



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
CURSO DE GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**IMPREGNAÇÃO DO AGENTE QUELANTE 3,3-BIS-N,N DI-(CARBOXIMETIL)
AMINOMETIL-O-CRESOL-SULFONAFTALEÍNA (ALARANJADO DE XILENOL)
NO BIOPOLÍMERO QUITOSANA. EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO DOS ÍONS
METÁLICOS COBRE (II) E CHUMBO (II) EM MEIO AQUOSO.**

**Acadêmico: Luciano Vitali
Orientador: Dr. Valfredo T. Fávere**

Florianópolis, junho de 2005.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por guiar meus passos nesta caminhada.

Agradeço aos meus pais José e Glória e meu irmão Maurício pelo apoio e confiança.

Agradeço a todos os professores do Departamento de Química pela dedicação e pelos ensinamentos, e em especial ao professor Valfredo pela orientação e amizade.

Agradeço a todos os colegas do laboratório Quitech pela amizade e ajuda prestada, em especial a Karin Justi pelo incentivo.

Agradeço a todos os colegas pela amizade ao longo do curso.

Agradeço a Universidade Federal de Santa Catarina e ao CNPq pela oportunidade.

SUMÁRIO

1- INTRODUÇÃO	7
1.1- REMOÇÃO DE METAIS EM SOLUÇÃO USANDO ADSORVENTES MODIFICADOS	7
1.2- EFEITOS TÓXICOS DO CHUMBO E COBRE.....	8
1.3- BIOPOLÍMERO QUITOSANA.....	9
1.4- AGENTE COMPLEXANTE ALARANJADO DE XILENOL	10
1.5- ADSORÇÃO.....	11
1.5.1- PROCESSO DE ADSORÇÃO	11
1.5.2- CINÉTICA DE ADSORÇÃO	12
2- OBJETIVOS	13
3- PARTE EXPERIMENTAL	14
3.1- REAGENTES E SOLUÇÕES.....	14
3.2- EQUIPAMENTOS.....	14
3.3- METODOLOGIA.....	15
3.3.1- IMPREGNAÇÃO DO AGENTE COMPLEXANTE ALARANJADO DE XILENOL NA QUITOSANA.....	15
3.3.2- RETICULAÇÃO DA QUITOSANA IMPREGNADA COM ALARANJADO DE XILENOL.....	16
3.3.3- EFEITO DO PH NO EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO PARA OS ÍONS CU (II) E PB (II)	16
3.3.4- CINÉTICA DE ADSORÇÃO DOS ÍONS CU (II) E PB (II)	16
3.3.5- ISOTERMA DE ADSORÇÃO DOS ÍONS CU (II) E PB (II).	17
4- RESULTADOS E DISCUSSÃO	18
4.1- CARACTERIZAÇÃO DA NOVA RESINA QUELANTE QTS-AX.....	18
4.1.1- ANÁLISE DE INFRAVERMELHO	18
4.1.2- ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA).....	19
4.1.3- ANÁLISE ELEMENTAR	21
4.2 - ESTUDOS DO EFEITO DO PH NA ADSORÇÃO DE COBRE (II) E CHUMBO (II) PELA QTS-AX	22
4.3- CINÉTICA DE ADSORÇÃO DE ÍONS COBRE (II) E CHUMBO (II) PELA QTS-AX.	23
4.4- ISOTERMA DE ADSORÇÃO DE COBRE (II) E CHUMBO (II) PELA QTS-AX.	26
5- CONCLUSÕES	29
6- REFERÊNCIAS.....	30
7- ANEXOS	32

Índice de Figuras

Figura 1: Representação da estrutura molecular do biopolímero quitosana.....	09
Figura 2: Representação da estrutura molecular do agente complexante alaranjado de xilenol.....	10
Figura 3: Espectros de infravermelho: (a) da quitosana, (b) do agente complexante alaranjado de xilenol e (c) da nova resina quelante.....	19
Figura 4: Termogramas: (a) da quitosana e (b) da nova resina quelante, sendo que I representa a curva de TGA e II sua derivada DrTGA.....	20
Figura 5: Espectro de EDX da quitosana impregnada com AX.....	21
Figura 6: Efeito do pH na adsorção de íons Cu (II) (a) e Pb (II) (b) pela QTS-AX.	22
Figura 7: Cinética de adsorção de Cu (II) (a) e Pb (II) (b) pela QTS-AX.....	23
Figura 8: Modelo cinético de pseudo segunda-ordem para adsorção de Cu (II) (a) e Pb (II) (b) pela QTS-AX.....	26
Figura 9: Isoterma de adsorção de Cu (II) (a) e Pb (II) (b) pela QTS-AX utilizando o modelo de Langmuir.....	27
Figura 10: Linearização da isoterma de adsorção de Cu (II) (a) e Pb (II) (b), utilizando o modelo de Langmuir.....	28

Índice de Tabelas

Tabela 1: Valores dos parâmetros operacionais utilizados no F AAS para determinação de Cu (II) e Pb (II).....	15
Tabela 2: Equações das retas e respectivos coeficientes de correlação para três modelos cinéticos testados na adsorção de Cu (II) pela QTS-AX.....	25
Tabela 3: Equações das retas e respectivos coeficientes de correlação para três modelos cinéticos testados na adsorção de Pb (II) pela QTS-AX.....	25
Tabela 4: Dados cinéticos de adsorção de íons Cu (II) pela QTS-AX.....	32
Tabela 5: Dados cinéticos de adsorção de íons Pb (II) pela QTS-AX.....	32

Resumo

A proposta deste trabalho foi impregnar o agente quelante 3,3-bis-N,N-di-(carboximetil) aminometil-o- cresol sulfonaftaleína (alaranjado de xilenol, AX) na quitosana. Os estudos de adsorção foram conduzidos inicialmente com o íon Cu (II). A variação da acidez e basicidade da solução revelou que o pH ótimo de adsorção foi de 4,0. A cinética de adsorção foi testada utilizando três modelos: pseudo primeira-ordem, pseudo segunda-ordem e difusão intrapartícula. Os dados experimentais da cinética se adequaram melhor ao modelo de pseudo segunda-ordem, apresentando uma constante de velocidade, k_2 , de $1,21 \times 10^{-3} \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$. A velocidade de adsorção foi dependente do íon cobre (II) na superfície do adsorvente e da quantidade de íons cobre (II) adsorvido no equilíbrio. A partir dos dados de equilíbrio de adsorção foi determinada a capacidade máxima de adsorção de íons cobre pela nova resina quelante, apresentando um valor de $81,0 \text{ mg g}^{-1}$. Os ensaios de adsorção de chumbo (II) pela nova resina quelante revelaram que o pH ótimo de adsorção foi de 7,0. Também neste estudo o modelo cinético de pseudo segunda-ordem foi o que melhor adequou os dados experimentais apresentando uma constante de velocidade de $18,80 \times 10^{-3} \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$. O valor da capacidade máxima de adsorção dos íons chumbo (II) pelo novo adsorvente foi de $7,11 \text{ mg g}^{-1}$ obtida a partir da isoterma de adsorção.

Palavras chave: Quitosana; Impregnação; Alaranjado de Xilenol; Cobre (II); Chumbo (II).

1- Introdução

1.1- Remoção de metais em solução usando adsorventes modificados

A poluição da água particularmente por metais é um sério problema ambiental uma vez que são tóxicos mesmo em baixas concentrações, além do que não são biodegradáveis podendo se acumular nos organismos vivos causando várias doenças e desordens [1]. A rápida industrialização tem aumentado a disponibilidade de metais para o ambiente. O tratamento de efluentes é hoje em dia uma das mais importantes metas para as indústrias e outras instituições, especialmente naquelas onde o efluente gerado contém uma complexa mistura de diferentes contaminantes como compostos orgânicos e metais [2]. Os métodos mais utilizados no tratamento de efluentes com elevado teor de metais são: precipitação química, filtração, osmose reversa, eletrodeposição e troca iônica, no entanto estes métodos não são efetivos na remoção de níveis traço de metais [1; 3].

Dentre todos esses métodos citados acima, a precipitação química é a mais comumente empregada. Entretanto, algumas limitações do processo podem ser apontadas tais como custo, operação laboriosa, falta de seletividade do processo de precipitação e baixa eficiência na remediação de soluções diluídas [4].

Adsorção ou extração em fase sólida é uma técnica que vem sendo muito utilizada, onde resinas convencionais servem como suporte para a imobilização química de diversos agentes quelantes. Entretanto, apesar da alta seletividade destes materiais, a sua aplicação na Química Analítica é limitada pela complexidade das sínteses na imobilização dos agentes quelantes e pelo alto custo para preparação destes materiais [5]. O desenvolvimento de resinas quelantes preparadas pela simples impregnação de reagentes orgânicos complexantes por processos de troca iônica, adsorção física ou pela superposição de ambos os fenômenos, tem se destacado na Química Analítica. O uso destas resinas modificadas com o objetivo de separar e pré-concentrar traços de íons metálicos apresenta inúmeras vantagens em relação à imobilização química: o agente quelante pode ser variado facilmente e, portanto, a mesma resina pode ser usada para diferentes propósitos. Um agente complexante seletivo pode ser impregnado, obtendo-se então seletividade para um íon metálico

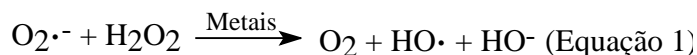
específico; o reagente orgânico pode ser facilmente trocado ou recuperado; maior flexibilidade das condições de trabalho; boa estabilidade do complexo; alta capacidade de adsorção para íons metálicos, devido o agente complexante não estar ligado covalentemente, o que permite ao ligante uma posição menos rígida na resina. A imobilização por ligação química restringe consideravelmente a geometria de coordenação, dificultando a complexação do metal [5].

1.2- Efeitos Tóxicos do Chumbo e Cobre

Os íons metálicos, embora sejam elementos necessários para a atividade adequada de uma grande variedade de enzimas e para a manutenção estrutural de proteínas, estão protegidos no interior das proteínas, pois desta forma, circundados e isolados, os metais não apresentam efeito tóxico as células. Ao contrário, livres ou fracamente ligados à superfície das proteínas, DNA, lipídeos ou outras biomoléculas os íons metálicos são tóxicos, mesmo quando encontrado em baixos níveis [6].

O chumbo entra no sistema aquático por meio das fontes naturais e antropogênicas e é capaz de causar mortalidade, ou em concentração subletal causar mudanças no crescimento, na reprodução e no comportamento. Dentre os sintomas de intoxicação por chumbo em peixes destacam-se: desordem neurológica, atrofia muscular, paralisia, perda de equilíbrio, dificuldade de nadar e degeneração da nadadeira caudal [7].

O cobre é um metal largamente distribuído na natureza, sendo um elemento essencial ao corpo humano requerido para o funcionamento de enzimas, tais como a superóxido dismutase, citocromo oxidase, oxidase, dentre outras. A toxicidade desse metal está relacionada com a capacidade que o elemento possui, tal qual o ferro, de catalisar a formação do radical hidroxil por meio da reação de Haber-Weiss (Equação 1) [8], o qual potencialmente pode provocar dano oxidativo celular [9]. Além do mais, grupamentos tióis são facilmente oxidados pelo ataque direto de metais de transição como o cobre, formando tioradicaís (Equação 2) [6].



Vários estudos têm mostrado que a toxicidade por certos tipos de íons metálicos pode desencadear um processo carcinogênico. Os mecanismos pelos quais os metais podem induzir transformações na célula não estão totalmente esclarecidos. Entretanto, a capacidade que os metais possuem de interferir no processo de formação de radicais livres pode estar relacionado com a indução da carcinogênese [10].

1.3- Biopolímero Quitosana

O biopolímero quitosana é obtido a partir da reação de desacetilação parcial da quitina em soluções alcalinas concentradas [11]. É um copolímero constituído de unidades de $\beta(1\rightarrow4)$ -2-amino-2-desoxi-D-glicopirranose e $\beta(1\rightarrow4)$ -2-acetamido-2-desoxi-D-glicopirranose, ilustrada na Figura 1.

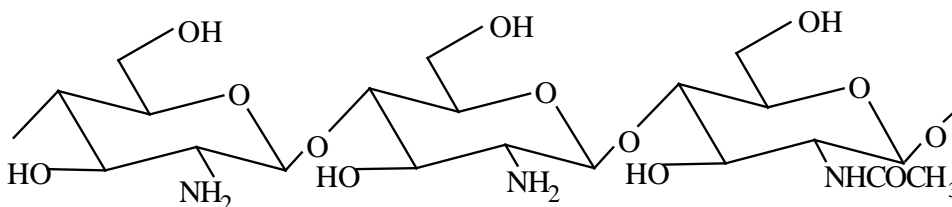


Figura 1: Representação da estrutura molecular do biopolímero quitosana.

A quitosana é insolúvel em água, porém solúvel em soluções ácidas diluídas tais como ácido acético, ácido fórmico, ácidos minerais, bem como em alguns solventes orgânicos, produzindo uma solução viscosa [5; 11].

A presença de grupos amino na cadeia polimérica permite que o polímero atue como polieletrólito catiônico e esses grupos amino quando protonados apresentam uma alta densidade de carga positiva propiciando a interação por ligação iônica com inúmeros agentes complexantes, por exemplo os corantes aniônicos, assim podendo melhorar suas características como adsorvente para íons metálicos [12].

1.4- Agente Complexante Alaranjado de Xilenol

Agentes complexantes aromáticos contendo vários grupos de coordenação são muito interessantes do ponto de vista analítico, pois formam complexos bastante estáveis com inúmeros metais. O alaranjado de xilenol (3,3-bis-N,N, di-(carboximetil) aminometil-o-cresol-sulfonaftaleína) é um excelente indicador complexométrico e reagente potenciométrico usado para determinação de muitos íons metálicos [13]. É um corante ácido aniônico devido ser um sal de ácido orgânico em que o ânion é o componente colorido e é fabricado como sal de sódio, pois os corantes ácidos livres são mais difíceis para isolar, são higroscópicos, dificultando o acondicionamento e armazenamento [14].

O agente complexante alaranjado de xilenol (AX) pode formar complexos estáveis com vários metais devido à existência de muitos grupos de coordenação, como os carboxilatos, e de várias propriedades ácidas e básicas dessa substância. O grande tamanho da molécula do AX, representada na Figura 2, propicia uma elevada interação com a matriz adsorvente, conseqüentemente facilitando sua impregnação na superfície do polímero [13].

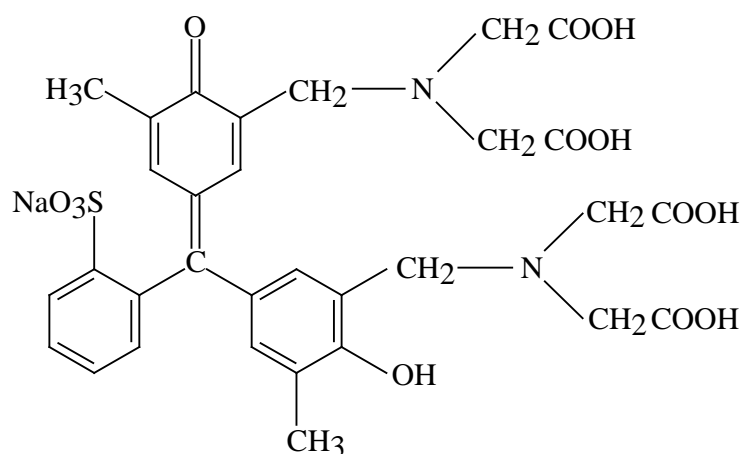


Figura 2: Representação da estrutura molecular do agente complexante alaranjado de xilenol.

1.5- Adsorção

A adsorção envolve o contato de uma fase líquida ou gasosa com uma fase rígida e permanente, que tem a propriedade de reter seletivamente uma ou mais espécies contidas na fase líquida. A retenção de solutos na fase líquida tem como objetivo a separação ou purificação. Os adsorventes são substâncias naturais ou sintéticas com estrutura microcristalina, cuja superfície interna dos poros é acessível a uma combinação seletiva entre sólido e soluto. Em geral, as forças atrativas são mais fracas e menos específicas do que as de uma ligação química [15].

1.5.1- Processo de Adsorção

O processo de adsorção é a distribuição do adsorvato entre duas fases (solução e adsorvente). Pode ser descrito pela cinética (mecanismo de adsorção e dessorção) e pelo estado de equilíbrio no processo [15].

Se uma substância é retida na superfície do adsorvente por meio de processo químico (ligação iônica ou covalente) é denominado de adsorção química e o processo reversível requer alta energia. Por outro lado, se a substância permanece na superfície, mas não reage (atrações de van der Waals) tem-se uma adsorção física e o processo é reversível com baixo valor de energia [15; 16]. Na adsorção química é esperada a formação de monocamada, enquanto na adsorção física é encontrada a formação de multicamada. Entretanto, num sistema adsortivo geralmente as propriedades de ambos aparecem. Muitos processos adsortivos de separação dependem da adsorção física [16].

A relação entre as concentrações da substância que é distribuída entre as duas fases, isto é, a razão entre a concentração do adsorvato na fase sólida e a concentração de equilíbrio na fase aquosa, numa temperatura constante, é denominada de isoterma de adsorção ou de equilíbrio [16; 17].

Uma isoterma linear passa pela origem e a quantidade adsorvida é proporcional a concentração do fluido. Isotermas côncavas são desfavoráveis, pois altas concentrações de adsorvato na fase líquida são necessárias para baixas concentrações de adsorvato no sólido [17]. Isotermas convexas são as mais

favoráveis, pois grandes quantidades adsorvidas podem ser obtidas com baixas concentrações de soluto.

O caso limite das isotermas favoráveis se configura como irreversível, na qual a quantidade adsorvida é independente da concentração. Na literatura existem relatos de vários modelos de isotermas convexas para ajustar os dados de adsorção em solução aquosa [17], no entanto a isoterma de Langmuir é uma das mais empregadas.

1.5.2- Cinética de Adsorção

Existem três estágios consecutivos associados com a adsorção de materiais em solução por adsorventes porosos. A primeira etapa é o transporte do adsorvato para a superfície externa do adsorvente; a segunda etapa é a difusão do adsorvato para dentro dos poros do adsorvente; e a terceira etapa é a adsorção do adsorvato na superfície interna do adsorvente. A velocidade de adsorção seria determinada em função de que a velocidade de adsorção mais lenta governa inteiramente o processo de adsorção. Em geral, a adsorção do adsorvato no interior da superfície de um adsorvente é relativamente rápida, comparada com outros dois processos; o transporte de adsorvato até a superfície do adsorvente é facilitada pela agitação da solução [19].

2- Objetivos

Modificar a superfície da quitosana por meio da impregnação com o agente quelante alaranjado de xilenol (AX) e caracterizar o novo material a partir de espectroscopia de infravermelho, análise elementar e análise termogravimétrica.

Estudar o efeito do pH na adsorção de Cu (II) e Pb (II) pela nova resina quelante e determinar o pH ótimo de adsorção de cada metal.

Estudar a cinética de adsorção dos íons Cu (II) e Pb (II), determinando o mecanismo cinético, a constante de velocidade de adsorção e o tempo necessário para o sistema alcançar o equilíbrio de adsorção.

Empregar pH ótimo e o tempo necessário para o sistema para alcançar o equilíbrio de adsorção dos íons metálicos Cu (II) e Pb (II), e determinar os parâmetros de adsorção: capacidade máxima de saturação da monocamada do adsorvente (q_m) e constante de adsorção (K_{ads}). Os estudos de equilíbrio serão interpretados segundo a isoterma de Langmuir.

3- Parte Experimental

3.1- Reagentes e soluções

A quitosana utilizada para a preparação da nova resina quelante foi obtida da Purifarma, apresentando grau de descetilação de 90,0%, teor de água de 8,0%, teor de cinzas máximo 1,0% e pH entre 7,0-9,0. O agente complexométrico alaranjado de xilenol utilizado na impregnação (forma de sal tetrassódico) foi adquirido do grupo VETEC Química Fina LTDA. Uma solução de cobre 909 mg L^{-1} foi preparada a partir do cloreto de Cobre (II) dihidratado (98%) de procedência do grupo VETEC Química Fina LTDA. Essa solução foi padronizada com um padrão de cobre certificado, da Merck. Uma solução de Chumbo (II) 638 mg L^{-1} foi preparada a partir do reagente Nitrato de Chumbo (II) (99%) adquirido do grupo VETEC Química Fina LTDA. Essa solução de chumbo foi padronizada utilizando chumbo metálico da marca RIEDEL-DE HAËN, preparado com ácido nítrico da Merck.

Para manter constante o pH 2,0 e 3,0 utilizou-se solução tampão de HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ / KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. A solução tampão, ácido acético $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ajustado com acetato de sódio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, foi utilizada para manter constante o pH 4,0-6,0. Solução tampão tris (hidroximetil) aminometano $(\text{HOCH}_2)_3\text{CNH}_2$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ foi utilizada e os pH 7,0 e 8,0 foram ajustados com solução de HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Os pH 9,0 e 10,0 foram fixados com solução tampão de NH_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ / NH_4Cl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

3.2- Equipamentos

Um espectrômetro de absorção atômica, (F AAS) Spectra AA 50 Varian, equipado com atomizador em chama e lâmpadas de cátodo oco, foi usado para a determinação de cobre e chumbo.

Os valores de alguns parâmetros operacionais utilizados no espectrômetro de absorção atômica para a determinação de íons Cu (II) e Pb (II) estão reunidos na Tabela 1.

Tabela 1: Valores dos parâmetros operacionais utilizados no F AAS para determinação de Cu (II) e Pb (II).

Metal	Corrente da lâmpada (mA)	Combustível	Suporte	Estequiometria da chama	Largura da fenda (nm)
Cu (II)	4	acetileno	ar	oxidante	0,5
Pb (II)	5	acetileno	ar	oxidante	0,5

Os experimentos de adsorção foram realizados em banho termostatizado a 25 °C, com agitação de 200 rpm em equipamento Lab-Line Shaker Bath.

Os espectros de infravermelho para caracterização da quitosana impregnada com AX foram obtidos usando um espectrofotômetro com Sistema de Transformada de Fourier, FT-IR-Perkin Elmer modelo 16 PC, na região de 400-4000 cm^{-1} , preparando as amostras em pastilhas de KBr. Este equipamento está disponível na Central de Análises do Departamento de Química.

Amostras da resina quelante foram enviadas para o laboratório de Físico-Química do Departamento de Química sendo feitas análises de TGA em um equipamento modelo TG-50 da Shimadzu. A taxa de aquecimento utilizada foi de 10°C por minuto, partindo de aproximadamente 25°C até a temperatura final de 600°C.

A análise elementar de microsonda de energia dispersiva de raios x foi feita no laboratório da Engenharia de Materiais em aparelho EDX da marca Philips modelo XL 30, colocando as amostras da resina em estabes e recobrando-as com ouro.

3.3- Metodologia

3.3.1- Impregnação do agente complexante Alaranjado de Xilenol na Quitosana.

Foram pesados 5g de quitosana (sólido amarelo pálido) e colocados em contato com solução de Alaranjado de Xilenol 1000 mgL^{-1} utilizando água destilada como solvente. Deixou-se a solução sob agitação por aproximadamente 24 horas. Depois deste período a solução foi filtrada e o sólido de coloração vermelho intenso, cor

característica do corante, foi lavado com excesso de água destilada. Posteriormente, colocou-se a resina em um dessecador sob vácuo.

3.3.2- Reticulação da quitosana impregnada com alaranjado de xilenol

A reticulação da resina foi feita com solução de glutaraldeído 2,5% em água, mantido sob agitação pelo tempo de 24 horas em capela. Depois a solução foi filtrada e lavada com excesso de água destilada. Posteriormente, colocou-se a resina em um dessecador sob vácuo.

3.3.3- Efeito do pH no Equilíbrio de Adsorção para os Íons Cu (II) e Pb (II)

O efeito do pH na adsorção de íons Cu (II) pela resina quelante foi realizado utilizando-se aproximadamente 100,0 mg do adsorvente, 5,0 mL de uma solução padrão de cobre de concentração 909 mgL^{-1} e diluindo-se com solução tampão, no pH desejado, para um volume final de 50,0 mL. A solução com o material adsorvente foi colocada para agitar em temperatura de 25°C e a gitação de 200 rpm durante 24 horas. Após esse período de agitação deixou-se decantar o sólido adsorvente, coletou-se uma alíquota do sobrenadante e efetuando-se a diluição necessária determinou-se a concentração do metal por espectrometria de absorção atômica em chama em 324,8 nm por meio da construção de uma curva de calibração. A adsorção foi feita nos pH 3 à 10, utilizando diferentes soluções tampão.

O efeito do pH na adsorção de Pb (II) foi realizado de maneira semelhante ao do íon Cu (II), porém com diferença na massa de material adsorvente utilizada, aproximadamente 10,0 mg, e os valores de pH de adsorção testados foram de 2 à 7. A determinação das concentrações de Pb (II) foram feitas por F AAS no comprimento de onda 283,3 nm.

3.3.4- Cinética de Adsorção dos Íons Cu (II) e Pb (II)

A cinética de adsorção do íon metálico Cu (II) foi realizada no pH 4,0 com tampão ácido acético ($0,1 \text{ molL}^{-1}$) / acetato de sódio ($0,1 \text{ molL}^{-1}$). Foram utilizados 507 mg de resina adsorvente e uma solução de Cu (II) de 200,0 mL com concentração inicial de 91 mgL^{-1} . A solução com o material adsorvente foi colocada para agitar em

temperatura de 25°C à 200 rpm. Foram coletadas alíquotas da solução no intervalo de tempo de adsorção 10 à 1440 minutos e fazendo-se as diluições necessárias determinou-se suas respectivas concentrações por espectrometria de absorção atômica.

A cinética de adsorção do íon Pb (II) foi realizada em pH 7,0 utilizando o tampão tris (hidroximetil) amino-metano ($0,1 \text{ molL}^{-1}$) / ácido clorídrico ($0,1 \text{ molL}^{-1}$); 500 mg de resina quelante e 200,0 mL de uma solução de Pb (II) com concentração inicial de 64 mgL^{-1} . As condições de temperatura, agitação e a maneira de determinar as concentrações de íon Pb (II) nas alíquotas foram as mesmas da cinética de adsorção do íon Cu (II). As retiradas de alíquota da solução na cinética de adsorção do íon Pb (II) foram feitas no intervalo de tempo de 5 à 180 minutos.

3.3.5- Isoterma de Adsorção dos Íons Cu (II) e Pb (II).

A isoterma de adsorção do íon metálico Cu (II) foi realizada utilizando-se quantidades de 100 mg de material adsorvente e 50 mL de soluções de Cu (II) variando-se a concentração inicial de 20,0 à $700,0 \text{ mgL}^{-1}$ no pH ótimo de adsorção (4,0). As soluções permaneceram sob agitação durante 24 horas.

Para a construção da isoterma de adsorção do íon Pb (II) foram medidas quantidades de aproximadamente 100,0 mg de resina quelante, 10,0 mL de tampão em pH 7,0 e soluções de Pb (II) com concentração inicial variando de 2,0 a $50,0 \text{ mgL}^{-1}$. As soluções ficaram sob agitação por três horas.

As condições de temperatura, velocidade de agitação e método de determinação das concentrações de equilíbrio das soluções para ambos íons metálicos Cu (II) e Pb (II), foram as mesmas descritas no item 3.3.4.

4- Resultados e Discussão

4.1- Caracterização da nova resina quelante QTS-AX.

A caracterização do novo material adsorvente foi realizada por meio de análises de infravermelho (IV), análise termogravimétrica (TGA) e análise elementar de microsonda de energia dispersiva de raios X (EDX).

4.1.1- Análise de infravermelho

No espectro de IV da quitosana, Figura 3 (a), observam-se bandas de grupos característicos desse polímero como a banda em 1654 cm^{-1} que pode ser atribuída à absorção da carbonila do grupo -NH-C=O , a banda 1600 cm^{-1} referente à deformação do grupo NH_2 , a banda 1081 cm^{-1} do estiramento C-O de álcool primário, a banda 3385 cm^{-1} que é atribuída ao estiramento O-H e em 2880 cm^{-1} aparece o estiramento da ligação C-H.

O espectro do agente complexante alaranjado de xilenol, Figura 3 (b), apresenta duas bandas características do íon carboxilato presentes nesse composto. Uma banda intensa em 1630 cm^{-1} proveniente da deformação axial assimétrica e outra mais fraca em 1401 cm^{-1} devido a deformação axial simétrica. Outra banda específica do corante é em 3426 cm^{-1} que pode ser atribuída ao OH fenólico presente na molécula.

As bandas obtidas no IV da quitosana e do novo material adsorvente foram muito próximas, porém apresentaram diferenças que possibilitam a caracterização do adsorvente. Comparando-se o espectro de infravermelho da quitosana e do novo material adsorvente, Figura 3 (c), pode-se perceber que ocorreu o surgimento de uma banda em 1533 cm^{-1} que pode ser atribuída ao grupo NH_3^+ , grupo este presente na quitosana responsável por promover a interação do polímero com os grupos sulfonatos do corante. O espectro de IV do novo material adsorvente apresenta uma diferença na banda de 1654 cm^{-1} da carbonila da amida da quitosana que desapareceu e surgiu uma banda em 1639 cm^{-1} que pode ser atribuída ao grande número de grupos carboxilato do corante impregnado na quitosana. Outro fato que evidencia o sucesso da impregnação é o surgimento da banda em 617 cm^{-1}

devido à presença do grupo sulfonato ou dos anéis aromáticos do corante no espectro de IV da nova resina quelante, banda esta que não aparece no espectro de IV da quitosana.

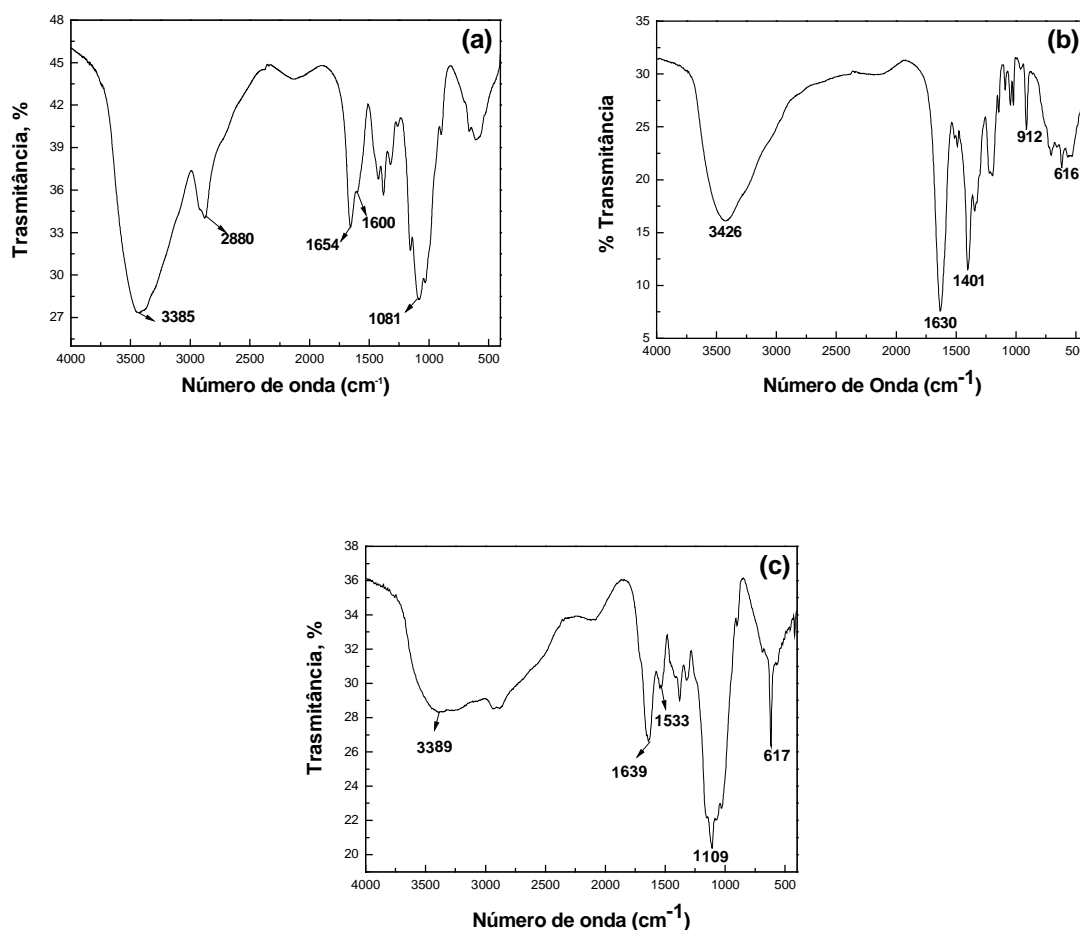


Figura 3: Espectros de infravermelho: (a) da quitosana, (b) do agente complexante alaranjado de xilenol e (c) da nova resina quelante.

4.1.2- Análise termogravimétrica (TGA)

Uma das aplicações mais importantes da técnica de TGA é no estudo de polímeros. A análise de TGA permite acompanhar a perda de massa de uma amostra que ocorre em função da temperatura ou durante certo período de tempo sob temperatura constante. Os gráficos de TGA têm na abscissa temperatura em graus

Celsius, na ordenada a porcentagem de perda de massa juntamente com a derivada da curva de TGA. A derivada da curva de TGA permite determinar a temperatura referente a velocidade de degradação máxima. A Figura 4 representa as curvas de TGA da quitosana (a) e da nova resina quelante (b). Com a análise das curvas de TGA pode-se perceber que existe um pico de perda de água em 61,7°C (quitosana) e 73,4°C (resina quelante). A curva de TGA para a quitosana demonstra uma degradação térmica em 327°C, com perda de 65,2% de massa do polímero. Durante a degradação do novo material adsorvente, ocorreu perda de massa em dois estágios, a 252°C e 307°C, com perdas de 11,1% e 40,4%, respectivamente, sendo que o primeiro estágio de degradação refere-se ao agente complexante alaranjado de xilenol e o segundo corresponde a quitosana. O decréscimo da estabilidade térmica da resina quelante em relação ao polímero pode ser atribuída a interação iônica entre os grupos NH_3^+ da quitosana e os grupos SO_3^- do agente complexante. Pelas análises de TGA, bem como os valores de temperatura dos picos de perda de massa da quitosana e do novo adsorvente, foi possível verificar uma diferença estrutural entre esses compostos, confirmando que o novo material adsorvente foi obtido.

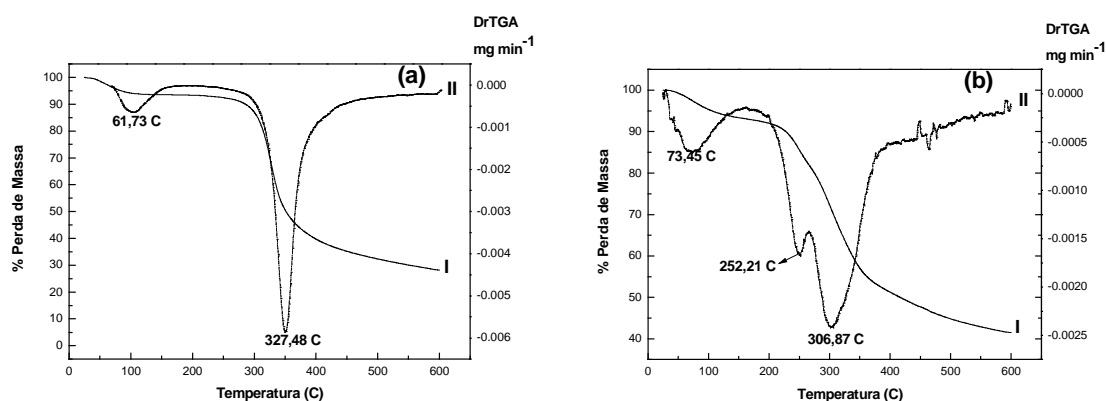


Figura 4: Termogramas: (a) da quitosana e (b) da nova resina quelante, sendo que I representa a curva de TGA e II sua derivada (DrTGA).

4.1.3- Análise Elementar

A caracterização do novo material adsorvente foi realizada também empregando a técnica de análise elementar de microsonda de energia dispersiva de raios X (EDX). Essa técnica fornece informações qualitativas e semi-quantitativas sobre a superfície do sólido que está sendo analisado, consistindo, portanto, em um importante instrumento de caracterização complementar. A Figura 5 ilustra o espectro de EDX da quitosana impregnada com AX. A análise semi-quantitativa revelou 2,93% de porcentagem atômica de enxofre no novo material. Como a quitosana não apresenta em sua composição química nenhum átomo de enxofre, porém o agente complexante alaranjado de xilenol tem um átomo desse elemento em sua estrutura molecular, pode-se dizer que o enxofre é proveniente do alaranjado de xilenol, com isso confirmando que o processo de impregnação ocorreu com sucesso formando a nova resina quelante QTS-AX.

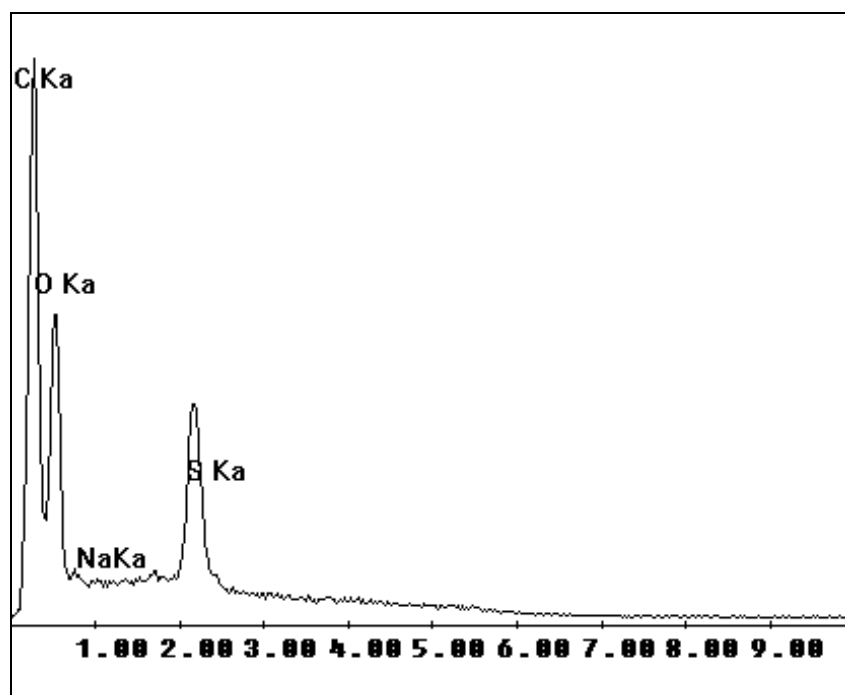


Figura 5: Espectro de EDX da quitosana impregnada com AX.

4.2 - Estudos do Efeito do pH na Adsorção de Cobre (II) e Chumbo (II) pela QTS-AX

O efeito do pH na adsorção de íons cobre (II) e chumbo (II) pela nova resina quelante, está representado na Figura 6 (a) e (b), respectivamente.

A adsorção de cobre (II) cresce com o aumento do pH da solução até o valor máximo de 4,0 e diminui com o aumento do pH da solução. Em valores de pH muito alcalinos, o íon metálico cobre (II) precipita na forma de hidróxido e medidas nestes pH mascaram qualquer resultado. Em pH ácido a diminuição da adsorção pode ser atribuída à protonação dos grupos carboxilatos do agente complexante impregnado na quitosana. Portanto, existe uma competição entre os prótons e os íons cobre (II) pelos sítios de adsorção em pH mais ácidos.

A adsorção de chumbo (II) pela quitosana modificada se mantém praticamente constante com o aumento do pH da solução até o pH 5,0 e a partir deste ponto aumenta com o aumento da basicidade até um máximo de adsorção em pH 7,0. A partir do pH 7,0 ocorre a precipitação do íon metálico chumbo (II), impedindo que sejam feitas quaisquer medidas de adsorção nestes pH.

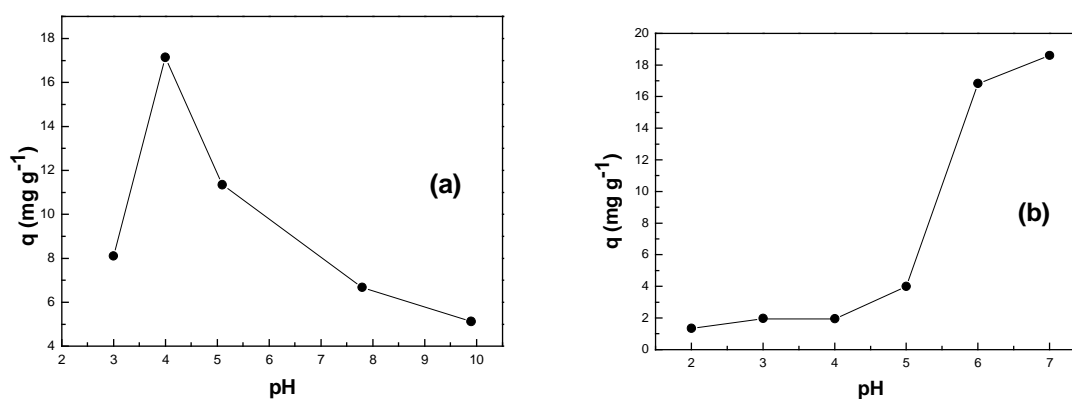


Figura 6: Efeito do pH na adsorção de íons Cu (II) (a) e Pb (II) (b) pela QTS-AX.

4.3- Cinética de Adsorção de Íons Cobre (II) e Chumbo (II) pela QTS-AX.

A Figura 7 representa a cinética de adsorção de cobre (II) (a) e chumbo (II) (b) pela quitosana impregnada com AX, na qual C_t corresponde a concentração do íon metálico no tempo t e C_0 a concentração inicial.

A curva cinética de adsorção de cobre (II) mostrou que a adsorção é lenta nas primeiras horas e atinge o equilíbrio de adsorção em aproximadamente 24 horas.

A curva cinética de adsorção de chumbo (II) pela QTS-AX revelou que a adsorção ocorreu rapidamente atingindo o equilíbrio depois de aproximadamente 40 minutos e permaneceu constante por 180 minutos.

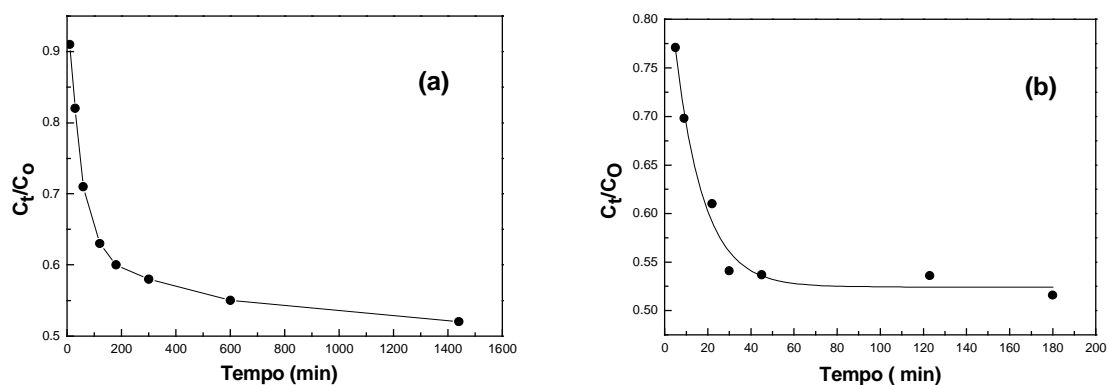


Figura 7: Cinética de adsorção de Cu (II) (a) e Pb (II) (b) pela QTS-AX.

Para avaliar o mecanismo cinético que controla o processo de adsorção dos íons metálicos cobre (II) e chumbo (II) pela QTS-AX, os modelos de pseudo primeira-ordem, pseudo segunda-ordem e difusão intrapartícula foram testados, sendo que a validade dos modelos pode ser verificada pela linearidade do gráfico de $\log(q_e - q_t)$ vs. t , (t / q_t) vs. T e q_t vs. $t^{1/2}$, respectivamente. Uma boa correlação dos dados cinéticos determinados justifica o mecanismo de adsorção do íon metálico na fase sólida.

A equação de pseudo primeira-ordem está representada pela Equação 3 :

$$\log (q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} \cdot t \quad (3)$$

onde k_1 (min^{-1}) é a constante de velocidade da adsorção de pseudo-primeira ordem; q_t é a quantidade adsorvida no tempo t (min), e q_e denota a quantidade adsorvida no equilíbrio, ambas em mg g^{-1} . O gráfico de $\log (q_e - q_t)$ em função de t , fornece o valores de k_1 e q_e .

A equação de pseudo segunda-ordem baseada na capacidade de adsorção no equilíbrio, pode ser expressa pela Equação 4:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} \cdot t \quad (4)$$

onde k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) é a constante de velocidade de adsorção de pseudo segunda-ordem. A partir do intercepto e da inclinação da reta do gráfico (t/q_t) em função de t , k_2 e q_e podem ser obtidos.

O modelo cinético de difusão intrapartícula proposto por Weber e Morris [20], consiste em um modelo simples no qual a velocidade de difusão intrapartícula pode ser obtida pela linearização da curva representada pela Equação 5:

$$q_t = k \cdot t^{1/2} \quad (5)$$

Com base nas equações das retas e respectivos coeficientes de correlação obtidos na adsorção de cobre (II) pela QTS-AX, representados na Tabela 1, a equação de pseudo segunda-ordem ($R^2 = 0,999$) foi a que promoveu melhor ajuste dos dados experimentais dentre os três modelos cinéticos testados evidenciando uma quimiossorção como etapa determinante do mecanismo de adsorção e não uma transferência de massa em solução.

Observando-se as equações das retas e seus respectivos coeficientes de correlação para os três modelos cinéticos testados, mostrados na Tabela 2, a que apresentou o

melhor coeficiente de correlação (0,997), correspondente à equação cinética de pseudo segunda-ordem, foi a que melhor adequou os dados obtidos de adsorção de Pb (II) pela QTS-AX.

Tabela 2: Equações das retas e respectivos coeficientes de correlação para três modelos cinéticos testados na adsorção de Cu (II) pela QTS-AX.

Modelo cinético	Equação da reta ($Y = A + BX$)	Coeficiente de correlação (R^2)
Pseudo primeira-ordem	$Y = 0,964 - 0,002 X$	0,932
Pseudo segunda-ordem	$Y = 2,655 + 0,057 X$	0,999
Difusão intrapartícula	$Y = 6,622 + 0,353 X$	0,821

Tabela 3: Equações das retas e respectivos coeficientes de correlação para três modelos cinéticos testados na adsorção de Pb (II) pela QTS-AX.

Modelo cinético	Equação da reta ($Y = A + BX$)	Coeficiente de correlação (R^2)
Pseudo primeira-ordem	$Y = 0,707 - 0,014 X$	0,889
Pseudo segunda-ordem	$Y = 0,359 + 0,082 X$	0,997
Difusão intrapartícula	$Y = 7,786 + 0,389 X$	0,696

A Figura 8 representa a linearização da Equação 4 na cinética de adsorção do íon cobre (II) (a) e chumbo (II) (b) pela novo adsorvente utilizando o modelo de pseudo segunda-ordem.

O tratamento dos dados cinéticos de adsorção de cobre (II) obtidos utilizando a respectiva equação cinética forneceu uma constante de velocidade (k_2) de $1,21 \times 10^{-3} \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$. A quantidade adsorvida no equilíbrio (q_e) calculada a partir da equação de pseudo segunda-ordem foi $17,6 \text{ mg g}^{-1}$, a qual pode ser comparada com o valor determinado experimentalmente, Tabela 3 em anexo, que foi de $17,1 \text{ mg g}^{-1}$. A proximidade dos valores confirma que os dados experimentais se adequaram com precisão à equação cinética de pseudo segunda-ordem.

A constante de velocidade de adsorção (k_2) de íons Pb (II) pela QTS-AX foi determinada obtendo-se um valor de $18,8 \times 10^{-3} \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$. O valor da constante

de velocidade de adsorção do íon Pb (II) pela resina quelante foi 15,5 vezes maior do que a do íon Cu (II), assim chegando ao equilíbrio de adsorção mais rapidamente. O valor calculado da quantidade adsorvida no equilíbrio (q_e) foi de $12,18 \text{ mg g}^{-1}$, o qual está muito próximo do valor determinado experimentalmente, $12,33 \text{ mg g}^{-1}$ (Tabela 4 em anexo).

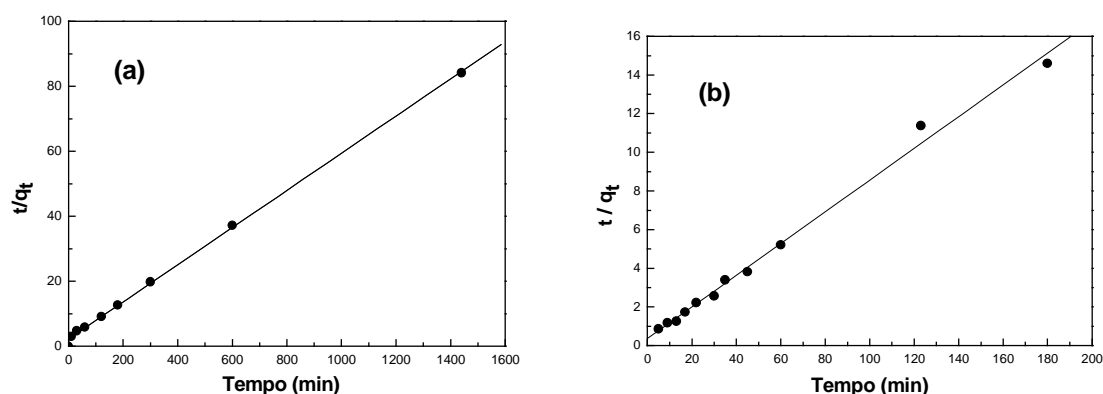


Figura 8: Modelo cinético de pseudo segunda-ordem para adsorção de Cu (II) (a) e Pb (II) (b) pela QTS-AX.

4.4- Isoterma de Adsorção de Cobre (II) e Chumbo (II) pela QTS-AX.

Os estudos de equilíbrio foram conduzidos no pH ótimo de adsorção e tempo de contato necessário para alcançar o equilíbrio de adsorção dos íons metálicos cobre (II) e chumbo (II).

Para interpretação dos dados de adsorção de ambos íons metálicos, foi utilizado o modelo de isoterma de Langmuir. A isoterma de Langmuir considera a superfície do adsorvente como homogênea com sítios idênticos de energia. A equação de Langmuir [18] é representada pela Equação 6:

$$q = \frac{q_m K_{ads} C_{eq.}}{1 + K_{ads} C_{eq.}} \quad (6)$$

onde, q é a quantidade adsorvida (mg g^{-1}), q_m é a quantidade máxima de adsorção (mg g^{-1}), K_{ads} é a constante de equilíbrio de adsorção e C_{eq} é a concentração de equilíbrio (mg L^{-1}).

Na a adsorção de cobre (II) pela QTS-AX, representado na Figura 9 (a), empregando o pH 4,0, verifica-se a relação entre a quantidade de íon metálico adsorvido na superfície do adsorvente e a concentração deste remanescente na fase aquosa no equilíbrio. Esta relação mostrou que a capacidade de adsorção aumenta com a concentração de equilíbrio do íon metálico na solução, alcançando progressivamente a saturação do adsorvente.

Os experimentos para a construção da isoterma de adsorção de Pb (II) pela QTS-AX foram feitos no pH 7,0. A Figura 9 (b) mostra a quantidade de Pb (II) adsorvida na superfície do adsorvente e sua concentração em equilíbrio na fase aquosa. A isoterma demonstrou que a capacidade de adsorção cresce com o acréscimo da concentração de equilíbrio do metal na fase aquosa até a saturação em concentrações iguais ou maiores a 20 mg L^{-1} .

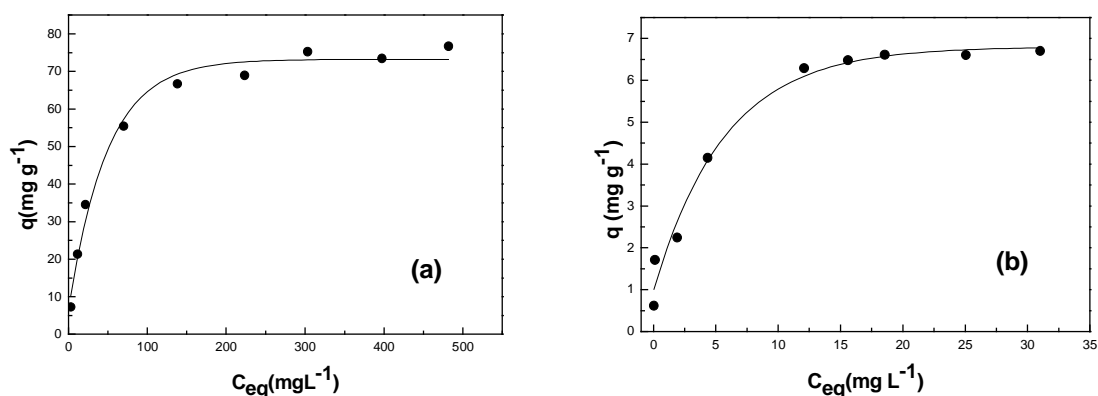


Figura 9: Isotherma de adsorção de Cu (II) (a) e Pb (II) (b) pela QTS-AX utilizando o modelo de Langmuir.

Os parâmetros de adsorção podem ser determinados transformando a equação de Langmuir para a forma linear. A Equação 7 representa a melhor regressão linear da isoterma:

$$\frac{C_{eq}}{q} = \frac{1}{K_{ads} q_m} + \frac{C_{eq}}{q_m} \quad (7)$$

O gráfico de C_{eq}/q em função de C_{eq} permite calcular o valor de q_m e K_{ads} . A partir dos parâmetros de adsorção pode-se avaliar a capacidade máxima de adsorção do adsorvato pelo adsorvente e a constante de Langmuir [18].

A Figura 10 representa a linearização da isoterma de adsorção do cobre (II) (a) e chumbo (II) (b) segundo o modelo de Langmuir, o qual foi a que forneceu um ótimo ajuste dos dados experimentais.

Para os íons cobre (II) a equação da reta obtida, $Y = 0,391 + 0,012 X$, teve um coeficiente de correlação de 0,999. O valor determinado da capacidade máxima de saturação da monocamada do adsorvente foi 81,0 mg de cobre (II) por grama de adsorvente e a constante de Langmuir foi de $3,15 \times 10^{-2} \text{ L mg}^{-1}$.

A linearização da equação de Langmuir para a adsorção de Pb (II) pela QTS-AX forneceu a equação da reta $Y = 0,214 + 0,141 X$, a qual possui um coeficiente de correlação (R^2) de 0,991. A partir da linearização da equação de Langmuir, foi possível calcular a capacidade máxima de adsorção e a constante de Langmuir obtendo-se valores de $7,11 \text{ mg g}^{-1}$ e $65,8 \times 10^{-2} \text{ L mg}^{-1}$, respectivamente.

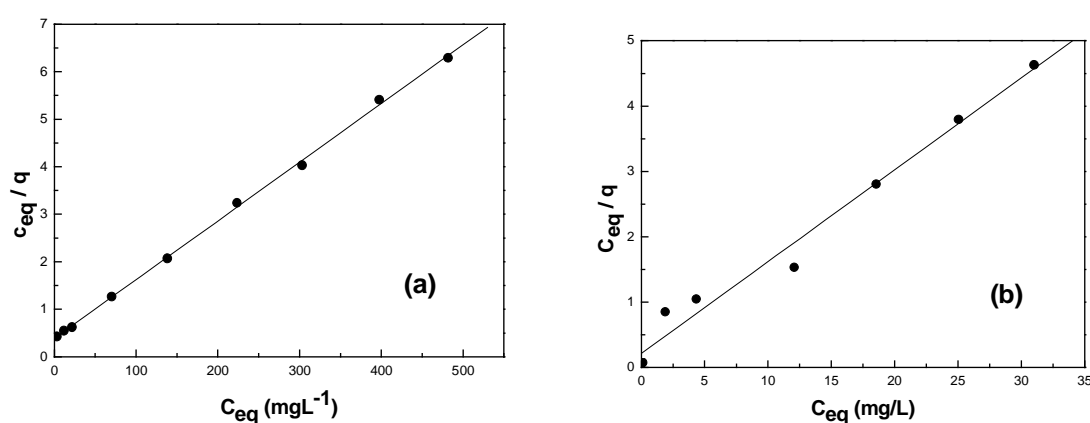


Figura 10: Linearização da isoterma de adsorção de Cu (II) (a) e Pb (II) (b), utilizando o modelo de Langmuir.

5- Conclusões

Os estudos de caracterização demonstraram que o agente complexante alaranjado de xilenol foi impregnado na superfície da quitosana formando um novo material adsorvente. Os resultados demonstraram que o processo de adsorção dos íons metálicos é dependente do pH da solução; sendo que o mecanismo mais provável para a adsorção de Cu (II) e Pb (II) é a complexação em fase sólida. Os pH ótimos de adsorção de Cu (II) e Pb (II) foram 4,0 e 7,0, respectivamente. Para os sistemas estudados, a cinética de adsorção segue o mecanismo de pseudo segunda-ordem, o qual foi o modelo que promoveu a melhor correlação dos dados experimentais para os íons metálicos empregados. A adsorção de Pb (II) ocorreu mais rapidamente que a adsorção de Cu (II) alcançando o equilíbrio em aproximadamente 40 minutos com uma constante de velocidade 15,5 vezes maior. Nos estudos de equilíbrio de adsorção a equação de Langmuir foi usada para ajustar os dados experimentais obtidos fornecendo capacidades máximas de adsorção de Cu (II) e Pb (II) pela QTS-AX de 81,0 e 7,11 mg g⁻¹, respectivamente. Os resultados obtidos mostraram que o novo material adsorvente poderia ser testado em processos de separação, pré-concentração e extração de Cu (II) e Pb (II) de soluções aquosas.

6- Referências

- [1] BABEL S, KURNIAWAN TA. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. *J Hazard Mater* 2003; B 97: 219-243.
- [2] TARLEY CR, ARRUDA MAZ. Biosorption of heavy metals using rice milling by-products. Characterisation and application for removal of metals from aqueous effluents. *Chemosphere* 2004; v 54: 987-995.
- [3] JUSTI CK, LARANJEIRA MC, NEVES A, MANGRICH AS, FAVERE VT. Chitosan functionalized with 2[-bis-(pyridylmethyl) aminomethyl] 4-methyl-6-foryl-phenol: equilibrium and kinetics of copper (II) adsorption. *Polymer* 2004; 45: 6285-6290.
- [4] JUANG RS, SHAO HJ. A simplified equilibrium model for sorption of heavy metal ions from aqueous solutions on chitosan. *Water Research* 2002; v 36: 2999-3008.
- [5] KAWAMURA Y, MITSUHASHI M, TANIBE H, YOSHIDA H. Adsorption of metal ions on polyaminated highly porous chitosan chelating resin. *Ind Eng Chem Res* 1993; 32: 386-391.
- [6] GALARIS D, EVANGELOU A. The role of oxidative stress in mechanisms of metal - induced carcinogenesis. *Critical Reviews in Oncology Hematology* 2002; v 42: 93-103.
- [7] BURDEN VM, SANDHEINRICH MB, CALDEWELL CA. Effects of lead on the growth and aminolevulinic acid dehydratase activity of juvenile rainbow trout. *Environmental Pollution* 1998; v 101: 285-289.
- [8] HALLIWELL B, GUTTERIDGE JMC. *Free Radicals in Biology and Medicine*. 2 ed. Oxford: Oxford University Press 1989; 543.
- [9] BURY N, GROSELL M. Iron acquisition by teleost fish. *Comparative Biochemistry and Physiology* 2003; v 135: 97-105.
- [10] STOHS SJ, BAGCHI D. Oxidative mechanisms in the toxicity of metals ions. *Free Radical Biology and Medicine* 1995; v 18: 321-336.
- [11] FAVERE VT. Adsorção dos Íons Cu(II), Cd(II), Ni(II), Pb(II) e Zn(II) pelo biopolímero quitina, quitosana e pelas quitosanas modificadas. Florianópolis. Tese (Doutorado em Química). Universidade Federal de Santa Catarina. 1994.
- [12] KIMURA IY. Remoção de corantes reativos contendo grupos vinilsulfona e triazina por adsorção e coagulação/floculação com quitosana. Florianópolis. Tese (Doutorado em Química). Universidade Federal de Santa Catarina. 2001.

-
- [13] BRAJTER K, OLBRYCH-SLESZYNSKA E. Application of Xylenol Orange to the separation of metal ions on Amberllyst A-26 macroreticular anion-exchange resin. *Talanta* 1983; 30: 355-358.
- [14] LONGHINOTTI E, FAVERE VT. Adsorção dos corantes azul de metileno, alaranjado G, alaranjado IV e alaranjado de xilenol pelo biopolímero quitina. Florianópolis. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal de Santa Catarina. 1996.
- [15] ZOLLINGER H. Color chemistry: syntheses, properties and applications of organic dyes and pigments. 2 ed. Rev Weinheim. New York: VCH Publishers Inc 1991.
- [16] MCKAY G. Use of adsorbents for the removal of pollutants form. wastewaters. Florida. CRC Press inc 1996; 22.
- [17] BARROS MAD, ARROYO PA, FILHO LC, SOUSA-AGUIAR EF, SIVA EA. Remoção de Metais Pesados Por Adsorção/Troca Iônica. V Seminário Iberoamericano de Catálise para a Proteção Ambiental. UEM – Maringá: 8 a 11 maio. 2000.
- [18] KIM CY, CHO HT. Effect of deacetylation on sorption of dyes and chromium on chitin. *J appl. Polym. Sci* 1997; v 63: 725-736.
- [19] YANG TC, ZALL RR. Absorption of metals by natural polymers generated from seafood processing wastes. *Ind. Eng. Chem. Res. Div.* 1984; v 23: 168-172.
- [20] WEBER WJ, MORRIS JC, SAN J. *Eng. Div. Proc. ASCE.* 1963; v 89: 31. Apud YANG TC, ZALL RR. Absorption of metals by natural polymers generated from seafood processing wastes. *Ind. Eng. Chem. Res. Div.* 1984; v 23: 168-172.

7- Anexos

Tabela 4: Dados cinéticos de adsorção de íons Cu (II) pela QTS-AX.

q (mg g ⁻¹)	t (min)	t / q _t (min g mg ⁻¹)	log (q _e – q _t)	t ^{1/2} (min ^{1/2})
3,31	10	3,02	1,14	3,16
6,27	30	4,78	1,03	5,48
10,21	60	5,88	0,84	7,75
13,17	120	9,11	0,60	10,95
14,15	180	12,72	0,47	13,42
15,14	300	19,81	0,29	17,32
16,12	600	37,22	-	24,49
17,11	1440	84,16	-	37,95

Tabela 5: Dados cinéticos de adsorção de íons Pb (II) pela QTS-AX.

q (mg g ⁻¹)	t (min)	t / q _t (min g mg ⁻¹)	log (q _e – q _t)	t ^{1/2} (min ^{1/2})
5,832	5	0,857	0,813	2,236
7,700	9	1,169	0,665	3,000
10,368	13	1,254	0,292	3,606
9,838	17	1,728	0,396	4,123
9,928	22	2,216	0,380	4,690
11,706	30	2,563	-0,208	5,477
10,288	35	3,402	0,309	5,916
11,796	45	3,815	-0,276	6,708
11,526	60	5,206	-0,097	7,746
10,817	123	11,371	0,179	11,090
12,326	180	14,603	-	13,416