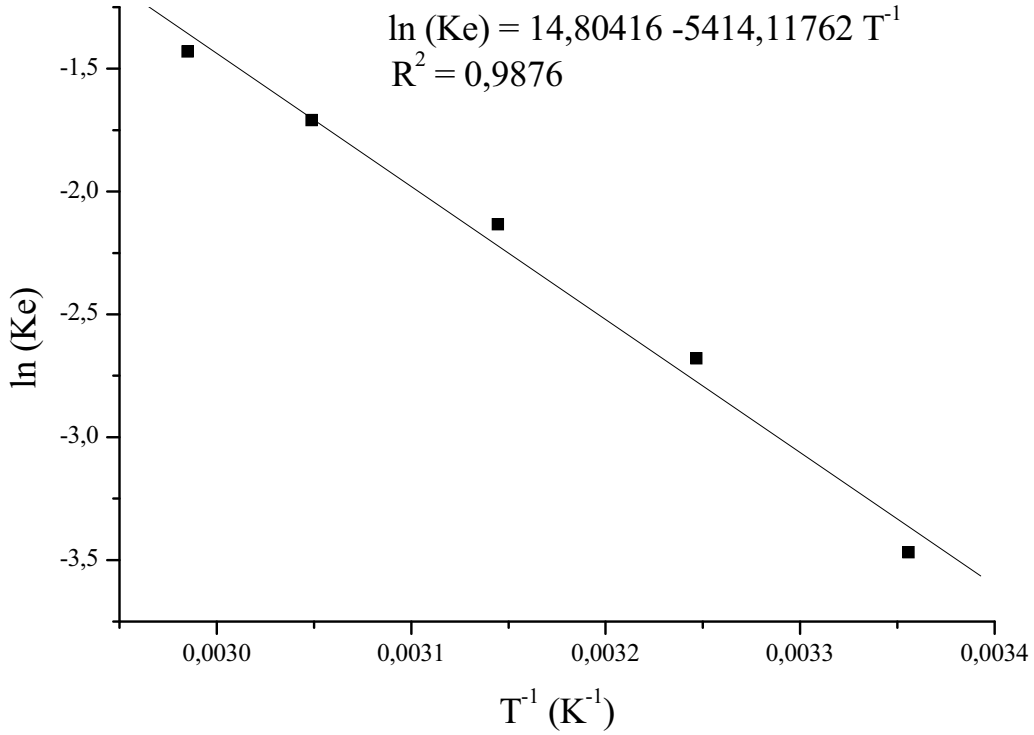
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 398 – Gráfico da equação de Van't Hoff / $NiCl_2$ sobre o 2-MCP-SSQ em meio aquoso



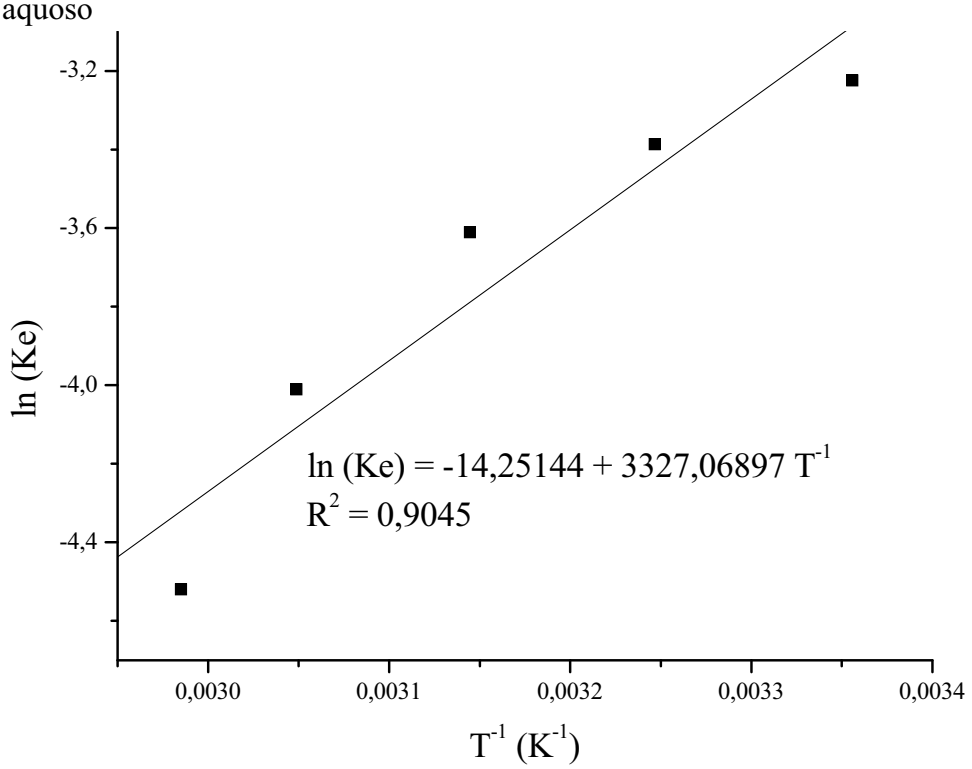
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 399 – Gráfico da equação de Van't Hoff / $NiCl_2$ sobre o 2-MCP-SSQ em meio etanólico.



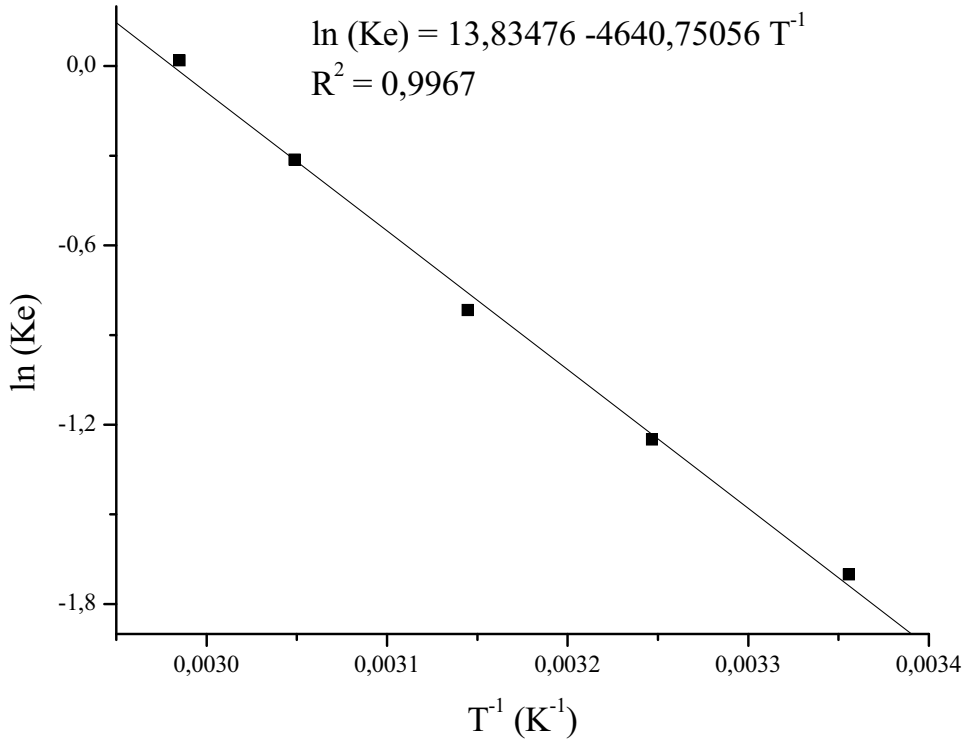
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 400 – Gráfico da equação de Van't Hoff / $CuCl_2$ sobre o ATD-SSQ em meio aquoso



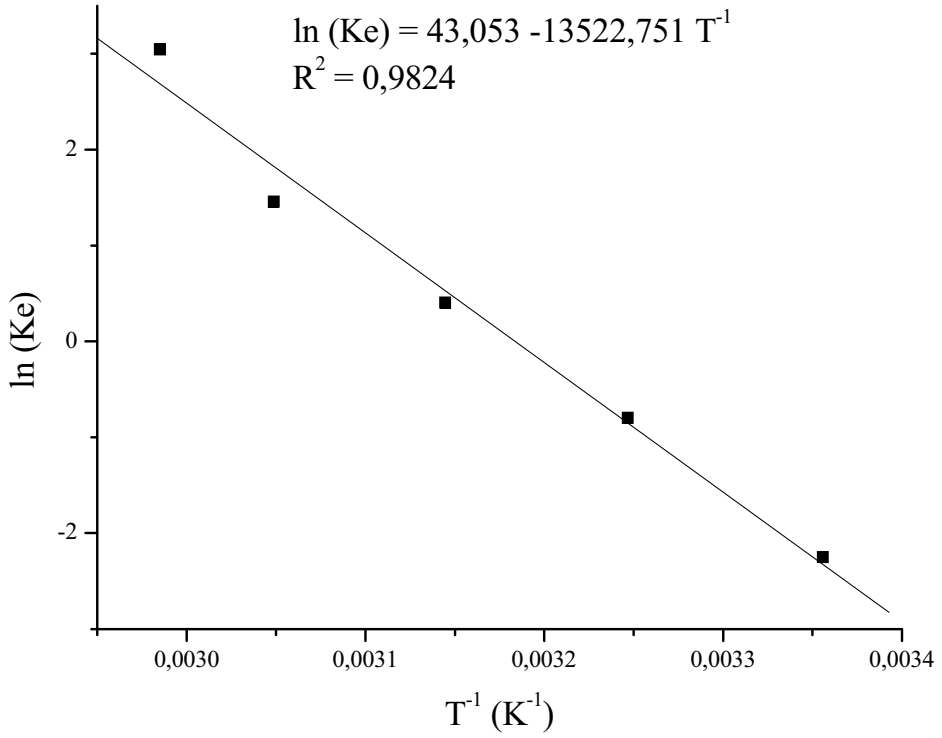
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 401 – Gráfico da equação de Van't Hoff / $CuCl_2$ sobre o ATD-SSQ em meio etanólico



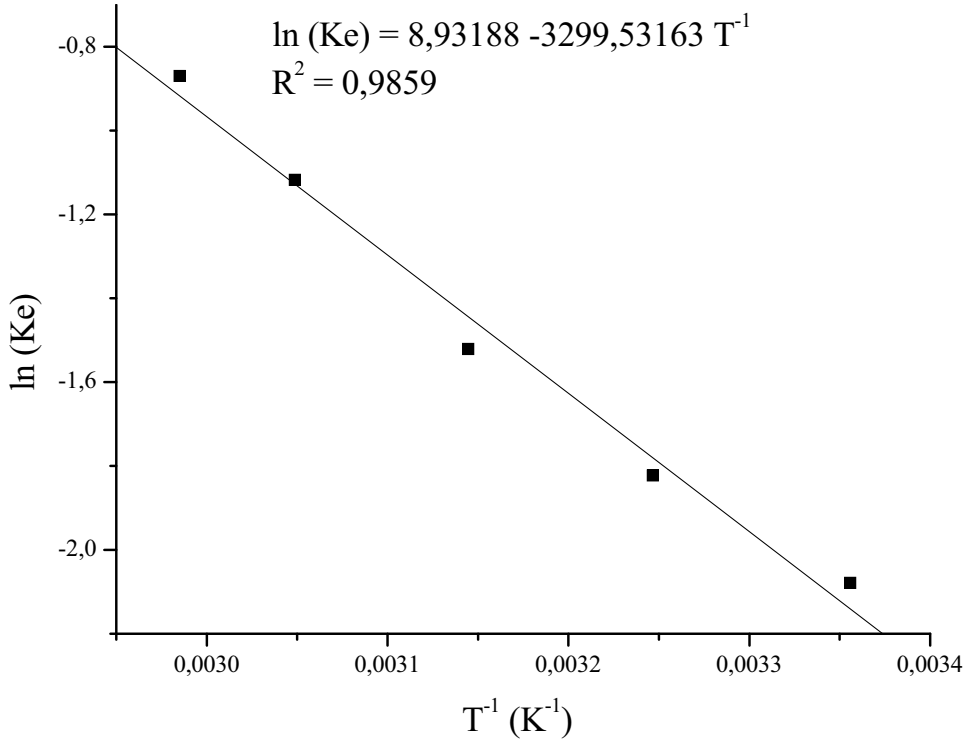
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 402 – Gráfico da equação de Van't Hoff / $CoCl_2$ sobre o ATD-SSQ em meio aquoso



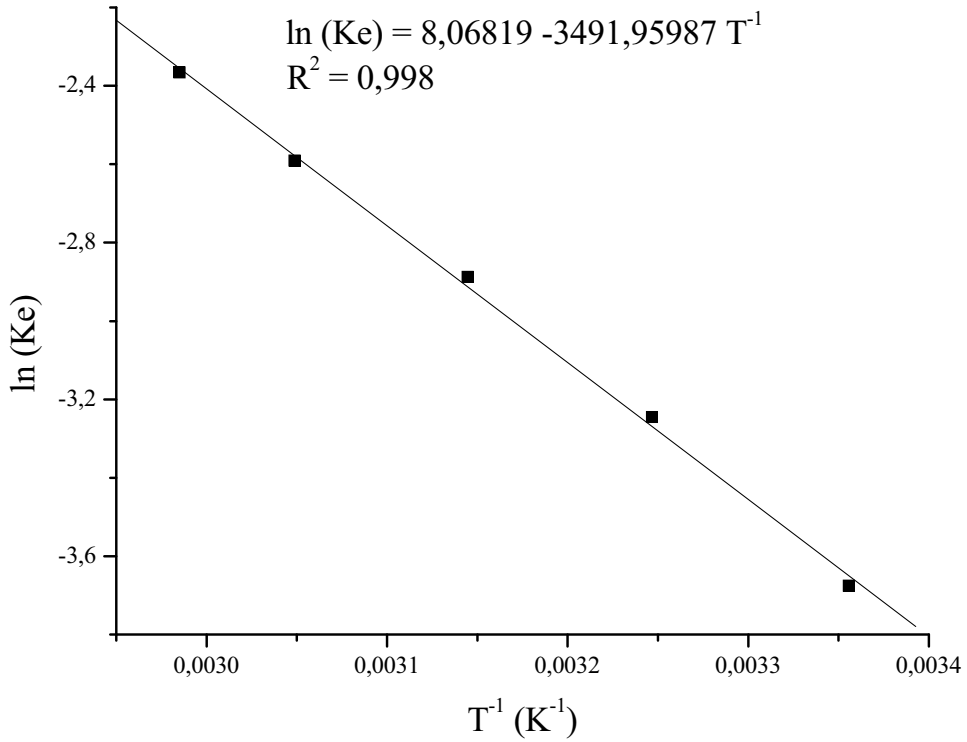
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 403 – Gráfico da equação de Van't Hoff / $CoCl_2$ sobre o ATD-SSQ em meio etanólico



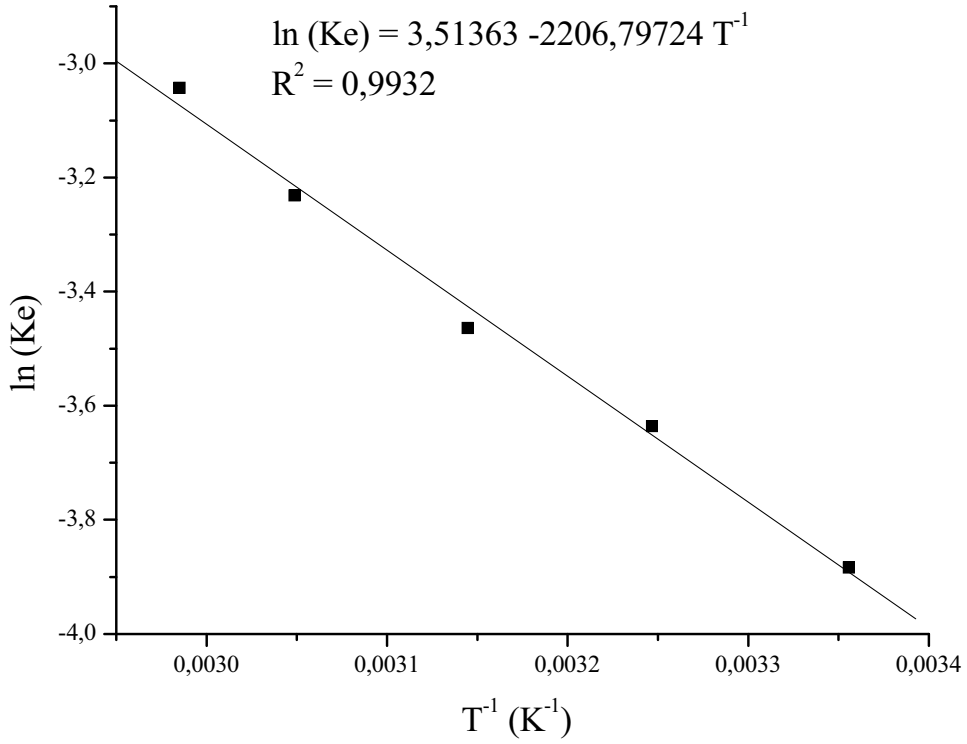
Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 404 – Gráfico da equação de Van't Hoff / $NiCl_2$ sobre o ATD-SSQ em meio aquoso



Fonte: Dados da pesquisa do autor

Figura 405 – Gráfico da equação de Van't Hoff / $NiCl_2$ sobre o ATD-SSQ em meio etanólico



Fonte: Dados da pesquisa do autor