

CARMEN APARECIDA FORMIGARI

ESTUDO DO PROCESSO DE ADSORÇÃO DOS ÍONS COBRE (II), NÍQUEL (II),
CÁDMIO (II), CHUMBO (II) E DOS CORANTES AZUL DE METILENO E
VERMELHO CONGO SOBRE O XANTATO DE CELULOSE.

Dissertação de Mestrado submetida à Universidade
Federal de Santa Catarina para a obtenção do Título
de “Mestre em Química”.

Área de Concentração: Físico Química.

Orientador: Dr. Nito Angelo Debacher (UFSC)

Co-orientador: Dr. Paulo César de Jesus (FURB)

Florianópolis, 2003.

Curso de Pós-Graduação em Química – UFSC

Departamento de Química – FURB e UFSC

ESTUDO DO PROCESSO DE ADSORÇÃO DOS ÍONS COBRE (II), NÍQUEL (II), CÁDMIO (II), CHUMBO (II) E DOS CORANTES AZUL DE METILENO E VERMELHO CONGO SOBRE O XANTATO DE CELULOSE.

CARMEN APARECIDA FORMIGARI

ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA E APROVADA
EM SUA FORMA FINAL PELO ORIENTADOR, CO-
ORIENTADOR E MEMBROS DA BANCA
EXAMINADORA

PROF. Dr. NITO ANGELO DEBACHER – ORIENTADOR (UFSC)

PROF. Dr. PAULO CESAR DE JESUS – Co-ORIENTADOR (FURB)

BANCA EXAMINADORA:

PROF. Dr. VALFREDO TADEU DE FÁVERE (UFSC)

PROF. Dr. CLODOALDO MACHADO (FURB)

PROF. Dr. VALDIR SOLDI (UFSC)

Aos meus pais, especialmente aquele que já não se encontra em nosso mundo, aos meus irmãos, amigos e esposo Júlio César dedico este trabalho.

A G R A D E C I M E N T O S

Em primeiro lugar a Deus, por ter me dado a clareza dos meus pensamentos e a intuição dos meus atos. Ao término deste trabalho, agradeço os dias de convivência com os colegas das aulas teóricas do mestrado, do Departamento de Química da FURB, professores, funcionários e companheiros de laboratório, aos funcionários e técnicos da Central de Análise do Departamento de Química da UFSC, ao IPT da FURB e às Universidades FURB e UFSC. Um agradecimento especial aos professores, Drs. e amigos muito queridos, Paulo César de Jesus e Nito Angelo Debacher, por dedicarem algumas horas dos seus dias ao trabalho aqui exposto. Por fim agradeço aqueles que anonimamente participaram e participam de forma indireta da existência dos programas nacionais de apoio à pesquisa.

Viver, não é respirar, é agir, é fazer uso dos nossos órgãos, dos nossos sentidos, de nossas faculdades, de todas as partes de nós mesmos, que nos dão o sentimento de nossa existência. O homem que mais viveu não é o que conta mais anos mas aquele que mais sentiu a vida.

Jean Jacques Rousseau

SUMÁRIO

1 – INTRODUÇÃO E FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	pág.
1.1 – Introdução.....	01
1.1.1 – Justificativa do Trabalho.....	01
1.2 – Fundamentação Teórica.....	03
1.2.1 – O xantato de Celulose.....	03
1.2.2 – Propriedades Físicas e Químicas da Viscose.....	06
1.3 – Interações do Processo de Adsorção	09
1.3.1 – Adsorção Positiva e Isotermas de Adsorção.....	10
1.3.2 – Adsorção de Cátions de Metais sobre Suportes Sólidos.....	15
1.3.3 – Adsorção de Corantes sobre Suportes Sólidos.....	18
1.3.4 – Características e Propriedades de alguns Corantes e Fibras.....	19
1.4 – Propriedades Químicas dos íons Cobre (II), Cádmio (II), Chumbo (II) e Níquel (II).....	24
2 – OBJETIVOS	
2.1 – Objetivo Geral.....	26
2.2 – Objetivos Específicos.....	26
3 – PARTE EXPERIMENTAL	

3.1 – Materiais e Métodos.....	27
3.2 – Preparo do Xantato de Celulose.....	28
3.3 – Preparação das Soluções de Níquel, Cobre, Chumbo e Cádmio.....	30
3.4 – Preparação das Soluções Aquosas de Corantes.....	31
3.5 – Estudo da Adsorção dos Íons de Metais sobre o Xantato de Celulose.....	33
3.5.1 – Cinética de Adsorção.....	33
3.5.2 – Isotermas de Adsorção.....	34
3.6 – Estudo da Adsorção de Corantes sobre o Xantato de Celulose.....	36
3.6.1 – Cinéticas de Adsorção.....	36
3.6.2 – Isotermas de Adsorção.....	37
4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES	
4.1 – Síntese do Xantato de Celulose.....	38
4.2 – Estudo da Adsorção de Corantes sobre o Xantato de Celulose.....	42
4.2.1 – Cinética de Adsorção.....	42
4.2.2 – Isotermas de Adsorção dos Corantes no Xantato de Celulose.....	53
4.3 – Estudo da Adsorção dos Íons de Metais sobre o Xantato de Celulose.....	62
4.3.1 – Cinéticas de Adsorção.....	62
4.3.2 – Isotermas de Adsorção dos Íons de Metais.....	73
5 – CONCLUSÕES	88
6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	89

ÍNDICE DE TABELAS

	Pág.
TABELA 1 – Propriedades físicas da viscosidade.....	07
TABELA 2 – Transformações lineares das isotermas de Langmuir e Freundlich.....	14
TABELA 3 – Classificação dos ácidos e bases segundo a HSAB.....	17
TABELA 4 – Raio iônico de cátions de metais.....	18
TABELA 5 – Classificação das fibras têxteis.....	20
TABELA 6 – Grupos solubilizantes usados nas moléculas dos corantes.....	21
TABELA 7 – Concentração de íons de metais na solução inicial.....	35
TABELA 8 – Concentração inicial do corante em solução.....	37
TABELA 9 – Porcentagem máxima de adsorção dos corantes através das cinéticas.....	44
TABELA 10 – Valores de k_{obs} para as cinéticas dos corantes.....	46
TABELA 11 – Energia de ativação da adsorção dos corantes.....	49
TABELA 12 – Entalpia, entropia e energia livre de ativação para as cinéticas de adsorção dos corantes.....	52
TABELA 13 – Valores de (r) e das constantes de Langmuir e Freundlich para as isotermas de adsorção dos corantes.....	57
TABELA 14 – Percentagem de adsorção dos íons de metais	66
TABELA 15 – Valores de k_{obs} para as cinéticas dos íons de metais.....	67
TABELA 16 – Energia de ativação da adsorção dos íons de metais.....	70

TABELA 17 – Entalpia, entropia e energia livre de ativação para as cinéticas de adsorção dos íons de metais.....	72
TABELA 18 – Valores do coeficiente de correlação linear para as isotermas de adsorção dos íons de metais.....	77
TABELA 19 – Valores das constantes de Langmuir e Freundlich para as isotermas de adsorção dos íons de metais.....	82
TABELA 20 – Análise de CHNS para o xantato de celulose.....	85
TABELA 21 – Quantidade de íons de metais retidos no suporte.....	86

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
FIGURA 1 – Estrutura da glucose.....	03
FIGURA 2 – Estrutura de celobiose.....	03
FIGURA 3 – Estrutura da celulose.....	04
FIGURA 4 – Isoterma de adsorção.....	12
FIGURA 5 – Etapas de um tingimento.....	19
FIGURA 6 – Estrutura molecular de alguns corantes importantes.....	22
FIGURA 7 – Estrutura do corante azul de metileno.....	31
FIGURA 8 – Estrutura do corante vermelho congo.....	32
FIGURA 9 – Sistema utilizado nos estudos de adsorção.....	34
FIGURA 10 – Espectro no infra-vermelho da celulose.....	39
FIGURA 11 – Espectro no infra-vermelho do xantato de celulose.....	40
FIGURA 12 – Cinética de adsorção do corante azul de metileno	42
FIGURA 13 – Cinética de adsorção do corantes vermelho congo.....	43
FIGURA 14 – Linearização da cinética do corante azul de metileno.....	45
FIGURA 15 – Linearização dos valores de k_{obs} do corante azul de metileno.....	48
FIGURA 16 – Linearização dos valores de k_{obs} do corante vermelho congo.....	48
FIGURA 17 – Linearização para o cálculo do $\Delta H^\#$ do corante azul de metileno.....	50
FIGURA 18 – Linearização para o cálculo do $\Delta H^\#$ do corante vermelho congo.....	51

FIGURA 19 – Isotermas de adsorção do corante azul de metileno.....	53
FIGURA 20 – Isotermas de adsorção do corante vermelho congo.....	54
FIGURA 21 – Linearizações das isotermas para o corante azul de metileno.....	55
FIGURA 22 – Linearização das isotermas para o corante vermelho congo.....	56
FIGURA 23 – Adsorção do corante vermelho congo pela celulose.....	61
FIGURA 24 – Cinética de adsorção dos íons de metal cobre.....	62
FIGURA 25 – Cinética de adsorção dos íons de metal níquel.....	63
FIGURA 26 – Cinética de adsorção dos íons de metal cádmio.....	64
FIGURA 27 – Cinética de adsorção dos íons de metal chumbo.....	65
FIGURA 28 – Linearização da cinética dos íons de metal níquel.....	67
FIGURA 29 – Linearização dos valores de k_{obs} para os íons de metal níquel	68
FIGURA 30 – Linearização dos valores de k_{obs} para os íons de metal cádmio.....	69
FIGURA 31 – Linearização para o cálculo do ΔH^\ddagger dos íons de metal níquel.....	71
FIGURA 32 – Linearização para o cálculo do ΔH^\ddagger dos íons de metal cádmio.....	71
FIGURA 33 – Isoterma de adsorção dos íons de metal cobre.....	73
FIGURA 34 – Isoterma de adsorção dos íons de metal níquel.....	74
FIGURA 35 – Isoterma de adsorção dos íons de metal cádmio.....	75
FIGURA 36 – Isoterma de adsorção dos íons de metal chumbo.....	76
FIGURA 37 – Linearização da isoterma dos íons de metal cobre.....	78
FIGURA 38 – Linearização da isoterma dos íons de metal níquel.....	79
FIGURA 39 – Linearização da isoterma dos íons de metal cádmio.....	80
FIGURA 40 – Linearização da isoterma dos íons de metal chumbo.....	81

RESUMO

No presente trabalho foi estudado as interações no processo de adsorção dos íons cobre (II), níquel (II), cádmio (II), chumbo (II) e dos corantes azul de metileno e vermelho congo sobre o xantato de celulose.

O xantato de celulose foi obtido do algodão (celulose), através de um tratamento com hidróxido de sódio e dissulfeto de carbono, resultando num adsorvente sólido e proveniente de fibras têxteis. O mesmo foi caracterizado no infra-vermelho e por porcentagem de enxofre na amostra (CHNS).

A adsorção foi acompanhada a partir de soluções dos sais dos íons de metais e de soluções dos corantes. A adsorção dos íons de metais foi analisada por espectrofotometria de absorção atômica e dos corantes em espectrofotômetro UV-visível.

As cinéticas de adsorção para o cálculo de k_{obs} foram estudadas em três temperaturas diferentes e mostraram-se ser de primeira ordem para os íons de metais e os corantes. Na faixa de temperatura estudada a adsorção dos íons de metais cobre e chumbo não obedeceram a equação de Arrhenius. A adsorção dos corantes na superfície do xantato de celulose mostrou ser de natureza física em virtude dos baixos conteúdos energéticos calculados. Os íons de metais mostraram um conteúdo energético bem maior, conduzindo sua adsorção à formação de complexos (adsorção química).

As isotermas de Freundlich e Langmuir foram empregadas para determinar a quantidade adsorvida e a afinidade entre adsorvato-adsorvente.

ABSTRACT

The present research studied the interactions in the adsorption process of ions copper (II), nickel (II), cadmium (II), lead (II) and of stains blue dye and red congo on xanthate of cellulose.

The “xanthate of cellulose” was obtained from cotton (cellulose), through a treatment with hydroxide of soda and carbon disulphide, resulting in a solid adsorbent coming from textile fibers. This was characterized in infra-red and through sulphur percentage in the samples (CHNS).

The adsorption was followed by salt solutions of ions of metals and stain solutions. The adsorption of ions of metals was analysed by spectrophotometry of atomic absorption and of stains by spectrophotometer UV-visible.

The kinetic of adsorption to calculate k_{obs} was studied in three different temperatures and they are first to the ions of metal and dyes. In the temperature studied the adsorption of ions of metal copper and lead did not obey the Arrhenius equation. The adsorption of dyes on the surface of the xanthate of cellulose was natural and physical because of the low energetic contents calculated. The ions of metal showed a higher energetic content, leading to its adsorption to the forming of complexes (chemical adsorption).

The isotherms of Freundlich and Langmuir were used to determine the adsorbent quantity and the affinity between adsorbate-adsorbent.

1 – INTRODUÇÃO E FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

1.1– Introdução

1.1.1 – Justificativa do Trabalho

Analisando a distribuição de água potável em nosso planeta, observa-se que as reservas estão a cada dia mais escassas em função do uso inadequado dos nossos recursos hídricos naturais. Quando verificamos as águas de uso industrial, constatamos que nem sempre este produto pode servir para consumo humano.

Não podemos esperar que os efeitos nocivos da contaminação por metais pesados ou o efeito visual e tóxico das águas coloridas atinjam números alarmantes para que façamos algo.

Quando verifica-se a concentração de íons de metais pesados em ambientes aquáticos, observa-se algumas lacunas, pois a química aquática da maioria dos íons de metais ainda é bastante desconhecida, como:¹

- a) a falta de caracterização dos ligantes orgânicos naturais e a respectiva formação dos complexos metálicos.
- b) A competição entre os íons de metais pelo mesmo ligante.
- c) A quantidade e os íons de metais existentes em cada tipo de efluente ou ambiente aquático.
- d) A capacidade de complexação dos íons de metais frente as mudanças de temperatura, pH e força iônica.

e) O nível máximo tolerável de alguns íons de metais que podem permanecer nas águas sem nenhum dano ao meio ambiente.

Como alguns íons de metais são imprescindíveis a nossa alimentação para a manutenção das principais atividades metabólicas, procura-se sempre mantê-los em níveis aceitáveis.

Desta forma, estudos têm sido realizados com o objetivo de se empregar um bom adsorvente de íons de metais pesados, como por exemplo: SiO_2 ,² quitina,³ quitosana,^{4,5} adsorvente carbonáceo⁶ e ácido bis(2,4,4-trimetil) monotiofosfórico em sílica gel,⁷ para a remoção destes contaminantes em efluentes líquidos.

Resta salientar ainda que bons adsorventes muitas vezes são caros, daí a importância de se trabalhar com produtos como a celulose, material abundante e de baixo custo, que tratada com hidróxido de sódio e dissulfeto de carbono produz o xantato de celulose, adsorvente usado neste trabalho.⁸

Além de íons de metais pesados, temos nos efluentes resíduos de corantes utilizados nos tingimentos, principalmente de fibras têxteis. Sendo assim, foram realizados estudos com a celulose modificada, de maneira a verificar a adsorção de corantes na superfície deste adsorvente. Os corantes escolhidos foram o azul de metileno, catiônico, e o vermelho congo, aniônico.

1.2 – Fundamentação Teórica

1.2.1 – O Xantato de Celulose

A celulose é um polímero linear, de alta massa molecular, obtida pela combinação de milhares de unidades de anidro – glucose (**Figura 1**) . É insolúvel em água devido ao tamanho de sua macromolécula. A celulose é um carboidrato que contém 44,4% de carbono, 6,2% de hidrogênio e 49,4% de oxigênio.⁹

Duas unidades glucosídicas se combinam para formar a celobiose (**Figura 2**). Muitas unidades de celobiose se combinam para formar a celulose (**Figura 3**).

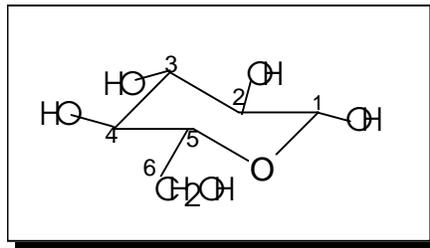


Figura 1: estrutura da glucose

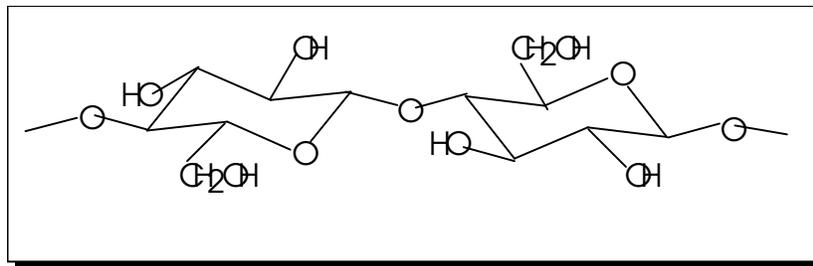


Figura 2: estrutura da celobiose

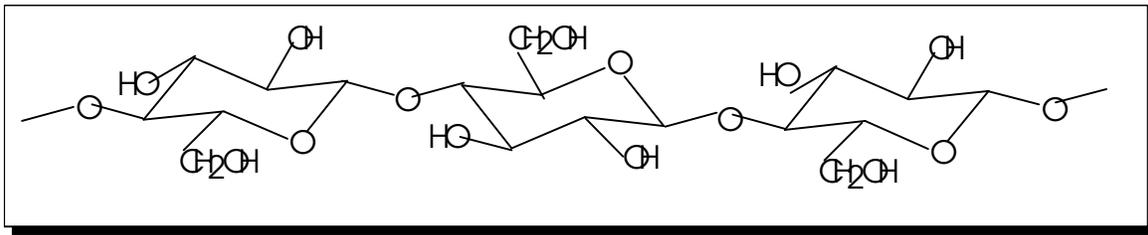


Figura 3: estrutura da celulose

As moléculas de celulose formam pequenas camadas de cadeias moleculares que se combinam em grupos para compor as fibras de celulose. Cada fibra é composta por muitas moléculas de celulose.

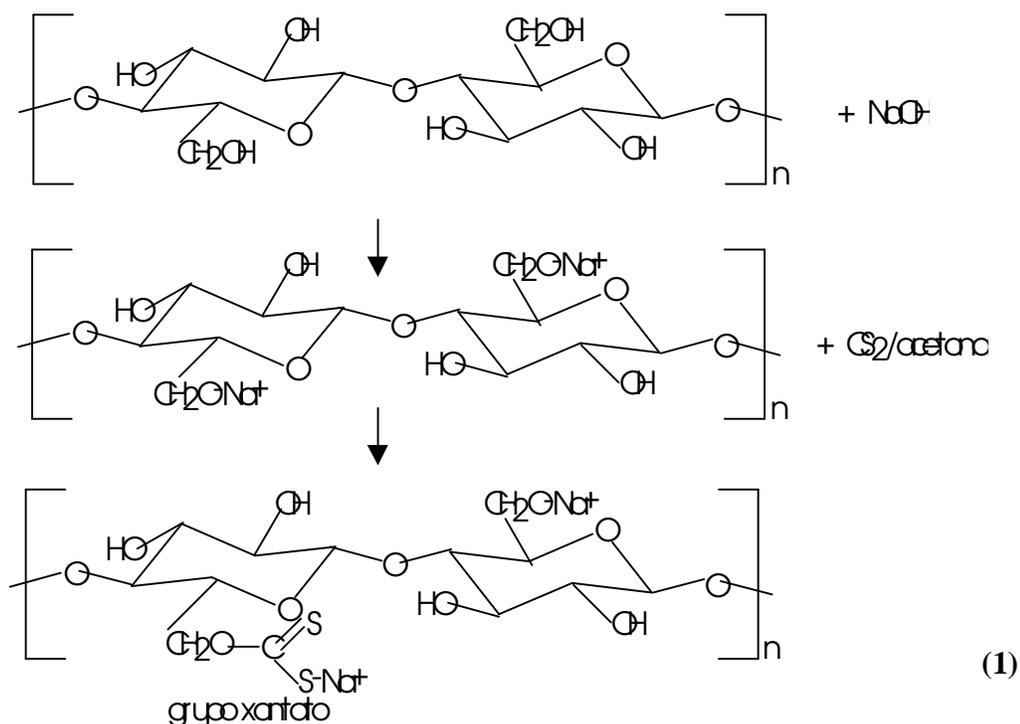
As fibras celulósicas apresentam áreas onde as moléculas não estão num completo arranjo cristalino, essas áreas se encontram em estado amorfo. Elevada orientação e cristalinidade são geralmente acompanhadas por elevada resistência da fibra, baixo alongamento e elasticidade pequena.⁹

Um grupo muito importante na celulose é a hidroxila, que pode sofrer modificação química. Através deste grupo, podem ocorrer substituição por íons ou radicais (átomos ou grupo de átomos), bem como ligações de hidrogênio, que conferem ao polímero alta ordenação e a possibilidade de absorção de fração considerável de água.⁹

A celulose não se oxida facilmente com o oxigênio molecular, embora a introdução de certos grupos e o tratamento com soda cáustica possam “encurtar” sua cadeia polimérica, produzindo por exemplo, o xantato de celulose, conhecido como solução de viscose muito utilizado como fibras na indústria têxtil.⁹

Xantatos são compostos obtidos pelo tratamento de substâncias que contêm hidroxilas (ex.: álcoois, carboidratos, etc), com dissulfeto de carbono e soluções aquosas de hidróxidos de sódio ou potássio.^{10,11}

A celulose por apresentar vários grupos hidroxilas em sua molécula, apresenta reação análoga com dissulfeto de carbono e hidróxido de sódio e dá origem ao xantato de celulose. Nesta reação, produz-se principalmente o monoxantato da unidade 1,4-anidroglicopirranose.¹¹ A **Equação 1** mostra a transformação da celulose em xantato de celulose.¹² Como a unidade anidroglicopirranósica possui duas hidroxilas secundárias nos carbonos 2 e 3 e uma hidroxila primária no carbono 6, a distribuição dos grupos xantatos ocorre principalmente na hidroxila do carbono 6. A proporção de grupos hidroxilas da celulose que são acessíveis a reagentes químicos, depende do tamanho da molécula do reagente e do grau de cristalinidade da celulose.



A celulose modificada pode ser caracterizada em termos de números de grupos xantatos substituídos por anel anidro-glucopiranosico através de ressonância magnética nuclear de C^{13} (RMN de C^{13}) de estado sólido, por porcentagem de enxofre na amostra, por espectrofotometria no infravermelho e por aminólise, pois a aminólise deste éster produz o éster tiocarbamato e libera p-nitrobenzilmercaptano que pode ser observado espectrofotometricamente.¹¹

1.2.2 – Propriedades Físicas e Químicas da Viscose

A viscose é uma fibra regenerada a partir da celulose, e é produzida a partir da madeira ou algodão que é dissolvido em hidróxido de sódio 18% e sofre uma reação com dissulfeto de carbono. A solução obtida, o xantato de celulose, se solidifica ao esfriar. Este produto é dissolvido em uma solução de hidróxido de sódio e é extrusado em fios que são mergulhados em banho coagulante de ácido sulfúrico.^{12, 13, 14}

As fibras de celulose regenerada (viscose) apresentam menor resistência mecânica, maior alongamento (extensão que a fibra sofre sob o efeito de uma força de tensão) e maior capacidade de absorção frente a água e corantes que as fibras de celulose natural.¹³ Isto se deve ao fato de que a celulose regenerada tem cerca de 200 a 700 unidades de glucose nas suas cadeias moleculares, e o algodão (celulose natural) tem entre 2000 e 10000 unidades. A viscose (celulose regenerada) tem cerca de 25 a 30% de regiões cristalinas, enquanto o algodão chega a uma faixa entre 70 a 75%. Isto esclarece a maior absorção de água da viscose em relação ao algodão, pela predominância de regiões amorfas que propiciam

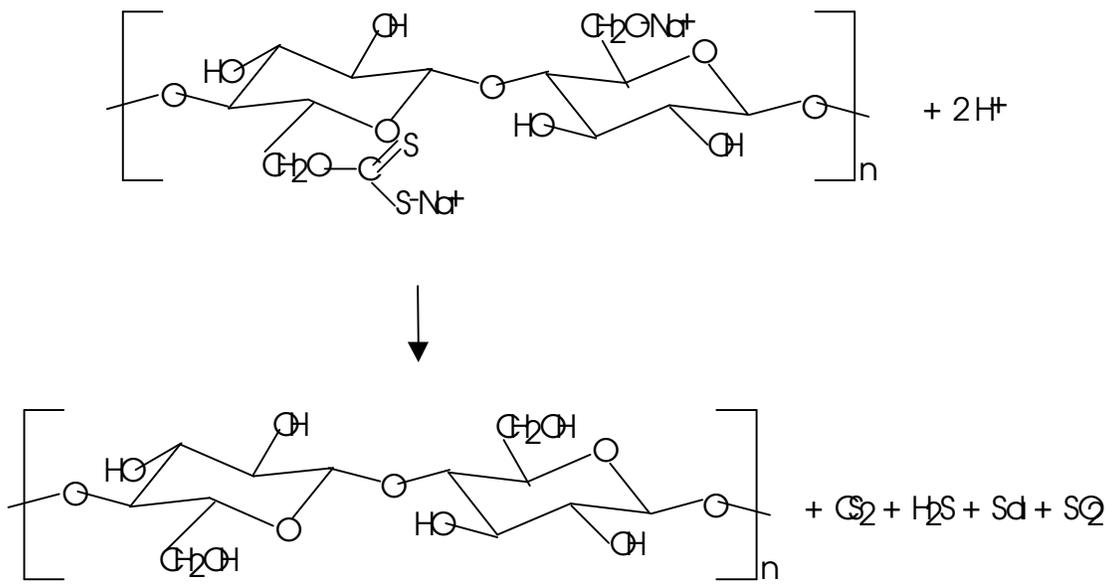
maior “swelling” (enxarcamento da fibra) e menor resistência à tensão.⁹ A **Tabela 1** relaciona algumas das propriedades físicas da viscose.

Tabela 1: Propriedades Físicas da Viscose.^(a)

Propriedades	Características
Massa Específica	$\cong 1,52 \text{ g/cm}^3$
Propriedades Elétricas	Não é um bom isolante elétrico em virtude do elevado grau de absorção de umidade
Resistência à Luz	Apresenta progressiva perda de resistência quando exposta aos raios ultravioleta
Resistência ao calor	Não funde (por não ser termoplástico), ^(b) decompõe-se a partir de 170 °C.

^(a) Dados extraídos da referência 9; ^(b) termoplástico: pode ser fundido em moldes simples sob a ação de pouco calor.

Durante o processo de fabricação da viscose, o xantato de celulose sofre um ataque com ácido sulfúrico, onde ocorre a regeneração da celulose. Nesta etapa, também ocorre a liberação de SO₂ e H₂S que passam para a atmosfera e a formação de Na₂SO₄ e CS₂ que podem ficar em solução.⁹ A **Equação 2** resume este processo.



(2)

1.3- Interações do Processo de Adsorção

A adsorção é um fenômeno de superfície que consiste na acumulação de uma ou mais substâncias em uma superfície ou interface.¹⁵

A superfície que recebe a substância é o adsorvente, e a substância adsorvida é o adsorvato.

A adsorção pode ocorrer entre dois líquidos (adsorção de líquidos por líquidos), entre um sólido e um gás (adsorção de gases e vapores por sólidos) e entre um sólido e um líquido (adsorção de líquidos por sólidos).

Na adsorção, observa-se dois tipos de comportamento:

- I- Adsorção física: ocorre pela ação de forças de interação entre as duas superfícies, adsorvente e adsorvato. Estas forças são semelhantes as forças de van der Waals. A adsorção física pode ser reversível, por que as forças que atuam na superfície são muito fracas.
- II- Adsorção química: é o resultado de forças de união muito mais intensas, como as forças que mantêm os átomos unidos em uma ligação iônica, comparáveis as que chegam a formar compostos químicos.¹⁵ A adsorção química se completa quando a superfície do adsorvente está coberta por uma única camada adsorvida, ao contrário da adsorção física, que pode se realizar através de várias camadas de moléculas adsorvidas.¹⁵

Podemos ainda dizer que as adsorções química e física podem ocorrer simultaneamente, na qual as camadas adsorvidas fisicamente são facilmente removíveis, enquanto que a quimissorção forma uma única camada de difícil remoção.

1.3.1 Adsorção Positiva e Isotermas de Adsorção.

Em uma solução, existem moléculas do solvente e moléculas ou íons do soluto. Na presença de um sólido, quando se verifica a adsorção preferencial das moléculas ou íons do soluto, a adsorção é positiva, caso contrário, quando o adsorvato engloba mais solvente que soluto, a adsorção é considerada negativa.¹⁵

Em ambos os casos, o resultado é a formação na superfície do sólido, de um filme solúvel, cuja concentração é diferente da massa da solução.¹⁵

A adsorção de eletrólitos fracos ou moléculas é uma adsorção positiva, considerada física. Porém os eletrólitos fortes ou íons metálicos em solução, podem produzir uma troca de íons com o sólido adsorvente, originando uma reação química, dessa forma a adsorção passa a ser química.¹⁵ Como a reação de intercâmbio é reversível, pode-se aplicar a Lei da ação das massas, de maneira que se R—A for o trocador de íon, A⁺ o contra íon, R o resto da molécula e B⁺ o íon do eletrólito a ser trocado, teremos a **Equação 3**



(3)

Neste caso se trata de um intercâmbio catiônico, e se for um íon negativo em lugar de B, teremos um intercâmbio aniônico.¹⁵

As isotermas de adsorção podem ser obtidas empregando-se uma massa fixa do adsorvente, um volume de solução de concentração conhecida, pH e tempo de agitação constante.

A quantidade de adsorvato retido no adsorvente pode ser calculado através da **Equação 4.**¹⁶

$$Q = \frac{(C_i - C_f)}{m}$$

(4)

Onde: Q = quantidade de adsorvato em mg adsorvido por grama de adsorvente

C_i = quantidade inicial do adsorvato na solução

C_f = quantidade final do adsorvato na solução

O processo de adsorção pode seguir a equação várias equações, como as Equações de Freundlich ou a de Langmuir.

Através da **Equação 5** que representa a isoterma de Langmuir, podemos traçar o gráfico da isoterma, conforme (**Figura 4**).

$$Q = K \frac{C_m \cdot [C]}{1 + K [C]}$$

(5)

Onde:

K = constante de Langmuir

C_m = quantidade máxima de adsorvato em mg por grama de adsorvente

[C] = Concentração de adsorvato no equilíbrio em mg/L.

As isothermas de Langmuir são empregadas para uma superfície contendo um número finito de sítios idênticos, formando uma monocamada de adsorção. Através da linearização destas isothermas podemos calcular a quantidade máxima de adsorvato retido no adsorvente e alguns parâmetros termodinâmicos.

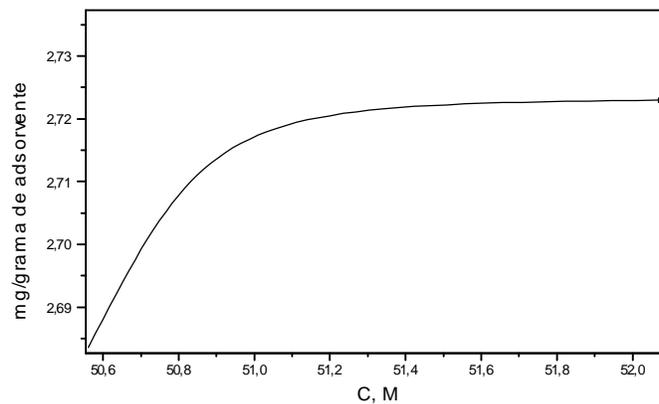


Figura 4: Isotherma de adsorção

Além das isothermas de Langmuir, podemos empregar também as isothermas de Freundlich, pelas quais podemos prever a afinidade entre adsorvente e adsorvato. Estas isothermas são empregadas para processos de onde a adsorção do soluto alcança sua saturação à concentrações relativamente altas e o adsorvente possua mais de um sítio ativo.¹⁵ A **Equação 6** representa as isothermas de Freundlich.

$$Q = k [C]^{1/n}$$

(6)

Onde:

Q = quantidade de soluto adsorvido em miligramas por grama de adsorvente em relação a concentração [C], no equilíbrio em mg/L.

k e n = constantes empíricas. A magnitude das constantes n e k fornece uma indicação da afinidade e capacidade de adsorção do sistema adsorvente-adsorvato, respectivamente.

Através das linearizações das isotermas construídas, podemos calcular a quantidade máxima de adsorvato adsorvido, relacionar a afinidade entre o adsorvato e o adsorvente, prever os sítios ativos responsáveis pela adsorção de determinados adsorventes e ainda calcular alguns parâmetros termodinâmicos, como entalpia, entropia e energia livre. As isotermas podem ser linearizadas de várias formas, sendo que a escolha da melhor linearização é feita através do melhor ajuste dos dados experimentais, isso é, melhor coeficiente de correlação linear (r) e menor desvio padrão.^{16, 17}

A equação de Langmuir pode ser representada na sua forma linear de acordo com as **Equações 7 e 8.**

1) Regressão linear: **(Equação 7)**

$$\frac{[C]}{Q} = \frac{1}{K.C m} + \frac{[C]}{C m}$$

(7)

2) Regressão linear duplamente recíproca: **(Equação 8)**

$$\frac{1}{Q} = \frac{1}{C m} + \frac{1}{K.C m.[C]}$$

(8)

A equação de Freundlich é representada na sua forma linearizada pela **Equação 9.**

$$\ln Q = \ln k + \frac{1}{n} \ln [C]$$

(9)

A **Tabela 2**, mostra os vários tipos de linearizações possíveis a partir das isotermas de Langmuir e Freundlich.¹⁸

Tabela 2: Transformações lineares das isotermas de Langmuir (1, 2, 3 e 4) e Freundlich (5)

Regressão linear	Gráfico	Parâmetros
(1) $1/Q = 1/C_m + (1/KC_m)[C]$	$1/Q$ vs $1/[C]$	coef. Linear = $1/C_m$ coef. Angular = $1/KC_m$
(2) $[C]/Q = 1/KC_m + ([C]/C_m)$	$[C]/Q$ vs $[C]$	coef. Ang = $1/C_m$ coef. Linear = $1/KC_m$
(3) $Q = C_m - (1/K).(Q/[C])$	Q vs $Q/[C]$	Coef. Ang. = $-1/K$ Coef. Linear = C_m
(4) $Q/[C] = KC_m - KQ$	$Q/[C]$ vs Q	Coef. Ang. = $-K$ Coef. Linear = $K.C_m$
(5) $\ln Q = \ln k + 1/n.\ln [C]$	$\ln Q$ vs $\ln[C]$	Coef. Ang. = $1/n$ Coef. Linear = $\ln k$

1.3.2 Adsorção de Cátions de Metais sobre Suportes Sólidos

A adsorção de cátions de metais sobre suportes sólidos tem sido bastante estudada ultimamente, visando principalmente, a remoção de íons de metais pesados presentes no meio aquoso.^{2-8, 19}

Lopez, Illas e Pacchioni,² estudaram a adsorção dos átomos de cobre, paládio e cério em sítios regulares e defeituosos da superfície do SiO₂ através de modelos moleculares e constataram que a interação e a formação de ligações com os átomos dos metais resultam em dramática mudança nas propriedades ópticas da superfície da sílica.

Fávere,³ estudou a adsorção dos íons cobre, cádmio, níquel, chumbo e zinco pelo biopolímero quitina, quitosana e pelas quitosanas modificadas e constatou que dentre os vários grupos funcionais existentes nestes adsorventes, o grupo NH₂ é o sítio mais importante de adsorção.

Tseng, Wu e Juang,⁴ estudaram a adsorção do cobre (II) em quitosana com vários agentes complexantes, como: EDTA, ácido cítrico e ácido tartárico, e a adsorção seguiu as isotermas de Langmuir numa determinada faixa de concentração. Foi observado também que a velocidade de adsorção do cobre(II) e seus complexos decresce na ordem: Cu-Citrato > Cu-tartarato > Cu-EDTA.

Onsoyen e Skaugrud⁵ constataram que a adsorção de cobre na superfície da quitosana é controlada por difusão intraparticular, troca -iônica e quelação.

Deorkar e Tavlarides⁷ estudaram a separação de soluções aquosas dos metais zinco, cádmio e chumbo usando o extrator de fase sólida, obtido pela através da sílica

funcionalizada com o ácido bis (2,4,4-trimetil) monotiofosfórico (ISPE-302). Os íons de metais foram separados da solução aquosa seletivamente.

Changgeng e Qiaoyun ¹⁹ descreveram um mecanismo simplificado para a adsorção de íons chumbo na superfície do xantato de amido, onde os cátions chumbo ficam retidos entre as pontes de dissulfeto.

A adsorção de íons metálicos sobre suportes sólidos está relacionada a afinidade e a estabilidade dos complexos formados pelos cátions dos metais, e estas por sua vez, estão relacionadas a dois fatores:²⁰

- a) A capacidade de complexação dos íons de metais envolvidos;
- b) As características dos ligantes.

Íons de metais, segundo a classificação de Schwarzenbach,²⁰ são ácidos de Lewis ou aceptores de elétrons. Esta classificação divide os metais em duas classes, A e B, onde os da classe A, classificados como ácidos duros, têm tendência a formarem complexos mais estáveis com átomos ligantes de alta eletronegatividade e baixa polarizabilidade (F, O, N), consideradas bases duras. Os metais da classe B (ácidos moles) tem tendência a formarem complexos mais estáveis com bases moles, átomos de ligantes com alta polarizabilidade e baixa eletronegatividade (S, P, Cl). A **Tabela 3** relaciona esta classificação de acordo com a HSAB (Hard and Soft Acids and Bases).²¹

Tabela 3: Classificação dos ácidos e bases segundo a HSAB

Ácidos			Bases		
Duro	Intermediário	Mole	Dura	Intermediária	Mole
H^+ , Li^+ , Na^+	Fe^{2+} , Co^{2+}	Cu^+ , Ag^+	H_2O , OH^- , F^-	$C_6H_5NH_2$	H_2S , R_2S
Be^{2+} , Mg^{2+}	Cu^{2+} , Ni^{2+}	Au^+ , Hg^+	CH_3COO^-	N_3^- , Br^-	I^- , SCN^-
Al^{3+} , In^{3+}	Zn^{2+} , Pb^{2+}	Cd^{2+} , Hg^{2+}	Cl^- , CO_3^{2-}	SO_3^{2-}	CN^-
As^{3+} , Fe^{3+}	Sn^{2+} , Sb^{3+}	Te^{4+} , I^+	NH_3 , RNH_2	NO_2^-	H^- , C_2H_4
Si^{4+} , Zr^{4+}	Bi^{3+} , $B(CH_3)_3$				
Th^{4+} , U^{4+}					
WO_4^{4-} , Sn^{4+}					
UO_2^{2+} , VO^{2+}					

Esta classificação não deve ser considerada como conclusiva, pois é uma classificação empírica e existem outros fatores que também influenciam na complexação dos íons metais com seus ligantes, como a natureza do íon em solução que sofre permuta iônica, o tamanho do íon, o tamanho do raio iônico do íon hidratado e a possível dissociação incompleta dos sais desses metais em solução.²⁰ A **Tabela 4** relaciona o raio iônico de alguns cátions de metais.²²

Tabela 4: Raio iônico de cátions de metais

Cátions	Cu^{2+}	Ni^{2+}	Zn^{2+}	Cd^{2+}	Ca^{2+}	Pb^{2+}
Raio (Å)	0,57	0,69	0,74	0,95	1,00	1,18

Dentre as características do ligante que são geralmente reconhecidas como influentes na estabilidade dos complexos em que estão envolvidos, podemos citar: a força básica do ligante, as suas propriedades de quelação, se as tiver, e efeitos estéricos.²⁰

1.3.3. Adsorção de Corantes sobre Suportes Sólidos

Corantes são substâncias geralmente orgânicas usadas com a finalidade de colorir materiais como fibras, utensílios plásticos e até alimentos.²⁴ Com esta vasta utilização dos corantes observamos, muitas vezes, as águas coloridas de rios e ribeirões mesmo após o tratamento dos efluentes das indústrias que os utilizaram. Dessa forma, pesquisas recentes demonstram a busca de adsorventes de corantes nos efluentes líquidos.^{18, 23, 25}

Longhinotti¹⁸ estudou a adsorção dos corantes azul de metileno e croconato amarelo sobre o suporte quitina e observou que a adsorção do azul de metileno é maior em pH alcalino e o croconato amarelo tem sua adsorção favorecida pelo meio ácido. Este fato é explicado devido ao biopolímero possuir grupos amino, que são os prováveis sítios de adsorção, que em meio ácido são carregados positivamente, favorecendo a adsorção dos corantes aniônicos.

Bhavani e Dutta²³ estudaram as propriedades físico-químicas da adsorção dos corantes direto J. T-Azul, I. marron 2G e reativo T-azul pela quitosana e concluíram que a mesma é um excelente adsorvente na remoção de cores de efluentes e que o parâmetro mais importante do processo é o pH da solução.

Zanotta, Peruch, Moreira e Porto,²⁵ estudaram a remoção de corantes de efluentes têxteis. Os adsorventes utilizados foram alumina ativada e carvão ativado e como corantes empregaram os corantes amarelo e vermelho mono e diclorotriazina. Os adsorventes usados mostraram-se adequados para a remoção de corantes de soluções aquosas em coluna, sendo que a alumina apresentou resultado superior em relação ao carvão ativado granular.

1.3.4. Características e Propriedades de Alguns Corantes e Fibras

A adsorção de corantes pelas fibras depende da estrutura das fibras e da estrutura molecular dos corantes, para que o segundo possa fixar-se no primeiro.²⁶ A (Figura 5) representa o esquema citado acima.

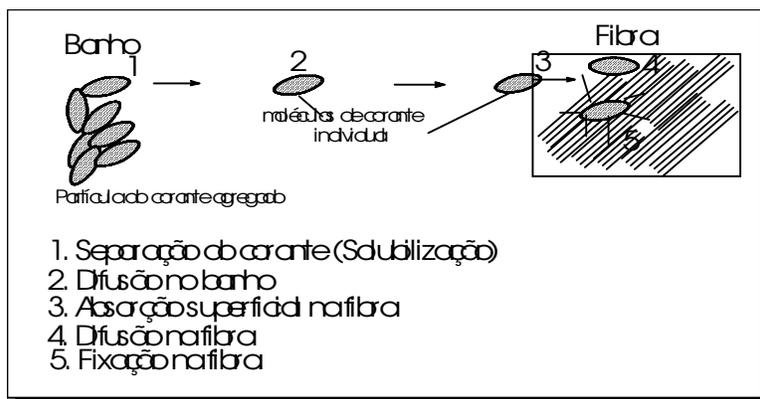


Figura 5: Esquema das etapas de um tingimento.

O processo acima apresenta diferentes mecanismos em função do corante e sua solubilidade em água e também do grau de absorção de água por parte da fibra, já que o tingimento ocorre sempre em solução.²⁷ As **Tabelas 5 e 6** mostram estas relações entre as fibras com a água e os corantes em solução aquosa.^{26,28}

Tabela 5: Classificação das fibras têxteis.

Hidrofílicas	Hidrofóbicas
Fibras celulósicas (fibras vegetais, cotton e linho, também raion celulose regenerada) Fibras de proteínas (lã , seda e suas fibras)	Fibras sintéticas poliméricas (Não iônica – acetato de celulose, triacetato de celulose, polyester e polipropileno) Catiônica – Poliamida nylon Aniônica – poliacrilonitrila acrílicas

Tabela 6: Grupos solubilizantes usados nas moléculas dos corantes.

Grupo	Tipo de corante
<p><i>Permanente:</i></p> <p>—SO₃⁻Na⁺ (ou —COO⁻Na⁺)</p> <p>—⁺NH₂HCl, —⁺NR₃Cl⁻</p> <p>—OH, —NH₂, —SO₂NH₂</p> <p><i>Temporários:</i></p> <p>—O⁻Na⁺</p> <p>—CH₂SC_□—NR₂</p> <p style="padding-left: 40px;">N⁺R₂</p> <p>—OSO₃⁻Na⁺</p>	<p>Direto: ácido, cromo mordente, reativo, 1:1 metal-complexo.</p> <p>Corantes básicos para celulose, lã, seda e fibras acrílicas</p> <p>Corantes dispersos para acetato de celulose, nylon e polyester, 1:2 metal-complexo corantes para seda e nylon.</p> <p>Corantes para celulose, naftóis acoplados por subsequentes grupos azo na fibra.</p> <p>Corantes ftalocianina para celulose.</p> <p>Corantes tina solubilizados.</p>

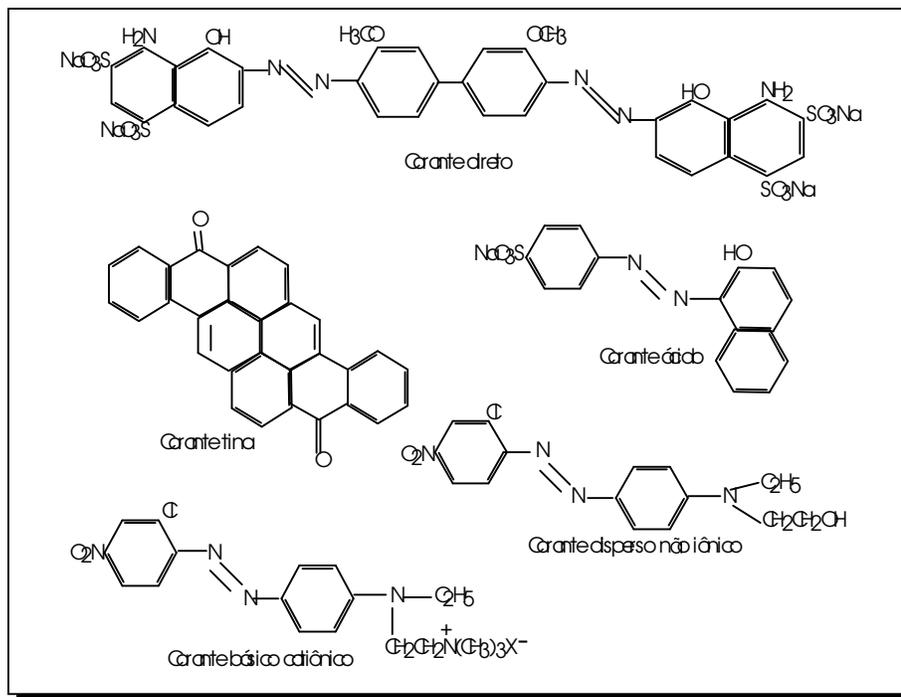


Figura 6: Estrutura molecular de alguns corantes importantes.

Moléculas de corantes são estruturas aromáticas complexas com extensos sistemas de elétrons π (pi), substituintes polares e grupos solubilizantes,²⁶ (Tabela 6).

A solubilidade é essencial para possibilitar a penetração intermolecular do corante nos micro-poros das fibras. No plano molecular o ideal seria que os corantes fossem pequenos e extremamente solúveis na solução, para garantir a uniformidade na penetração do tecido, mas a maioria das moléculas (Figura 6) são grandes e insolúveis quando incidem na fibra.

Para as fibras celulósicas são necessárias moléculas planares e longas, de acordo com a **Tabela 6**, os corantes diretos, como o azul direto que possui um ou mais grupos aniônicos solubilizantes, são os ideais. Os corantes tina (corantes que são convertidos com um álcali solubilizante, antes da aplicação na fibra)²⁷ também podem ser usados para a celulose, pois são quinonas, e o grupo quinona é reduzido durante a adsorção e regenerado a seguir, e usualmente possui outros grupos polares.²⁶

Corantes para as fibras de proteínas e nylon devem conter grupos aniônicos. Para as fibras acrílicas, são necessários corantes com grupos catiônicos. Para acetato de celulose e fibras de poliéster, um ou mais grupos polares devem estar presentes ($-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$, $-\text{NHR}$).²⁶

1.4 Propriedades Químicas dos Íons Cobre (II), Cádmi(II), Chumbo(II) e Níquel(II).

Os íons formados a partir dos metais cobre, níquel, chumbo e cádmio hidrolisam muito facilmente em soluções fracamente ácidas ou alcalinas, com pH acima de 6. A reação de formação do produto de hidrólise, considerando o OH⁻ o único ligante, pode ser representada pela **Equação 10**:³



O cobre está geralmente presente em pequenas quantidades nas águas, sob a forma de cloreto, sulfato e nitrato que são solúveis, já os carbonatos, hidróxidos, óxidos e sulfetos são insolúveis.

O cobre encontra-se nos organismos vivos e sabe-se que a sua deficiência produz a anemia nutricional nas crianças.²⁹ As necessidades diárias de cobre para um adulto são estimadas em 2mg/kg. O cobre é tóxico e ao mesmo tempo essencial, a sua toxicidade pode causar vômitos e diarreia.

O íon cobre (II) hidrolisa em concentração 1,00 mM, e em pH acima de 5.

O cádmio é encontrado na natureza em sua forma inorgânica, já que dificilmente forma compostos orgânicos estáveis. Apresenta alto potencial tóxico e nenhuma qualidade conhecida que o torne benéfico ou essencial aos processos vitais da natureza.²⁹

Quando absorvido pelo organismo, penetra na corrente sangüínea, concentra-se mais especificamente no plasma, até alcançar os glóbulos vermelhos do sangue. Posteriormente deixa os glóbulos vermelhos para se dirigir particularmente para os rins e fígado.

Sabe-se, através de estudos,²⁹ que o cádmio concentra-se praticamente nos rins, porém sua toxicidade pode causar edemas e lesões permanentes ou fatais nos pulmões. Envenenamento por comidas e bebidas contidas em recipientes revestidos por cádmio, provocam anemia, destruição dos testículos, efeitos carcinogênicos e teratogênicos e danos renais. Segundo a OMS o limite permissível de cádmio na água é de 0,01 mg/L .

O cátion Cd(II) a uma concentração de 1,00 mM, começa a hidrolisar em pH acima de 8, portanto, dentre os quatro metais estudados, é aquele que precipita geralmente em soluções básicas.

O chumbo encontra-se na natureza sob a forma de minerais como a galena (PbS), anglesita (PbSO₄) e cerusita (PbCO₃).²⁹ Para a saúde, sua presença no organismo pode ser prejudicial e até fatal. Pode entrar em nosso organismo através das vias respiratórias (ar e o próprio cigarro) e através das vias gastro intestinais.

A toxicidade aguda do chumbo é caracterizada por queimadura na boca, sede intensa, inflamação do trato gastro-intestinal, ocasionando diarreia e vômitos.

Em concentração 1,00 mM o chumbo hidrolisa à pH acima de 5.

O níquel é encontrado em vegetais e legumes, na urease, única enzima que contém níquel.³ Existe em pequenas quantidades no organismo, mas sua toxidez é desconhecida.

Em solução 1,00 mM o cátion Ni(II) começa a hidrolisar na faixa de pH acima de 6.

2. OBJETIVOS.

2.1. Objetivo Geral

Estudar os processos de adsorção dos íons cobre(II), níquel(II), cádmio(II), chumbo(II) e dos corantes azul de metileno e vermelho congo sobre o xantato de celulose.

2.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar o xantato de celulose com diferentes concentrações de NaOH.
- Usar o xantato de celulose como suporte na adsorção de íons cobre(II), cádmio(II), níquel(II) e chumbo(II).
- Aplicar o xantato de celulose como suporte na adsorção dos corantes azul de metileno e vermelho congo.
- Estudar as interações do processo de adsorção de diferentes íons de metais e corantes sobre o xantato de celulose em diferentes temperaturas.
- Estudar as isotermas de adsorção de íons de metais e corantes sobre o xantato de celulose, aplicando as equações de Langmuir e Freundlich
- Comparar o xantato de celulose como suporte para adsorção de íons de metais e corantes com outros suportes já explorados na literatura.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Materiais e Métodos

A celulose utilizada em nossos experimentos foi obtida da indústria têxtil sob a forma de algodão bruto. Como meio alcalino foi usado NaOH (Nuclear) e para lavagem do algodão bruto foi utilizado HCl (Carlos Erba). O dissulfeto de Carbono e acetona (Vetec) usados eram P.A. Na preparação do tampão foram utilizados fosfato monobásico de sódio da Reagen e ácido fosfórico Carlos Erba. As soluções dos íons de metais foram preparadas a partir dos seguintes sais: sulfato de cobre penta – hidratado, cloreto de cádmio anidro (J. T. Baker), nitrato de níquel hexa – hidratado e nitrato de chumbo II (Vetec). Como solução ácida para o meio foi usado ácido nítrico (Merck). Todos os sais usados tinham grau analítico P.A. extra puro.

Utilizou-se os corantes azul de metileno (Synth) e vermelho Congo (Merck), de grau analítico P.A. extra puro

Para determinar a quantidade adsorvida dos íons de metais foi utilizado um espectrômetro de absorção atômica (modelo Varian 1475) e para os corantes, um espectrofotômetro (UV-visível Metrolab 1700). As soluções salinas e de corantes foram agitadas num agitador magnético (MQAMA 301) e mantidas à temperatura constante através de um banho termostatizado (MQBTC 99-20).

O xantato de celulose foi caracterizado por técnica de infravermelho utilizando um espectrofotômetro (Perkin Elmer modelo 16PC) com pastilhas de KBr. E através da análise de CHNS modelo (CE INSTRUMENTS, CHNS EA 100) foi determinada a porcentagem

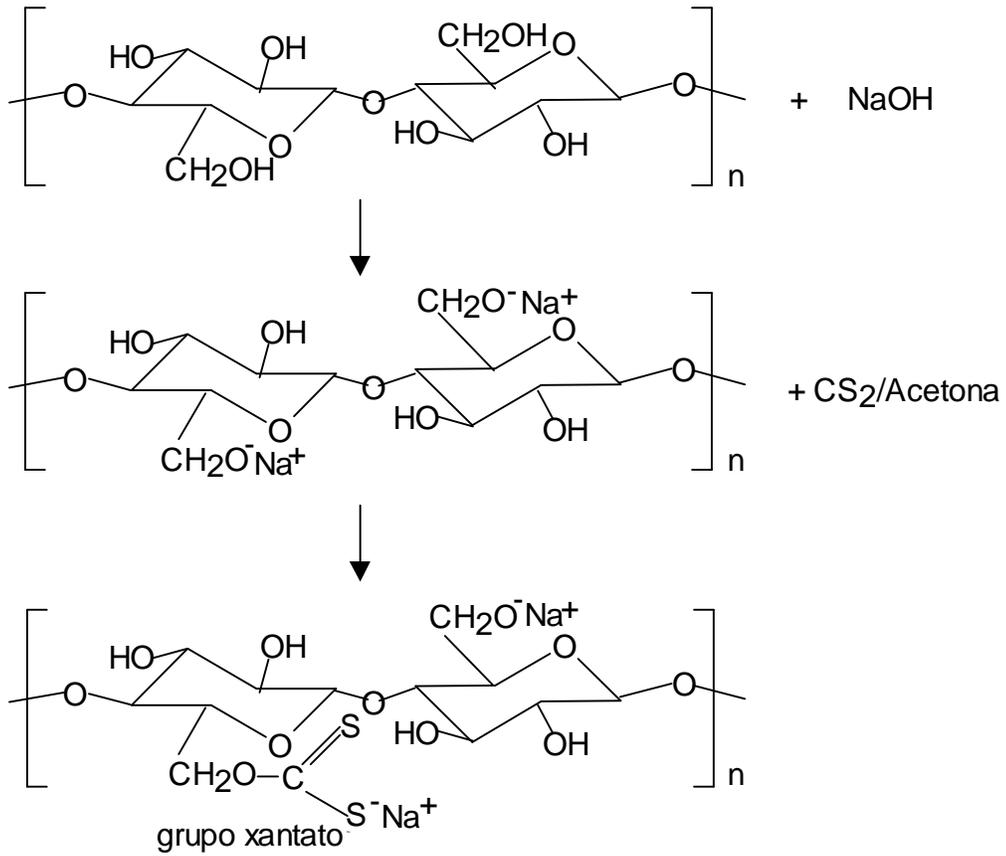
de enxofre na amostra.

3.2 Preparo do Xantato de Celulose

Foi pesado 1,5 g de algodão, obtido da indústria têxtil, e lavado com HCl 0,1 mol/L a fim de eliminar o excesso de ferro presente no mesmo. Após esta lavagem, o algodão foi colocado em um erlenmeyer de 250 mL, com 100 mL de NaOH 4,0 mol/L, e deixado no meio reacional com agitação mecânica durante quatro horas.

Após o tempo estabelecido, a celulose sódica foi retirada do meio reacional e filtrada a vácuo. Foi então adicionada a um erlenmeyer de 125 mL contendo 30 mL de dissulfeto de carbono e 15 mL de acetona, e agitado durante 3 horas. O xantato de celulose obtido foi filtrado a vácuo, e lavado com uma solução de tampão 0,1 mol/L de fosfato, pH 8,0 a fim de neutralizar o mesmo. O xantato de celulose foi caracterizado por espectroscopia no infra vermelho.

A **Equação 1** mostra o processo descrito acima:



(1)

3.3 Preparação das Soluções de Níquel, Cobre, Chumbo e Cádmio

Foram preparadas soluções aquosas de quatro metais: cobre, níquel, cádmio e chumbo.

Foram pesados 0,6 g de sulfato de cobre penta – hidratado o qual continha 0,15 g de cobre, dissolvido em água destilada até a obtenção de uma solução de concentração 600 ppm de íons do metal cobre (9,4 mM), esta solução foi usada para os experimentos cinéticos e construção das isothermas de adsorção. Para o níquel foram utilizados 0,62 g de nitrato de níquel hexa – hidratado, que resultou em 0,125 g de níquel, o qual foi diluído em água destilada e cuja concentração final ficou em 500 ppm de íons do metal níquel (8,5 mM), esta solução também foi utilizada para os experimentos cinéticos e isothermas de adsorção. Para o chumbo, foram pesados 0,4 g de nitrato de chumbo II, que continha 0,25g de chumbo, o sal foi diluído em água destilada até a obtenção de uma solução de concentração 1000 ppm de íons do metal chumbo (4,8 mM). Para o cádmio, foram usados 0,041 g de cloreto de cádmio anidro que continha 0,025 g de cádmio. O sal também foi diluído em água destilada e obtida uma solução de concentração 100 ppm de íons do metal cádmio (0,89 mM). Estas concentrações de íons de metais foram necessárias devido às posteriores diluições das alíquotas e capacidade de leitura na absorção atômica (cobre, máximo 5 ppm; níquel, máximo 5 ppm; cádmio, máximo 1 ppm e chumbo, máximo 10 ppm). Os sais utilizados não sofreram nenhum tratamento prévio antes da diluição em água destilada, como secagem ou acidificação. As soluções para as curvas padrões para análise na absorção atômica foram feitas de acordo com o limite máximo de detecção da absorção atômica para cada íon de metal. As soluções foram acidificadas com ácido nítrico 10%.

Para cada curva cinética, foi feita uma amostra padrão (branco) para evitar possíveis erros na preparação das soluções padrões e nas análises pelo absorção atômica. Não foram realizadas curvas analíticas como padrões dos íons de metais.

3.4 Preparação das Soluções Aquosas de Corante

Para os estudos de adsorção dos corantes no xantato de celulose foram utilizados o azul de metileno e o vermelho congo.

As soluções de azul de metileno e vermelho congo foram preparadas em água destilada nas concentrações de 200 ppm (0,63 mM) e 500 ppm (0,72 mM), respectivamente.

Foram determinados os comprimentos de onda de máxima absorção dos corantes, onde o azul de metileno apresentou absorção em 665 nm e o vermelho congo em 500 nm. Estes foram fixados para os estudos cinéticos e de obtenção das isotermas de adsorção.

O azul de metileno é um corante catiônico pertencente a classe das triazinas.³² Sua estrutura é representada pela **Figura 7**

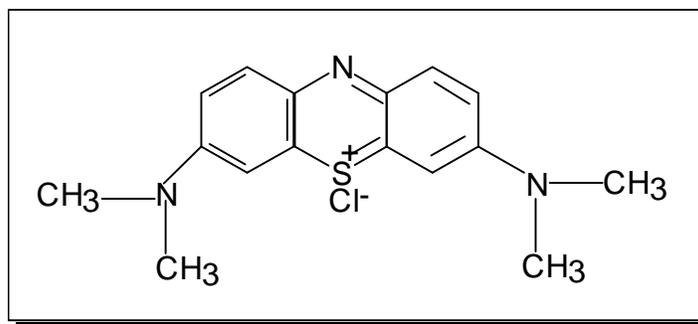


Figura 7: Estrutura do azul de metileno

O vermelho congo é um corante aniônico, solúvel em água. Sua estrutura é representada pela **Figura 8**.

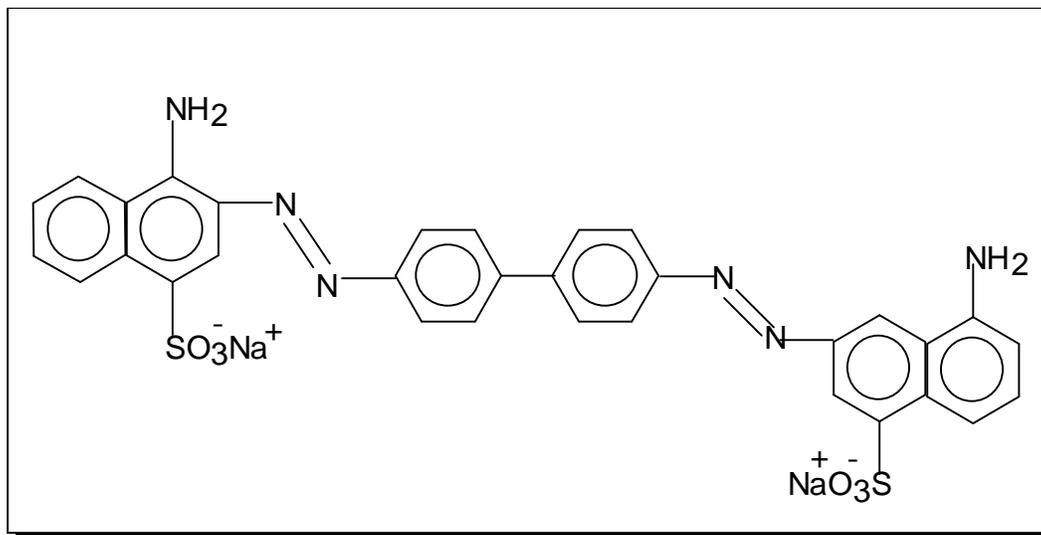


Figura 8: Estrutura do vermelho congo.

3.5. Estudo da Adsorção dos Íons de Metais Sobre o Xantato de Celulose

3.5.1. Cinética de Adsorção

Como procedimento geral foi montado o equipamento para ser utilizado nos experimento de adsorção conforme a **Figura 9**. A aparelhagem consta de um reator de camisa termostatizado por um banho termocriostático, e um agitador magnético.

Em um reator de camisa de 125 mL foi adicionado 0,5 g de xantato de celulose e 30 mL de solução aquosa dos sais metálicos em estudo (cobre, cádmio, chumbo e níquel). O reator foi acoplado a um banho termostático e agitado durante 24 horas a temperatura constante. O pH de cada solução variou de 9 para o cobre, 10 para níquel e chumbo e 11 para o cádmio. Alíquotas de 0,2 mL foram retiradas em tempos pré-determinados para a determinação da quantidade de cada íon de metal na solução em equilíbrio, através do espectrômetro de absorção atômica. Os estudos cinéticos foram realizados nas temperaturas de 25, 30 e 35 °C. As alíquotas retiradas após os tempos determinados foram diluídas a 25 mL com água destilada e 2,0 mL de ácido nítrico 10% para evitar a precipitação dos íons por hidrólise. Após a diluição das alíquotas, as soluções dos íons de metais, apresentavam concentrações destes íons, inferiores às máximas permitidas para as análises no absorção atômica .



Figura 9: Sistema utilizado nos estudos de adsorção.

3.5.2. Isotermas de Adsorção

As isotermas de adsorção dos íons de metais foram obtidas a temperatura ambiente (± 25 °C).

Foram colocados em vários erlenmeyers de 50 mL, 0,25 g de xantato de celulose e 15 mL de solução de cada sal, com concentrações que variavam conforme a **Tabela 7**. O sistema ficou em agitação durante 2 horas, que foi o tempo previsto de acordo com os resultados cinéticos.

Tabela 7: Concentração de íons de metais na solução inicial.

Metais	Concentração inicial de cada íon de metal na solução (ppm)								
	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈	C ₉
Cobre	12	10,8	9,6	8,4	7,2	6	4,8	3,6	2,4
Níquel	10	9	8	7	6	5	4	3	2
Chumbo	20	18	16	14	12	10	8	6	4
Cádmio	2	1,8	1,6	1,4	1,2	1	0,8	0,6	0,4

A **Tabela 7** mostra as concentrações iniciais de cada solução salina para a construção das isotermas de adsorção. Alguns pontos foram abandonados na construção das isotermas devido ao fato de apresentarem leituras duvidosas.

3.6 Estudo da Adsorção de Corantes sobre o Xantato de Celulose

Para os estudos de adsorção de corantes sobre o xantato de celulose foi utilizado o vermelho congo e o azul de metileno.

3.6.1. Cinéticas de Adsorção

Para os testes de adsorção com os corantes utilizou-se o mesmo aparelho usado para a adsorção dos íons de metais mostrado na **Figura 9**.

Para cada experimento, nas temperaturas de 20 °C, 25 °C e 30 °C foram colocados no reator 0,5 g de xantato e 30 mL de solução de cada corante, nas concentrações de 200 ppm para o azul de metileno e 500 ppm para o vermelho congo. Em intervalos de 10 minutos foram coletadas alíquotas de 0,2 mL de solução e diluídas para 25 mL. Após este tratamento foram realizadas as leituras de absorvância em 665 nm para o azul de metileno e 500 nm para o vermelho congo. Estas leituras mostravam a concentração de corante não adsorvido, que ainda estava na solução em equilíbrio.

3.6.2. Isotermas de Adsorção

Foram construídas as isotermas de adsorção para os corantes nas temperaturas de 20 e 26 °C. Os experimentos foram realizados no reator da **Figura 9** usando 100 mg de xantato e 25 mL de solução aquosa de corante com diferentes concentrações (**Tabela 8**). O sistema foi mantido sob agitação por duas horas, em seguida, retirou-se uma alíquota de 5 mL e medida a absorvância em 665 nm para o azul de metileno e 500 nm para o vermelho congo, determinando assim a quantidade de corante que foi adsorvido pelo xantato.

Tabela 8: Concentração inicial do corante em solução.

Corante	Concentração inicial do corante em solução (ppm)				
	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅
Azul de metileno (26°C)	20	16	12	8	4
Azul de metileno (20°C)	20	16	12	8	4
Vermelho congo (26°C)	20	16	12	8	4
Vermelho Congo (20°C)	20	16	12	8	4

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados obtidos no desenvolvimento do trabalho são apresentados na seguinte seqüência:

- Síntese do xantato de celulose;
- Processo de adsorção dos corantes sobre o xantato de celulose e isoterms de adsorção;
- Processo de adsorção dos íons de metais sobre o xantato de celulose e isoterms de adsorção.

4.1. Síntese do Xantato de Celulose

O xantato de celulose foi obtido conforme descrito na parte experimental (**Eq. 1**), analisado e caracterizado por infravermelho e CHNS. O mesmo foi comparado com a celulose que serviu de matéria prima.

A **Figura 10** mostra o Espectro no infravermelho da celulose. Podemos observar uma banda larga próxima de 3500 cm^{-1} que indica estiramento (OH) das hidroxilas presentes na celulose, e o estiramento (C—O) predomina entre 1100 e 1000 cm^{-1} , sendo que nesta região as bandas vibracionais do xantato de celulose se diferenciam da celulose.

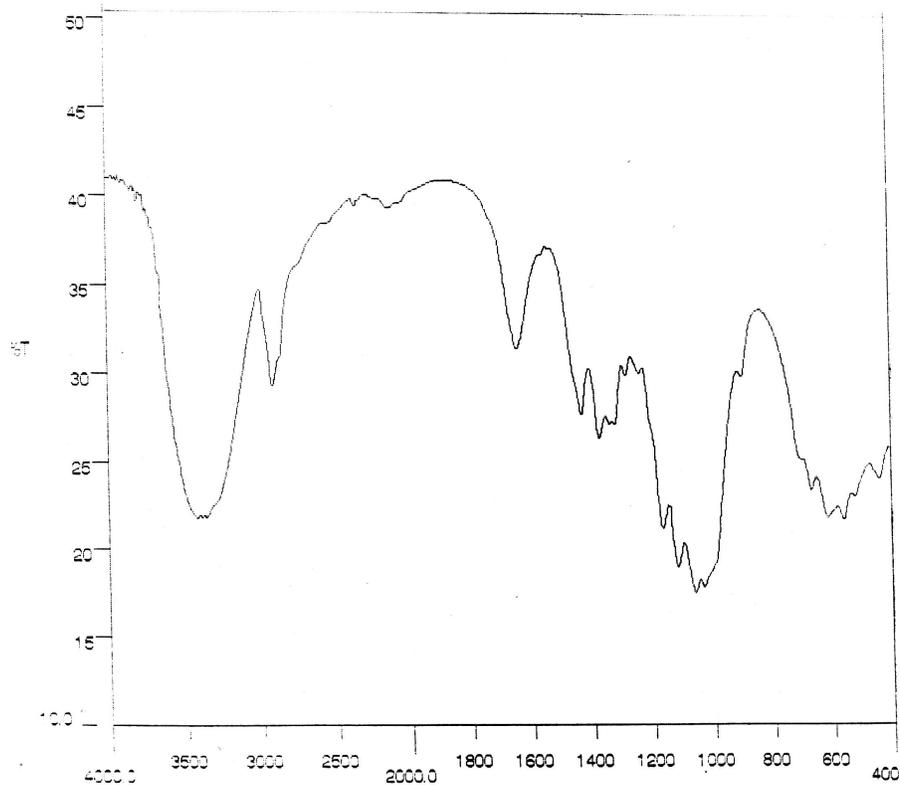


Figura 10: Espectro no infravermelho da celulose

O xantato de celulose (**Figura 11**) apresenta uma banda vibracional entre 700 e 600 cm^{-1} , muito fraca, resultante do estiramento (C—S). Entre 1250 e 1020 cm^{-1} encontramos a banda vibracional do estiramento (O—C=S), bem diferente da celulose, nesta mesma região.

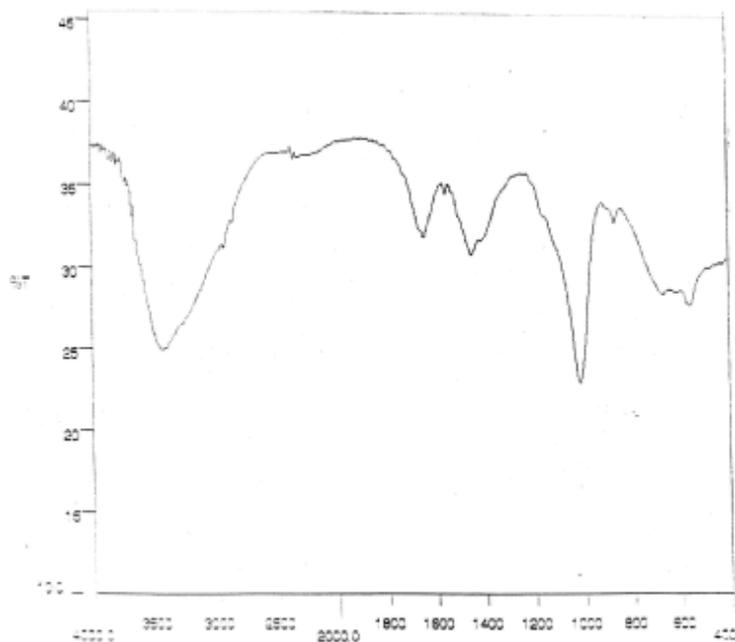


Figura 11: Espectro no infravermelho do xantato de celulose

O espectro apresentado na **Figura 11** confirma a obtenção do xantato de celulose. quando variou-se a concentração de NaOH na preparação do xantato de celulose foram observadas mudanças no espectro do xantato. Observamos que quanto maior a concentração de NaOH mais fraca é a banda vibracional do estiramento (O—C=S) entre 1250 e 1020 cm^{-1} . Porém em concentrações alcalinas acima de 4,5 mol/L, a celulose sódica dissolve-se muito, diminuindo a quantidade de xantato de celulose obtido, por esta razão, a concentração ideal de NaOH para a preparação do xantato de celulose está entre 4 e 4,5 mol/L.

Os resultados do CHNS mostraram uma porcentagem de enxofre na amostra igual a 4,97%, sendo que o valor calculado foi de 5,17% em relação a sua fórmula mínima, resultando num erro relativo de 4,02%.

4.2. Estudo da Adsorção de Corantes Sobre o Xantato de Celulose

4.2.1. Cinética de Adsorção

Os estudos da adsorção dos corantes azul de metileno e vermelho congo sobre o xantato de celulose foram realizados nas temperaturas de 20 °C, 25 °C e 30 °C. As **Figuras 12 e 13** mostram os melhores resultados cinéticos para os dois corantes, após as duplicatas. Em ambos os casos observa-se que a adsorção dos corantes é favorecida pelo aumento da temperatura.

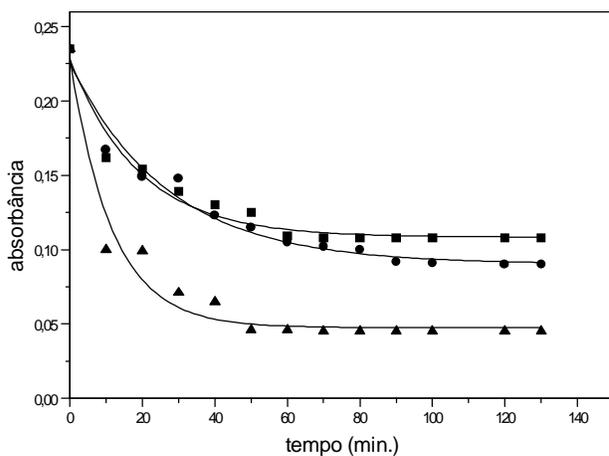


Figura 12: Cinética de adsorção do corante azul de metileno nas temperaturas (■) 20 °C, (●) 25 °C e (▲) 30 °C. (30 mL de corante de concentração 200 ppm e 0,5 g de xantato de celulose).

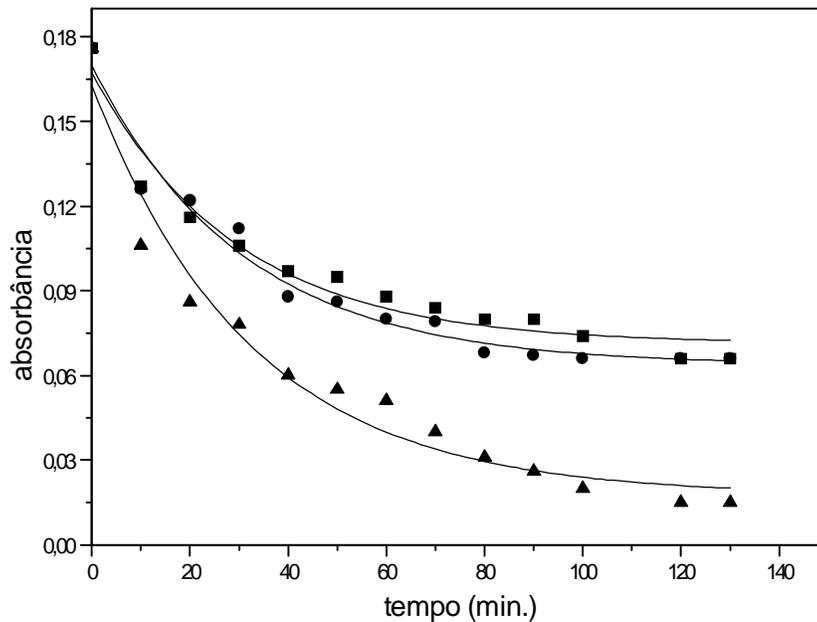


Figura 13: Cinética de adsorção do corante vermelho congô nas temperaturas (■) 20 °C, (●) 25 °C e (▲) 30 °C. (30 mL de corante de concentração 500 ppm e 0,5 g de xantato de celulose).

Para o azul de metileno o tempo para alcançar o equilíbrio de adsorção foi de aproximadamente 60 minutos, e para o vermelho congô o equilíbrio é alcançado em aproximadamente 120 minutos. Em ambos os casos observa-se, através das curvas cinéticas, um decaimento acentuado entre as duas primeiras temperaturas e a temperatura de 30 °C.

A **Tabela 9** mostra o melhor resultado de porcentagem de adsorção encontrado para duas corridas cinéticas dos corantes sobre o xantato de celulose.

Tabela 9: Porcentagem máxima de adsorção dos corantes, de acordo com as cinéticas.

Temperatura (°C)	<i>Azul de metileno</i>	<i>Vermelho congo</i>
20	54,0 %	62,5 %
25	62,0 %	62,5 %
30	81,0 %	91,0 %

O tratamento cinético para o comportamento das curvas observadas nas **Figuras 12 e 13** é de primeira ordem. Portanto, aplicando-se a **Equação 11** foram calculadas as constantes de velocidade aparente (k_{obs}) para as cinéticas de adsorção nas diferentes temperaturas.

$$\ln (A_t - A_\infty) = -k_{obs} t + \ln (A_0 - A_\infty)$$

(11)

Onde:

A_t absorvância no tempo igual a t

A_∞ absorvância no tempo infinito (tempo no qual a adsorção alcança o seu equilíbrio)

A_0 absorvância no tempo t igual a zero

k_{obs} constante de velocidade aparente.

Ao se construir um gráfico de $\ln (A_t - A_\infty)$ versus **tempo**, de acordo com a **Equação 11**, obteve-se uma reta com coeficiente angular igual a $-k_{obs}$.

A **Figura 14** mostra o comportamento cinético para a adsorção do azul de metileno em xantato de celulose a 25 °C.

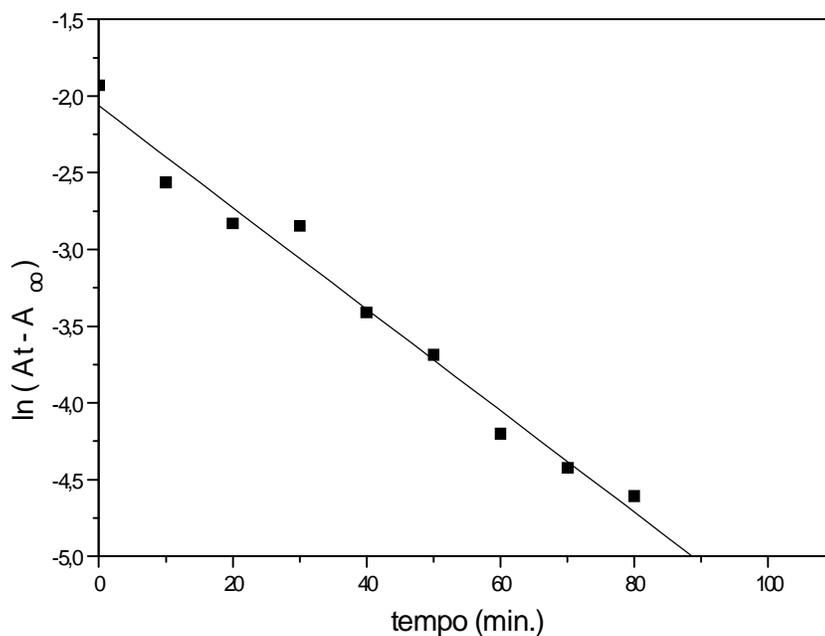


Figura 14: Linearização da cinética de adsorção do azul de metileno a 25 °C em xantato de celulose, de acordo com a **Equação 11**. ($r=0,98968$).

A **Tabela 10** mostra as constantes de velocidade observadas para as demais cinéticas do azul de metileno e do vermelho congo nas diferentes temperaturas.

Tabela 10: Efeito da temperatura na constantes de velocidade de adsorção do azul de metileno e do vermelho congo.

Temperatura	Azul de metileno			<i>Vermelho congo</i>		
	$10^4 k_{obs}, \text{seg}^{-1}$		Média $10^4 k_{obs},$ seg^{-1}	$10^4 k_{obs}, \text{seg}^{-1}$		Média $10^4 k_{obs},$ seg^{-1}
	Experim.	Duplicata		Experim.	Duplicata	
293,15 K	6,25	6,80	6,52 $\pm 0,28$	4,27	4,71	4,49 $\pm 0,22$
298,15 K	7,30	7,32	7,31 $\pm 0,01$	4,56	4,88	4,72 $\pm 0,16$
303,15 K	8,75	9,15	8,95 $\pm 0,20$	4,90	5,15	5,02 $\pm 0,12$

A partir dos dados das constantes de velocidade e aplicando a equação linearizada de Arrhenius foi possível determinar a energia de ativação (**Ea**) para o processo através de um gráfico de $\ln k_{obs}$ versus $1/T$ (**Equação 12 e 13**). O coeficiente angular da reta obtida é igual $-Ea/R$ (**Figuras 15 e 16**).³⁴

$$k_{obs} = A \exp^{-Ea/RT}$$

(12)

$$\ln k_{obs} = \ln A - Ea/RT$$

(13)

Onde,

Ea = energia de ativação

A = fator de frequência de colisões por segundo

R = constante dos gases; 1,987 cal.K⁻¹.mol⁻¹

T = temperatura absoluta (kelvin).

A **Tabela 10** mostra que não é registrado um aumento significativo no valor da constante cinética observada. Considerando que a adsorção dos corantes nas fibras ocorre à temperaturas mais elevadas, supõe-se que acima de 30 °C poderíamos obter valores mais expressivos.

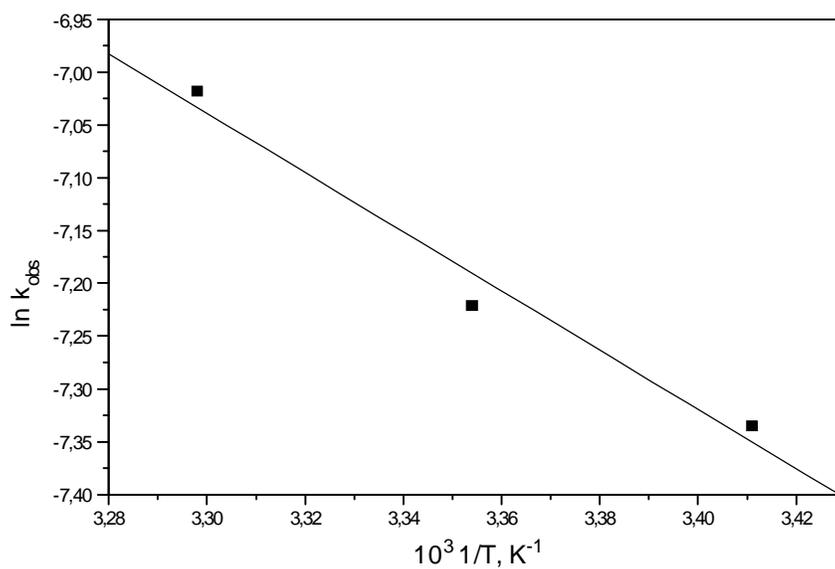


Figura 15: Variação de k_{obs} em função de $1/T$ para a adsorção do azul de metileno em xantato de celulose.

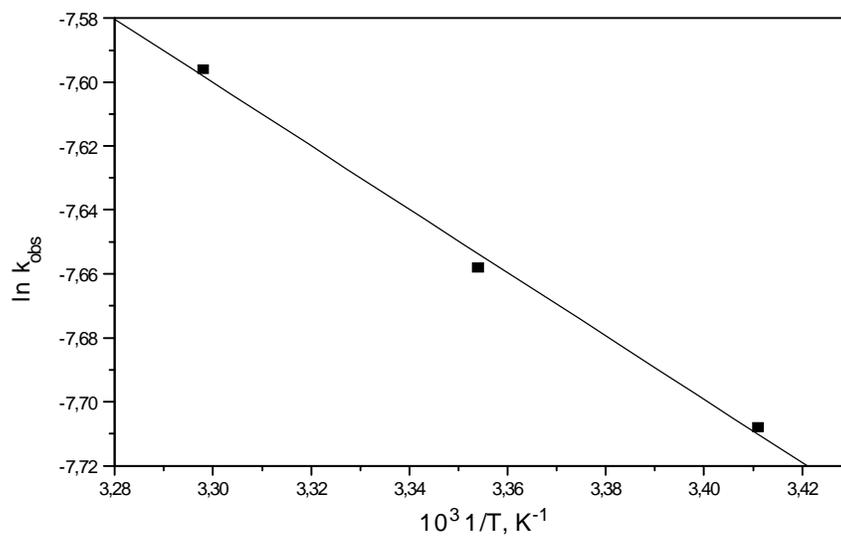


Figura 16: Variação de k_{obs} em função da temperatura para a adsorção do vermelho congo em xantato de celulose.

A **Tabela 11** mostra a energia de ativação calculada para a adsorção dos corantes na superfície do xantato de celulose.

Tabela 11: Valores da Ea na adsorção dos corantes sobre a superfície do xantato de celulose.

Corante	Ea (kcal/mol)	Coef. Cor. Linear (r)
Azul de metileno	5,56	0,9890
Vermelho congo	1,97	0,9983

A partir dos dados cinéticos foram calculados os valores da entalpia de ativação (ΔH^\ddagger), entropia de ativação (ΔS^\ddagger) e energia livre de ativação (ΔG^\ddagger), através da equação de Eyring (14).

$$k_{obs} = (k_B T) / h \cdot \exp^{\Delta S^\ddagger / R} \cdot \exp^{-\Delta H^\ddagger / RT}$$

(14)

Onde,

k_B é a constante de Boltzmann = $1,38066 \times 10^{-3}$ Joule. K^{-1}

h é a constante de Planck = $6,626 \times 10^{-34}$ Joule. seg

T é a temperatura absoluta

R é a constante dos gases = $1,987 \text{ cal.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

A linearização da **Equação 14** leva a **Equação 15** a qual possibilita o cálculo de ΔH^\ddagger através do coeficiente angular do gráfico de $\ln k_{obs}/T$ versus $1/T$ (**Figuras 17 e 18**).

$$\ln k_{obs}/T = \ln A - \Delta H^\ddagger/RT$$

(15)

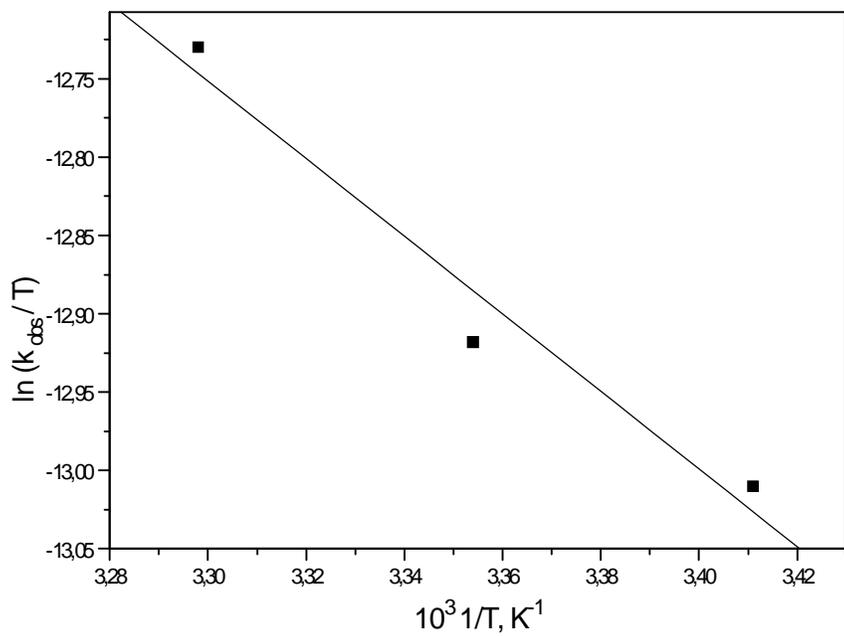


Figura 17: Gráfico de $\ln k_{obs}/T$ versus $1/T$ para a adsorção do azul de metileno em xantato de celulose. (r) 0,97996

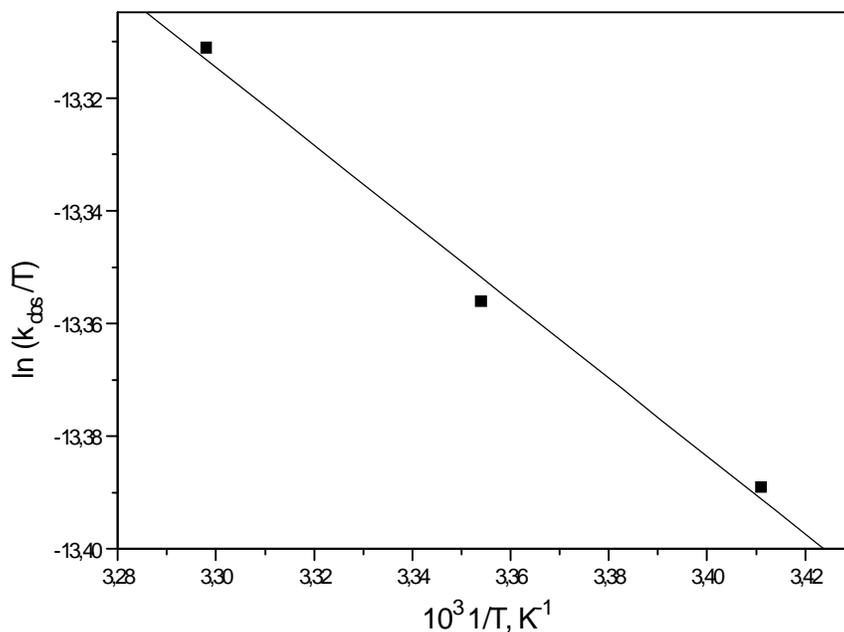


Figura 18: Gráfico de $\ln k_{obs}/T$ versus $1/T$ para a adsorção do vermelho congo no xantato de celulose (r) 0,99561.

O valor de ΔH^\ddagger determinado foi de 4,91 kcal/mol para o azul de metileno e 1,37 kcal/mol para o vermelho congo.

Os valores da energia livre de ativação podem ser calculados para as diferentes temperaturas na qual realizaram-se os experimentos de adsorção, diretamente pela equação de Eyring, que pode ser rearranjada fornecendo a **Equação 16**.³⁴

$$\Delta G^\ddagger = RT \ln (k_B T/h \cdot k_{obs})$$

(16)

O valor médio de ΔG^\ddagger encontrado para o azul de metileno foi de 49,01 kcal/mol e para o vermelho congo 49,27 kcal/mol.

A entropia de ativação foi calculada pela relação $\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger$, em que a temperatura usada foi de 298,15 K. Os valores encontrados foram $-147,91$ cal/mol.K para o azul de metileno e $-160,65$ cal/mol.K para o vermelho congo.

A **Tabela 12** relaciona todas as constantes termodinâmicas calculadas para a cinética de adsorção dos corantes azul de metileno e vermelho congo.

Tabela 12: Conteúdos energéticos para a cinética de adsorção dos corantes no xantato de celulose.

Corante	ΔH^\ddagger (kcal/mol)	ΔG^\ddagger (kcal/mol)	ΔS^\ddagger (cal/mol.K)
Azul de metileno	+4,91	+49,01	-147,91
Vermelho congo	+1,37	+49,27	-160,65

Os baixos valores encontrados para a energia de ativação e entalpia de ativação demonstram que a adsorção dos corantes no xantato de celulose é um processo de baixo conteúdo energético.

4.2.2. Isotermas de Adsorção dos Corantes no Xantato de Celulose

A **Figura 19** mostra as isotermas de adsorção do corante azul de metileno nas duas temperaturas estudadas.

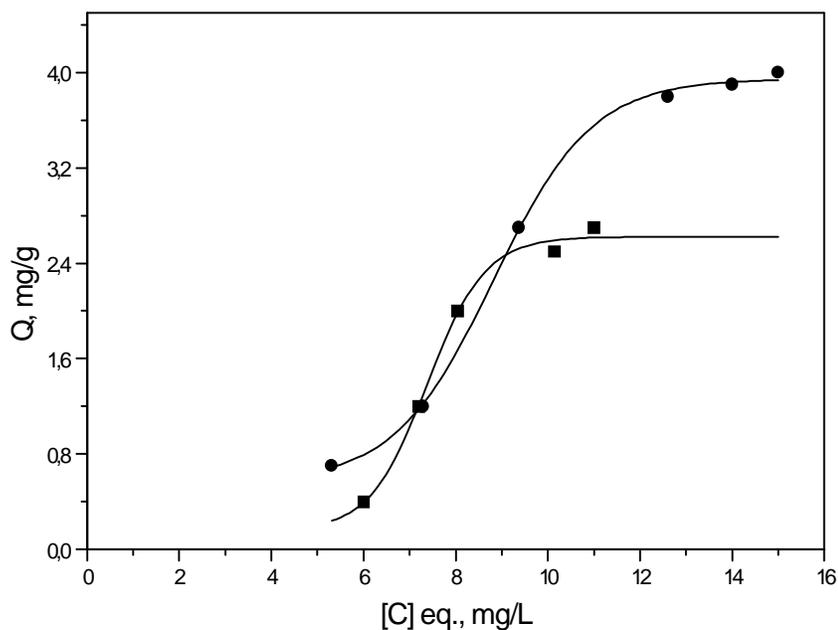


Figura 19: Isoterma de adsorção do corante azul de metileno no xantato de celulose à temperatura de 20 °C (■) e 26 °C (●).

As quantidades adsorvidas foram obtidas após agitação de duas horas a pH igual a 10, onde a massa de adsorvente era de 100mg.

A **Figura 19** mostra um comportamento semelhante entre as duas isotermas tendendo a um equilíbrio com o aumento da concentração do adsorvato. O processo

mostrou ser dependente da temperatura, porém com pouca influência na faixa de temperatura estudada.

O aumento da temperatura favorece a fixação de corantes nas fibras têxteis devido a uma maior disponibilidade dos grupos responsáveis pela adsorção na celulose (hidroxila) e no xantato de celulose (grupo xantato), proporcionando maior abertura das fibras.

A **Figura 20** mostra as curvas de adsorção do vermelho congo nas duas temperaturas estudadas.

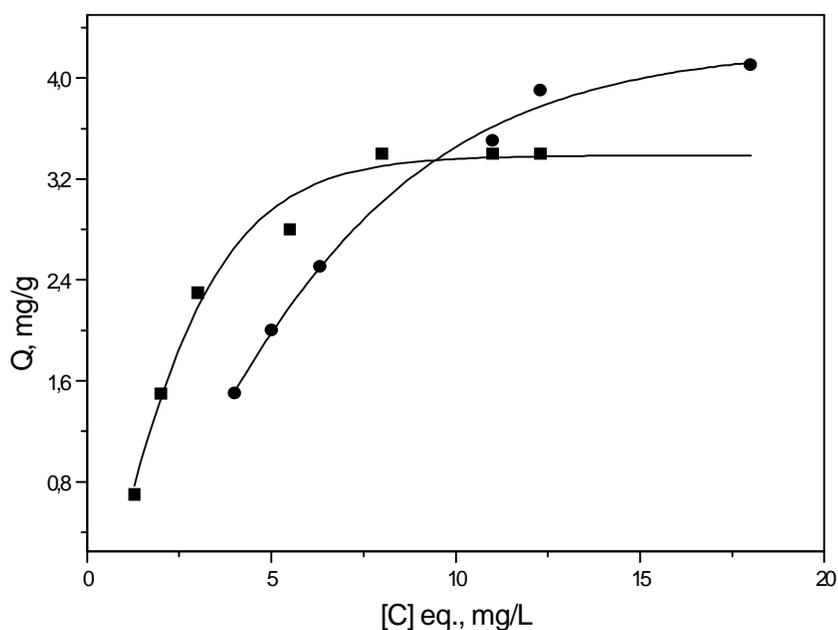


Figura 20: Isotermas de adsorção do corante vermelho congo no xantato de celulose à temperatura de 20 °C(■) e 26 °C (●). Tempo de agitação duas horas, pH 10.

A **Figura 20** mostra que a temperatura influencia na quantidade de corante adsorvido e também na quantidade de corante necessário para atingirmos o ponto de saturação das moléculas do corante sobre o xantato de celulose. Este comportamento se diferencia das isothermas da **Figura 19**, onde o ponto de saturação para as duas temperaturas estão muito próximos, diferenciando-se apenas na quantidade adsorvida com o aumento da temperatura.

Através das diferentes formas lineares das equações de Langmuir e Freundlich mostradas na **Tabela 2**, foram estimados graficamente os coeficientes angular, linear e de correlação linear (r) das isothermas mostradas nas **Figuras 19 e 20**. Os gráficos estão mostrados nas **Figuras 21 e 22**.

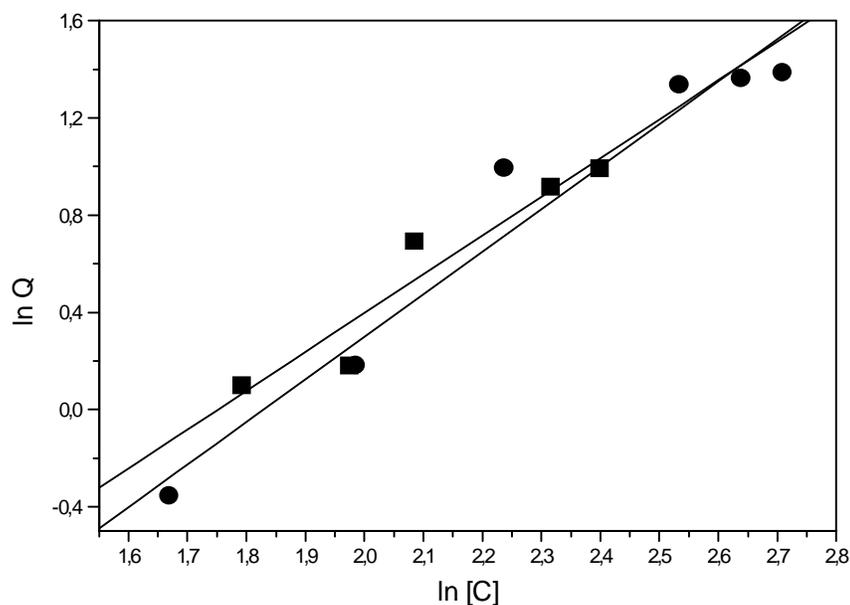


Figura 21: Gráficos linearizados de Freundlich para as isothermas de adsorção do azul de metileno no xantato de celulose (■) 20 °C e (●) 26 °C.

Os gráficos da **Figura 21** foram linearizados de acordo com a **Equação 5** da **Tabela**

2: $\ln Q = \ln k + 1/n \cdot \ln[C]$.

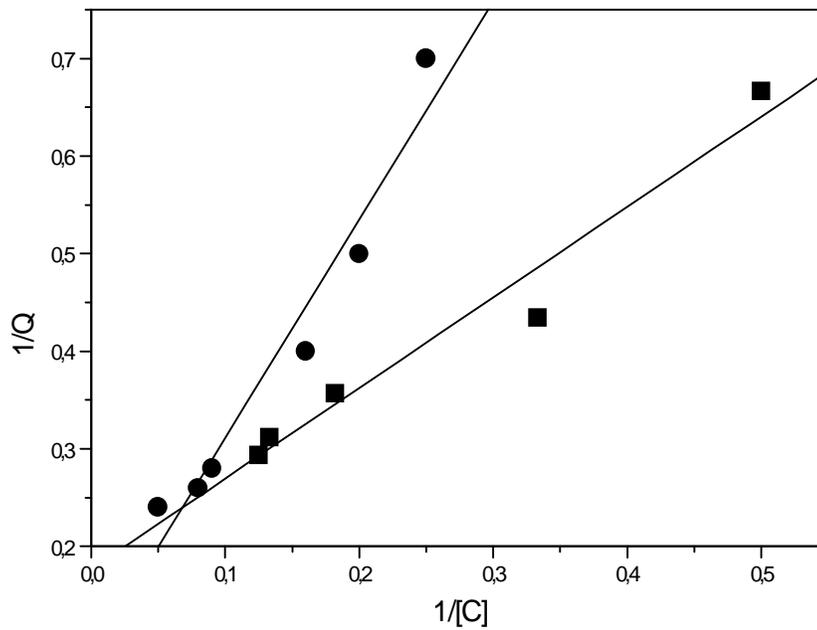


Figura 22: Gráficos linearizados de Langmuir para as isotermas de adsorção do vermelho congo no xantato de celulose a 20 °C (■) e a 26 °C (●).

Os gráficos da **Figura 22** foram linearizados de acordo com a **Equação 1** da **Tabela**

2: $1/Q = 1/C_m + (1/K \cdot C_m) \cdot [C]$.

A **Tabela 13** mostra os resultados obtidos para as linearizações das isotermas dos corantes sobre o xantato de celulose.

Tabela 13: Valores de (r) e das constantes de Langmuir e Freundlich para as diferentes linearizações obtidas graficamente para a adsorção dos corantes azul de metileno e vermelho congo no xantato de celulose.

Corantes		Azul de metileno	Azul de metileno	Vermelho congo	Vermelho congo
(a)		20 °C	26 °C	20 °C	26 °C
Coef. de correlação linear	1	0,8722	0,9779	0,9815	0,9749
	2	0,7508	0,8424	0,8326	0,9439
	3	0,9495	0,9093	0,5327	0,8291
	4	0,9495	0,9093	0,5327	0,8291
	5	0,9687	0,9858	0,9473	0,9722
Cte. Freundlich (k) L.mg ⁻¹		0,061	0,040	0,755	0,658
Cte. Langmuir (K) L.mg ⁻¹		-	-	0,192	0,040
Cm, mg.g ⁻¹		-	-	5,627	11,479
(n)		0,630	0,570	1,310	1.480

(a) Equações 1, 2, 3, 4 e 5 da Tabela 2.

As constantes de Freundlich e Langmuir calculadas, foram estimadas dentro dos melhores parâmetros observados graficamente, ou seja coeficiente de correlação (r). A adsorção do corante azul de metileno no xantato de celulose ajusta-se melhor ao comportamento da isoterma de Freundlich, principalmente com o aumento da temperatura,

e não foi possível adaptar os resultados deste corante às linearizações de Langmuir. Porém, a adsorção do corante vermelho congo na superfície do xantato de celulose se ajusta melhor aos parâmetros de Langmuir, principalmente a 26 °C.

As isotermas de Langmuir são empregadas para adsorventes que tenham um número finito de sítios ativos idênticos. Observando a estrutura do xantato de celulose como adsorvente de corantes, é de se esperar que as isotermas possam seguir em alguns casos Langmuir e em outros Freundlich, pois podemos considerar dois sítios ativos (grupos hidroxilas e grupos xantatos). Através da **Tabela 13** podemos ainda destacar a baixa afinidade entre os corantes e o substrato, de acordo com os dados de Freundlich, em que afinidade entre adsorvente e adsorvato aumenta à medida que aumenta o valor da constante da constante adimensional “n”, entre 3 e 10.³⁴ Porém, através da literatura,^{30, 35} é esperado um valor de “n” para a adsorção de corantes entre 0,3 e 0,8.

O mecanismo de adsorção de um corante em uma fibra depende de dois fatores importantes: a estrutura da fibra e do corante.

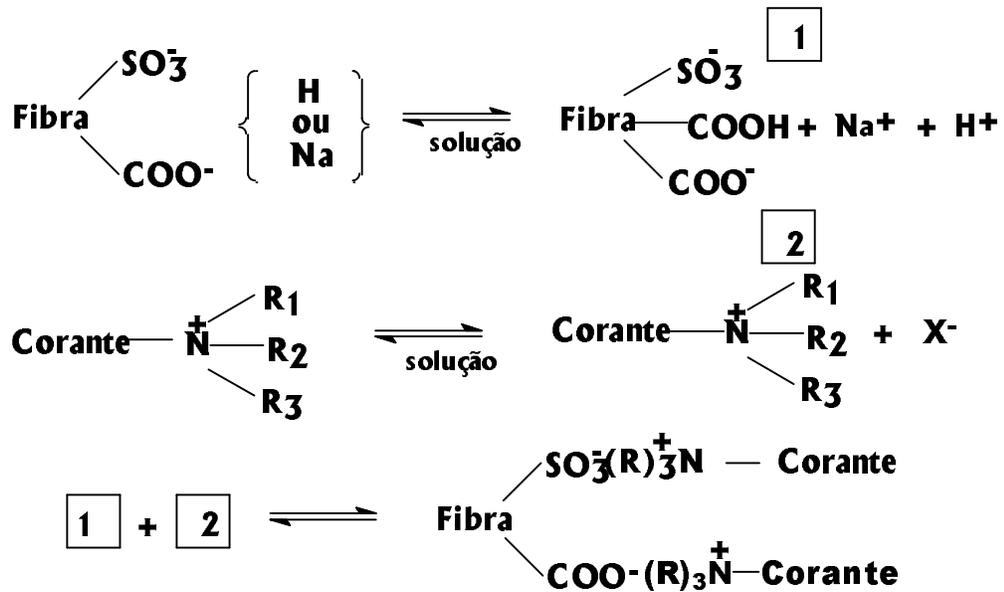
Através das cinéticas de adsorção estudadas, observa-se baixos valores para a energia de ativação que demonstram que o processo ocorre através de forças de interação entre adsorvato e adsorvente muito fracas que induzem à adsorção física. Como o adsorvato é um corante, os grupos responsáveis por esta adsorção podem ser, dependendo do corante, os grupos hidroxilas ou xantatos. A certeza do grupo responsável por cada adsorção só pode ser verificado experimentalmente através da dependência do pH, temperatura, pressão e força iônica.

Nas fibras encontramos regiões cristalinas e amorfas, quanto maior a quantidade de regiões amorfas, maior é a quantidade de água que esta fibra irá absorver e maior é a

probabilidade de adsorção dos corantes em solução aquosa. As fibras com maior quantidade de regiões amorfas estão na seguinte seqüência: raion cuproamoniacoal > raion viscose > algodão mercerizado sem tensão > algodão mercerizado com tensão > algodão > linho > hidroxiceulose > oxiceulose.³⁰ Portanto, observa-se que o algodão (celulose), à medida que vai sofrendo o processo de mercerização (tratamento alcalino) e reação com dissulfeto de carbono, sofre um encurtamento de sua cadeia polimérica, dando origem ao xantato de celulose, que possui mais regiões amorfas propiciando maior absorção de água e conseqüentemente maior adsorção de corantes que tenham afinidade em solução aquosa.

O xantato de celulose possui um grupo ácido (grupo xantato) que pode ser o responsável pela adsorção do corante azul de metileno e alguns grupos hidroxilas não substituídos na xantação que podem ser os responsáveis pela adsorção do corante vermelho congo.

Os corantes catiônicos como o azul de metileno, são sais de bases orgânicas, nas quais o sistema cromóforo está unido ao cátion, sendo o ânion incolor (no azul de metileno o ânion cloreto dissociado em solução). De acordo com a **Tabela 6**, apresentam afinidade por grupos ácidos das fibras de lã, seda, acrílicas e celulose com alguns grupos incluídos após tratamento químico,^{26, 36} como grupo sulfurados, fenólicos ou clorofenólicos que fazem com que se forme um composto insolúvel entre o corante e a fibra. Os corantes catiônicos têm afinidade por fibras acrílicas e um mecanismo simplificado pode ser descrito abaixo:²⁷ (**Equação 18**).



(18)

R= radical alquila de cadeia curta ou H

X= ânion incolor

As seguintes etapas são evidenciadas neste processo: adsorção do corante na superfície da fibra, difusão do corante no interior da fibra e fixação do corante nos grupos ativos da fibra.

O corante azul de metileno possui uma carga positiva deslocalizada (**Figura 6**),²⁷ e o xantato de celulose possui um grupo ácido que é o grupo xantato, portanto a adsorção deste corante sobre o suporte xantato de celulose é realizado através do grupo xantato.

Os corantes aniônicos como o vermelho congo, são corantes do tipo diretos de fórmula geral igual a $\text{R}_1 - \text{N} = \text{N} - \text{X} - \text{N} = \text{N} - \text{R}_2$, onde R_1 e R_2 são derivados do benzeno

ou naftaleno e X é um derivado do tipo benzidina, defenilamina, naftaleno ou difenil uréia, nos quais os grupos azóicos estão situados em posições 1:4 ou 2:6, possibilitando a extensão destas moléculas em uma única direção.^{26, 27} Segunda a teoria de Mayer, da substantividade, a celulose possui uma cadeia molecular linear e os corantes diretos têm suas moléculas orientadas em uma única direção, facilitando a união entre estes corantes e as fibras celulósicas. A **Figura 23** representa esta união.³⁰

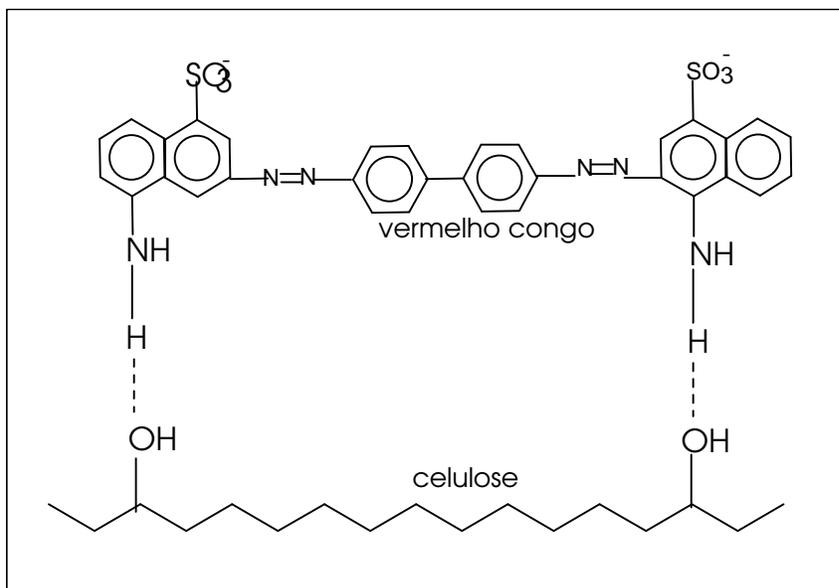


Figura 23: Adsorção do corante vermelho congo pela celulose

Observando a Figura 23, o corante vermelho congo é adsorvido através de ligações de hidrogênio pelas hidroxilas do xantato de celulose que não foram substituídas pelos grupos xantatos.

4.3. Estudo da Adsorção dos Íons de Metais sobre o Xantato de Celulose

Os resultados obtidos para a adsorção dos íons dos metais cobre, níquel, cádmio e chumbo no xantato de celulose são mostrados a seguir através das cinéticas de adsorção e isoterms de adsorção.

4.3.1. Cinéticas de Adsorção

Os estudos cinéticos de adsorção dos íons dos metais cobre níquel, cádmio e chumbo foram feitos nas temperaturas de 25, 30 e 35 °C. Os resultados estão mostrados nas **Figuras 24, 25, 26 e 27.**

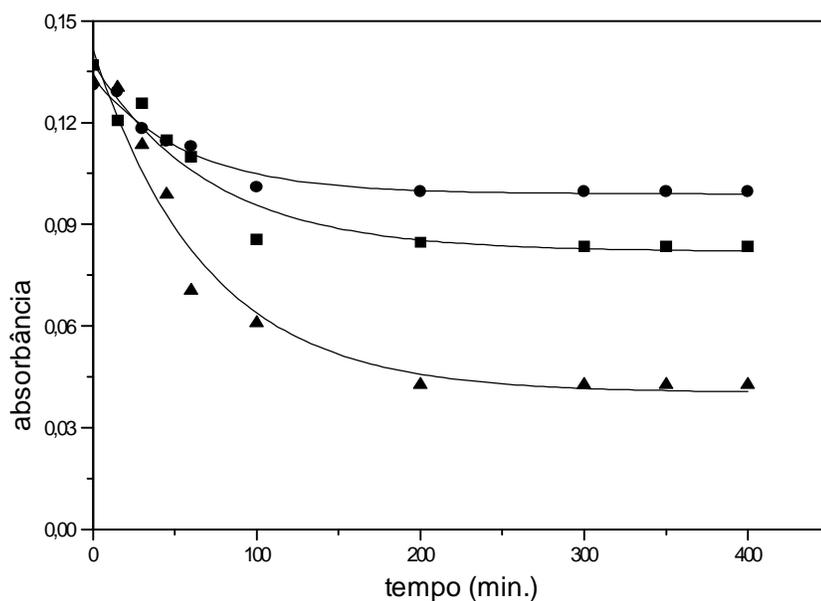


Figura 24: Cinética da adsorção dos íons cobre sobre o xantato de celulose nas temperaturas (■) 25 °C, (●) 30 °C e (▲) 35 °C. Conc. 600 ppm e pH = 9.

As curvas cinéticas da Figura 24 foram obtidas com uma concentração inicial de íons cobre de 600 ppm, massa de xantato 0,5 g e pH 9. Alíquotas de 0,2 mL foram retiradas e diluídas a 25 mL, tendo o branco (primeira leitura) uma concentração uma concentração de 4,8 ppm de cobre.

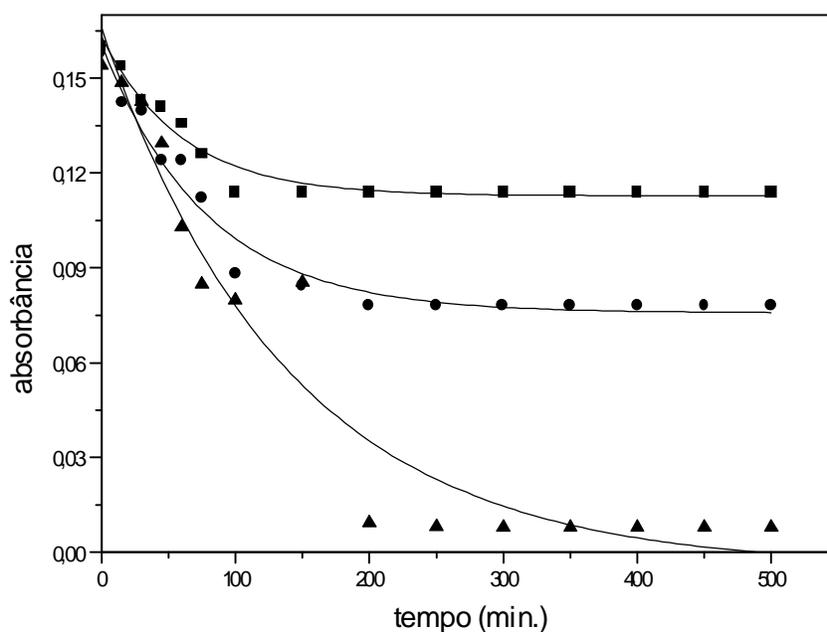


Figura 25: Cinética de adsorção dos íons níquel sobre o xantato de celulose nas temperaturas (■) 25 °C, (●) 30 °C e (▲) 35 °C. Conc. 500 ppm e pH = 10.

A concentração inicial de íons níquel na solução era de 500 ppm, massa de xantato 0,5 g e pH 10. Alíquotas de 0,2 mL foram retiradas e diluídas a 25 mL, tendo o branco uma concentração de 4 ppm.

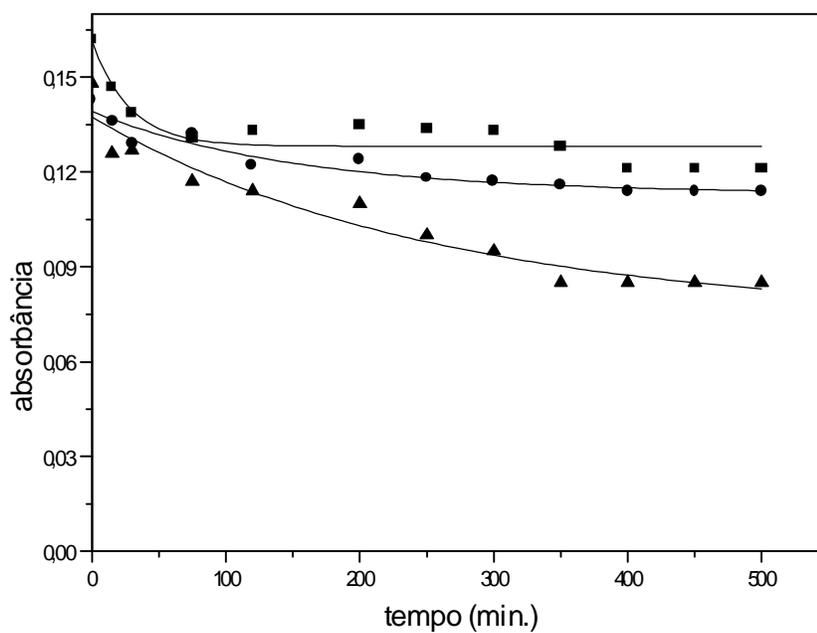


Figura 26: Cinética de adsorção dos íons cádmio sobre o xantato de celulose nas temperaturas (■) 25 °C, (●) 30 °C e (▲) 35 °C. Conc. 100 ppm e pH 11.

A concentração inicial de íons cádmio na solução era de 100 ppm, massa de xantato 0,5 g e pH 11. Alíquotas de 0,2 mL foram retiradas e diluídas a 25 mL, tendo o branco uma concentração de 0,8 ppm.

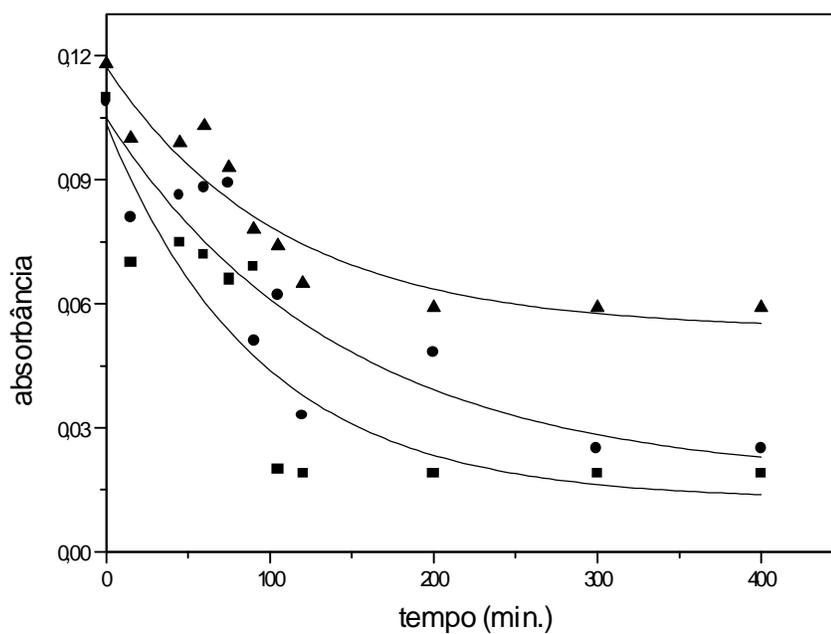


Figura 27: Cinética de adsorção dos íons chumbo sobre o xantato de celulose nas temperaturas (■) 25 °C, (●) 30 °C e (▲) 35 °C. Conc. 1000 ppm e pH 10.

A concentração inicial de íons chumbo na solução era de 1000 ppm, massa de xantato 0,5 g e pH 10. Alíquotas de 0,2 mL foram retiradas e diluídas a 25 mL, tendo o branco uma concentração de 8 ppm.

Através dos gráficos acima observa-se que, com exceção do chumbo, a adsorção é favorecida pelo aumento da temperatura. Para o chumbo, o resultado é o inverso, ou seja, o aumento da temperatura diminui a quantidade adsorvida. O tempo necessário para ocorrer o equilíbrio de adsorção varia com a temperatura e depende do tipo de íon usado.

A **Tabela 14** mostra o percentual de adsorção dos íons de metais nas três temperaturas estudadas.

Tabela 14: Percentagem de adsorção dos íons de metais no xantato de celulose.

Temperatura (oC)	Íons de metais			
	Cobre	Níquel	Cádmio	Chumbo
25	39%	29%	20%	92%
30	27%	52%	20%	77%
35	68%	97%	53%	50%

Conforme a **Tabela 14**, observa-se um aumento na adsorção dos íons, progressivamente ao aumento da temperatura, com destaque para o níquel que apresenta a

maior variação. Este aumento percentual de adsorção é mais pronunciado após os 30 °C, idêntico ao comportamento registrado para os corantes.

As curvas cinéticas observadas na adsorção dos íons metálicos sobre o suporte xantato se assemelham as curvas que caracterizam uma cinética de primeira ordem. Desta forma foram calculadas as constantes cinéticas observadas (k_{obs}) para a adsorção dos íons metálicos, conforme **Equação 11**.

A **Figura 28** mostra um exemplo típico do comportamento cinético para uma corrida do íon de metal níquel a 30 °C.

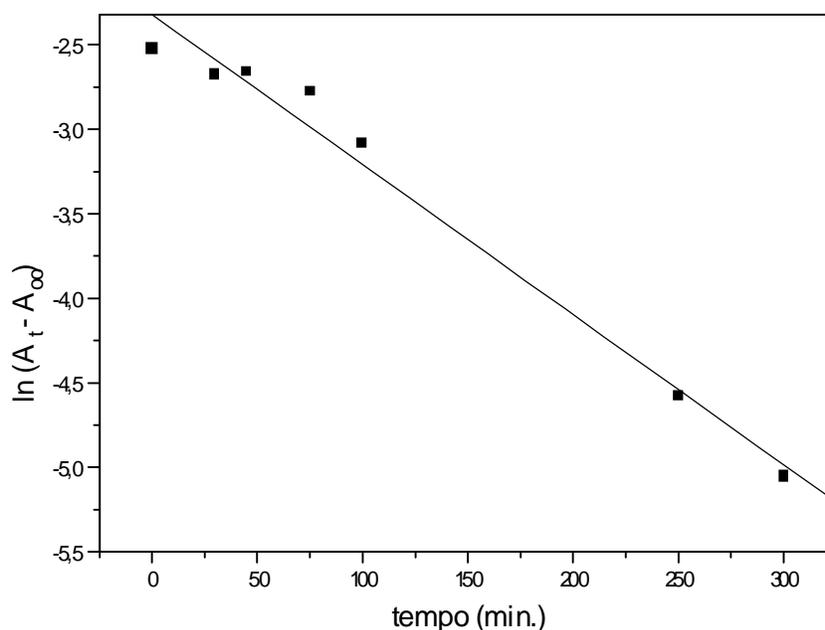


Figura 28: Linearização da cinética de adsorção dos íons de metal níquel a 30 °C em xantato de celulose, de acordo com a **Equação 12**. ($r=0,9907$)

Os valores de k_{obs} são mostrados na **Tabela 15**.

Tabela 15: Valores de k_{obs} para a adsorção dos íons de metais em função da temperatura.

Temperatura	$10^4 k_{obs} \text{ seg.}^{-1}$			
	Cobre	Níquel	Cádmio	Chumbo
298,15	2,00 (r=0,8784)	0,49 (r=0,8881)	0,53 (r=0,7331)	0,93 (r=0,9099)
303,15	1,69 (r=0,8784)	1,04 (r=0,9907)	1,00 (r=0,8601)	3,23 (r=0,8624)
308,15	4,66 (r=0,9511)	3,01 (r=0,8877)	1,77 (r=0,9897)	1,44 (r=0,8956)

A partir dos dados de k_{obs} a diferentes temperaturas foram feitos os gráficos linearizados para o cálculo da energia de ativação mostrados nas **Figuras 29 e 30**, através da Equação de Arrhenius (**Equações 12 e 13**).

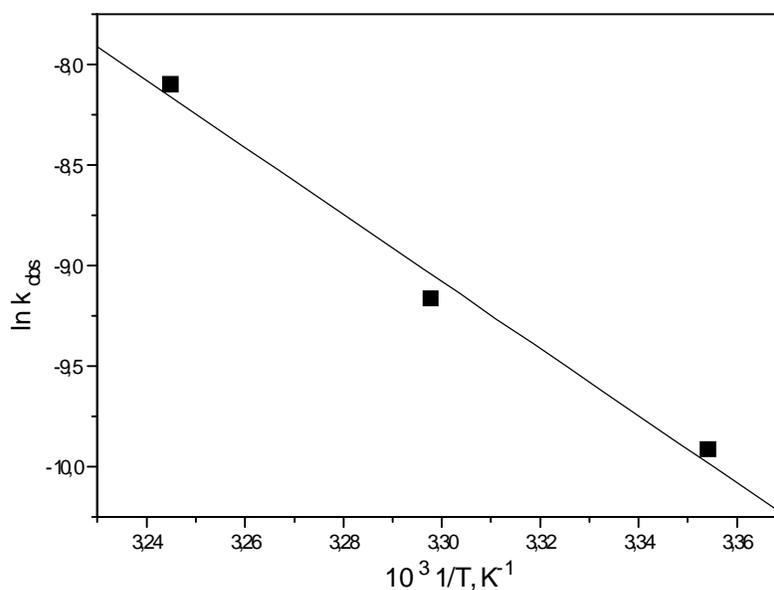


Figura 29: Variação de k_{obs} em função da temperatura para a adsorção dos íons de metal níquel no xantato de celulose. (r) = 0,99567

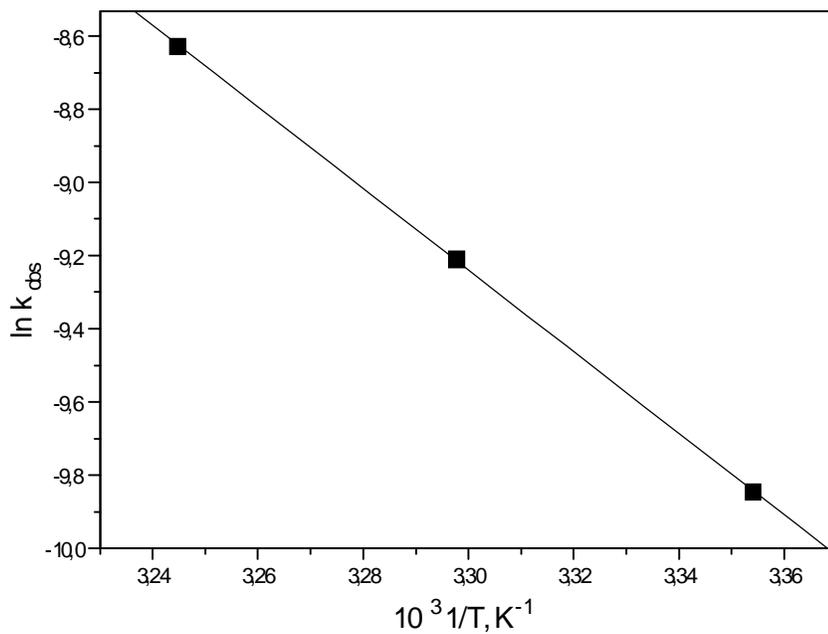


Figura 30: Variação de k_{obs} em função da temperatura para a adsorção dos íons de metal cádmio no xantato de celulose. ($r = 0,99935$)

Não foi possível o cálculo da energia de ativação, entalpia de ativação, entropia de ativação e energia livre de ativação para os íons de metal cobre e chumbo, devido ao desvio muito acentuado da linearidade no gráfico da equação de Arrhenius. A **Tabela 16** mostra os resultados encontrados para a energia de ativação da adsorção dos íons de metais no xantato de celulose.

Tabela 16: Energia de ativação da adsorção dos íons de metais sobre a superfície do xantato de celulose.

Íon de Metal	Energia de ativação (kcal/mol)	Coefficiente de correlação linear (r)
Níquel	34,36	0,99567
Cádmio	22,82	0,99935

Aplicando a equação de Eyring³⁴ (**Equação 14**) aos dados cinéticos, pode-se determinar a Entalpia de ativação (ΔH^\ddagger), energia de ativação (ΔG^\ddagger) e entropia de ativação (ΔS^\ddagger), que estão demonstrados na **Tabela 17**.

As **Figuras 31 e 32** mostram os gráficos linearizados para o cálculo da entalpia de ativação para os íons de metal níquel e cádmio.

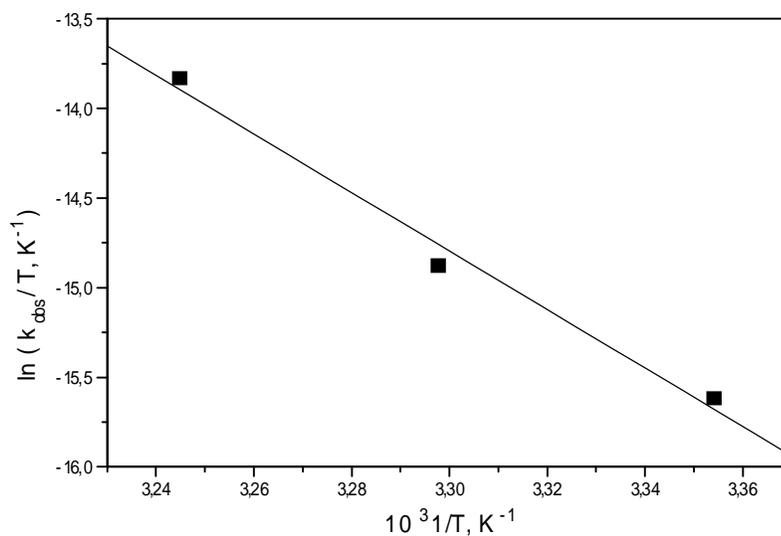
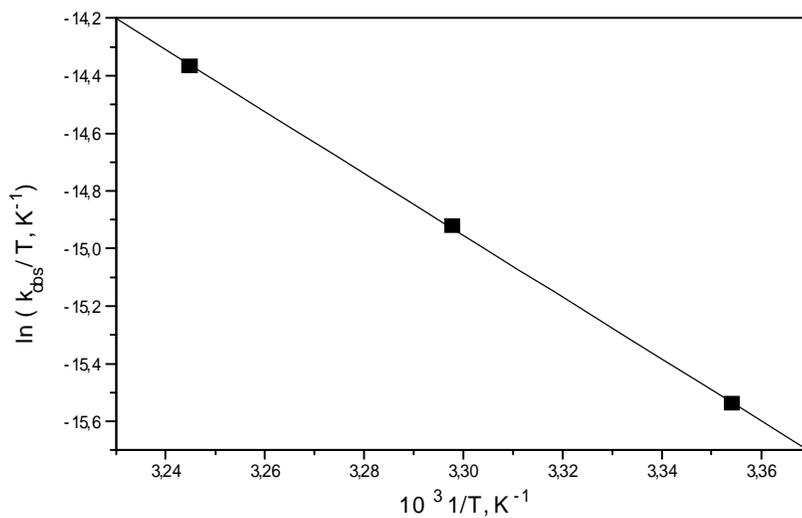


Figura 31: Gráfico de $\ln k_{obs}/T$ versus $1/T$ para a adsorção dos íons de metal níquel em



xantato de celulose. (r) = 0,99457.

Figura 32: Gráfico de $\ln k_{obs}/T$ versus $1/T$ para a adsorção dos íons de metal cádmio em xantato de celulose. (r) = 0,99976.

Tabela 17: Conteúdos energéticos para a cinética de adsorção dos íons de metais no xantato de celulose.

Metal	$\Delta H^\#$ (kcal/mol)	$\Delta G^\#$ (kcal/mol)	$\Delta S^\#$ (cal/mol.K)
Níquel	32	50	-59
Cádmio	21	50	-95

Os dados da **Tabela 17** mostram que os conteúdos energéticos encontrados são maiores que os observados na adsorção dos corantes sobre o mesmo suporte (**Tabela 12**).

As adsorções físicas, como as observadas para os corantes em xantato de celulose, são adsorções que envolvem um baixo conteúdo energético. Quando a adsorção envolve formação de complexos, estas devem envolver uma quantidade muito maior de energia.

4.3.2. Isotermas de Adsorção dos Íons de Metais

Os gráficos referentes as isotermas de adsorção dos íons de metais estão mostrados nas **Figuras 33, 34, 35 e 36**.

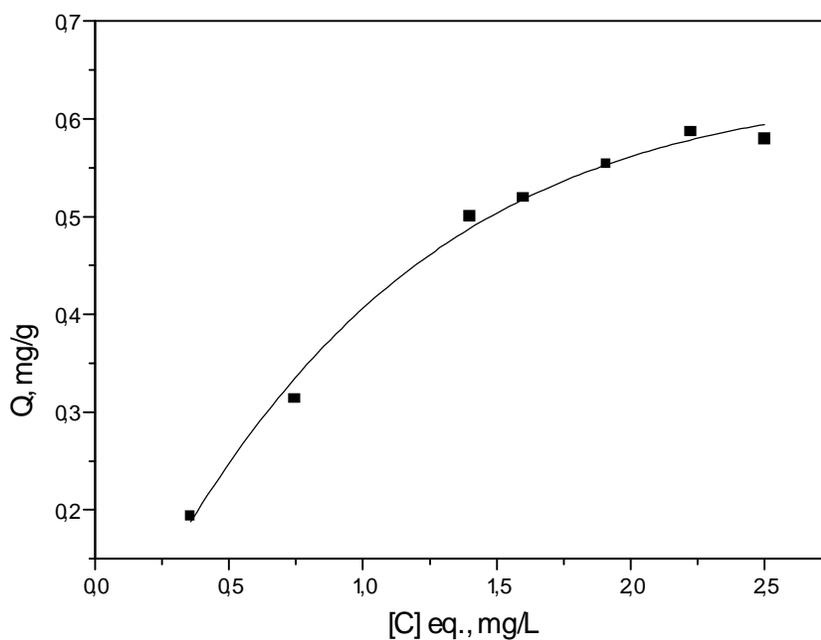


Figura 33: Isotherma de adsorção dos íons de metal cobre no xantato de celulose a temperatura ambiente. Tempo de agitação 12 horas, pH 9.

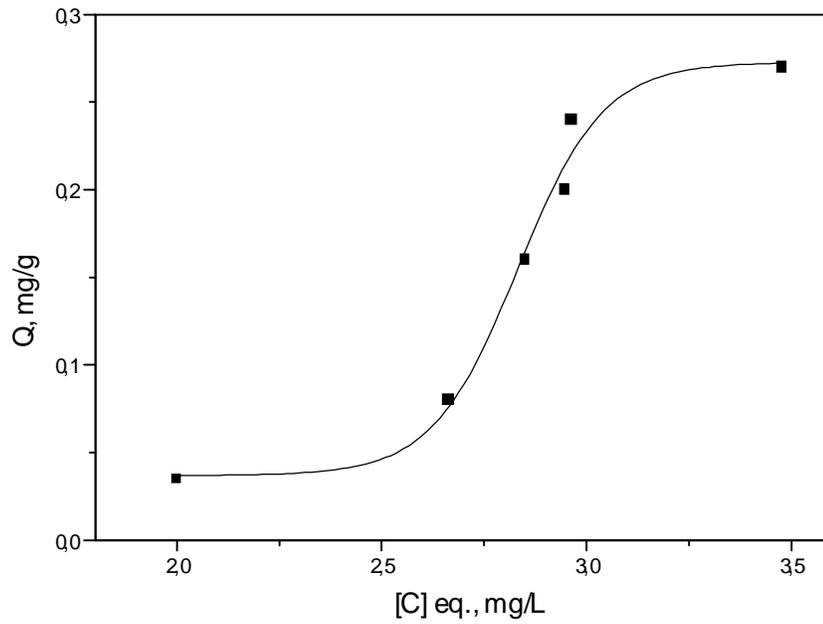


Figura 34: Isotherma de adsorção dos íons de metal níquel no xantato de celulose a temperatura ambiente. Tempo de agitação 12 horas, pH 10.

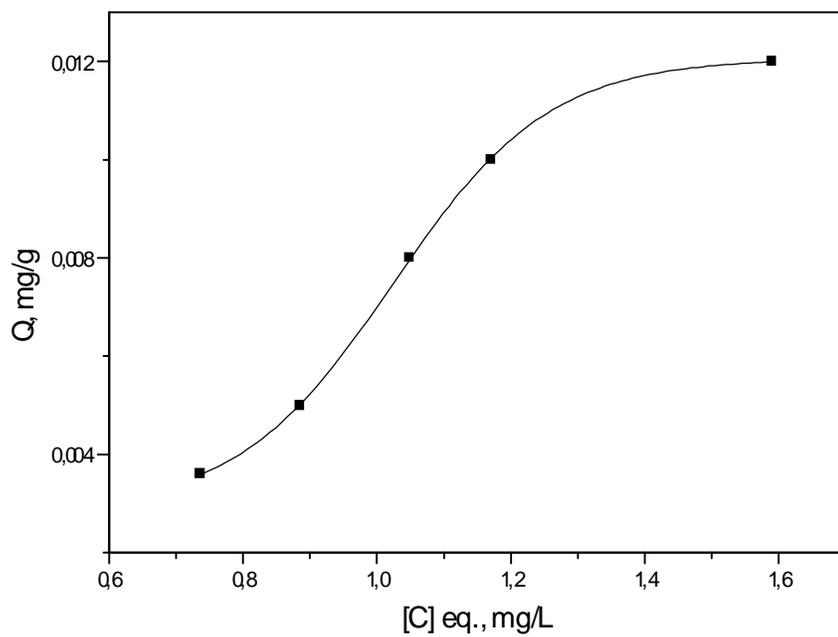


Figura 36: Isoterma de adsorção dos íons de metal cádmio no xantato de celulose a temperatura ambiente. Tempo de agitação 12 horas, pH 11.

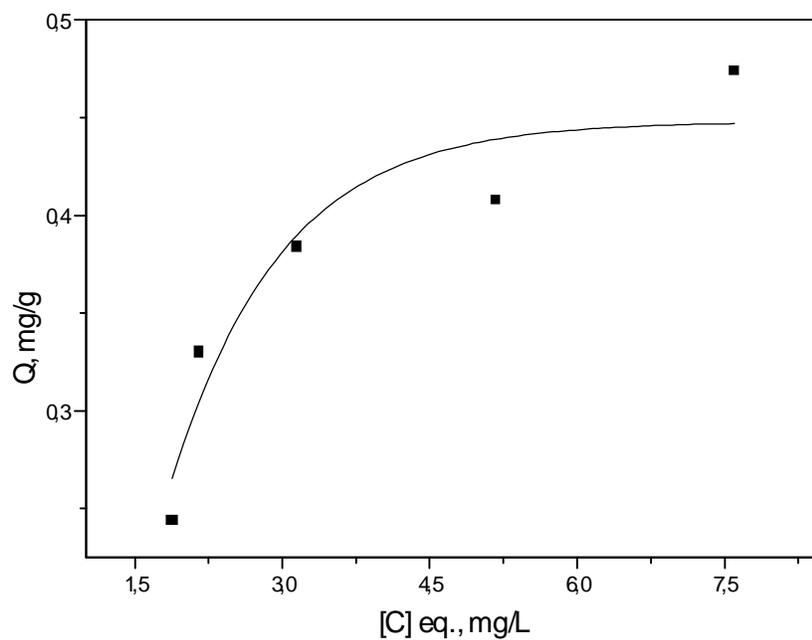


Figura 36: Isotherma de adsorção dos íons de metal chumbo no xantato de celulose a temperatura ambiente. Tempo de agitação 12 horas, pH 10.

A **Tabela 18** mostra os valores de correção linear para as isothermas de acordo com as equações da **Tabela 2**, de Langmuir e Freundlich.

Tabela 18: Coeficiente de correlação linear (r), das linearizações das isotermas de adsorção dos íons de metais no xantato de celulose.

Íons de Metal	Coeficiente de Correlação Linear (r)				
	1	2	3	4	5
Cobre	0,99673	0,98781	0,96715	0,96715	0,99478
Níquel	0,96976	0,91243	0,98528	0,98528	0,95095
Cádmio	0,96252	0,73667	0,87232	0,87232	0,96893
Chumbo	0,91514	0,98378	0,78812	0,78812	0,90789

Os melhores resultados, ou seja, as melhores correlações, de acordo com os dados da **Tabela 18**, são mostrados nas **Figuras 37, 38, 39 e 40**. Apesar dos íons níquel e cádmio apresentarem bom coeficiente de correlação linear em relação as isotermas de Langmuir, não foi possível adaptar os dados para estas isotermas devido aos seus coeficientes angulares e lineares.

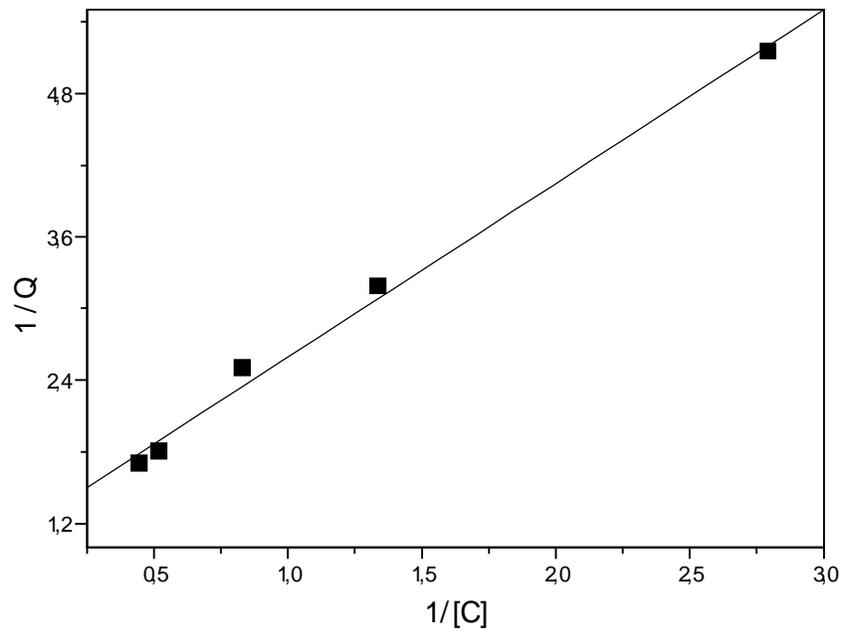


Figura 37: Linearização de acordo com o modelo de Langmuir (eq. 1), Tabela 2: $1/Q = 1/C_m + (1/K.C_m.[C])$, referente a isoterma de adsorção dos íons de metal cobre no xantato de celulose.

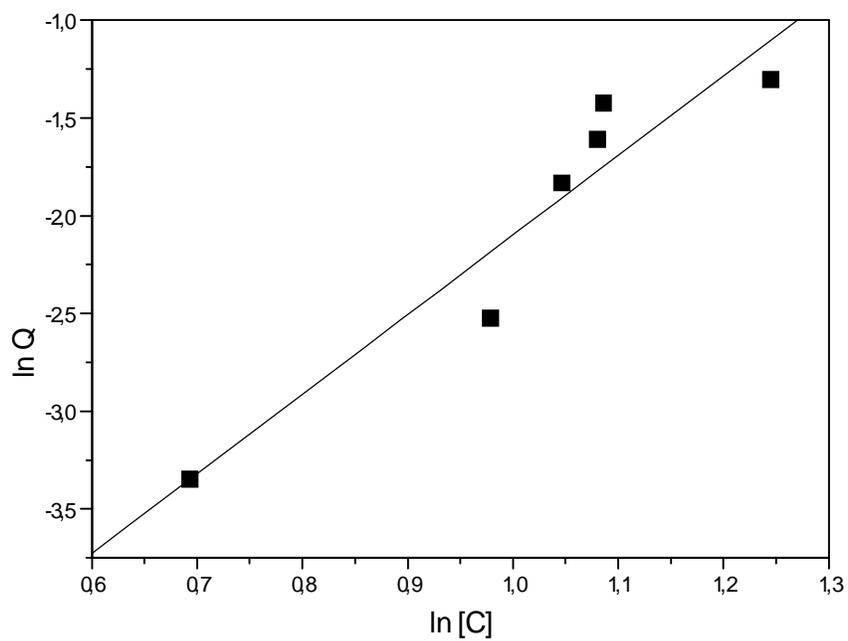


Figura 38: Linearização de acordo com o modelo de Freundlich (eq. 5), Tabela 2: $\ln Q = \ln k + 1/n \cdot \ln [C]$, referente a isoterma de adsorção dos íons de metal níquel no xantato de celulose.

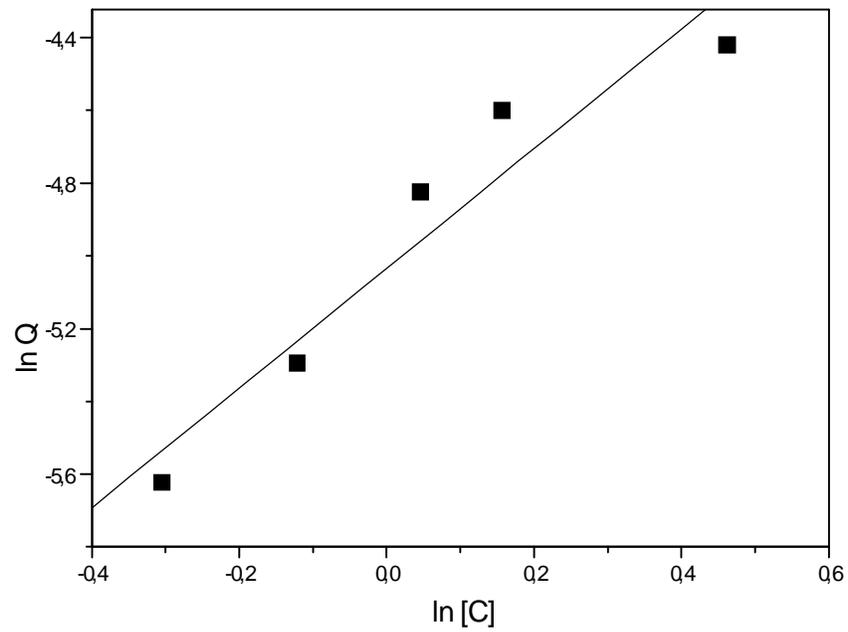


Figura 39: Linearização de acordo com o modelo de Freundlich, (eq. 5), Tabela 2:
 $\ln Q = \ln k + 1/\ln [C]$, referente a isoterma de adsorção de adsorção dos íons de metal cádmio no xantato de celulose.

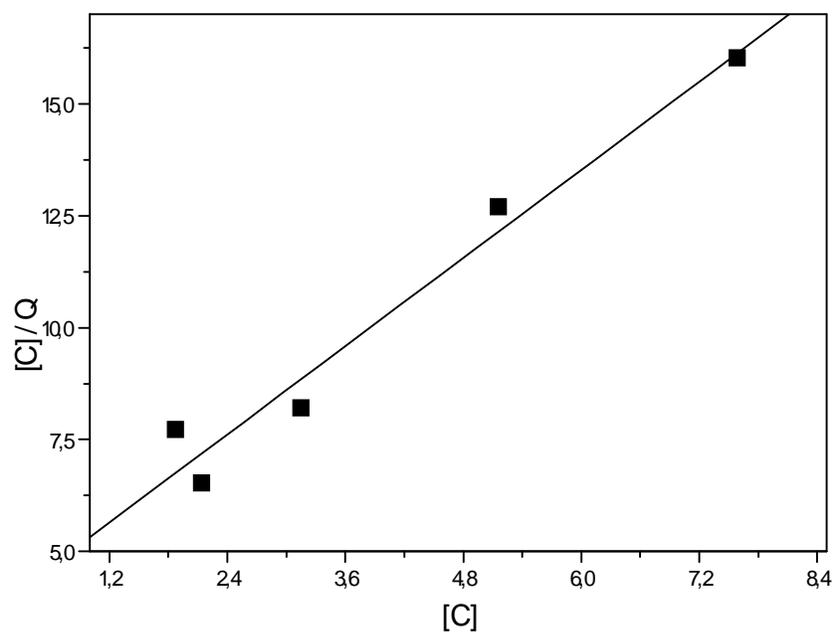


Figura 40: Linearização de acordo com o modelo de Langmuir (eq. 2), Tabela 2: $[C]/Q = 1/K.C_m + ([C]/C_m)$, referente a isoterma de adsorção dos íons de metal chumbo no xantato de celulose.

A Tabela 19 mostra os valores da constante (K) de Langmuir, (k) de Freundlich e também apresenta os valores de C_m e (n).

Tabela 19: Valores referentes as constantes de adsorção (K), (k) e constante empírica (n) e a quantidade máxima de adsorção (Cm).

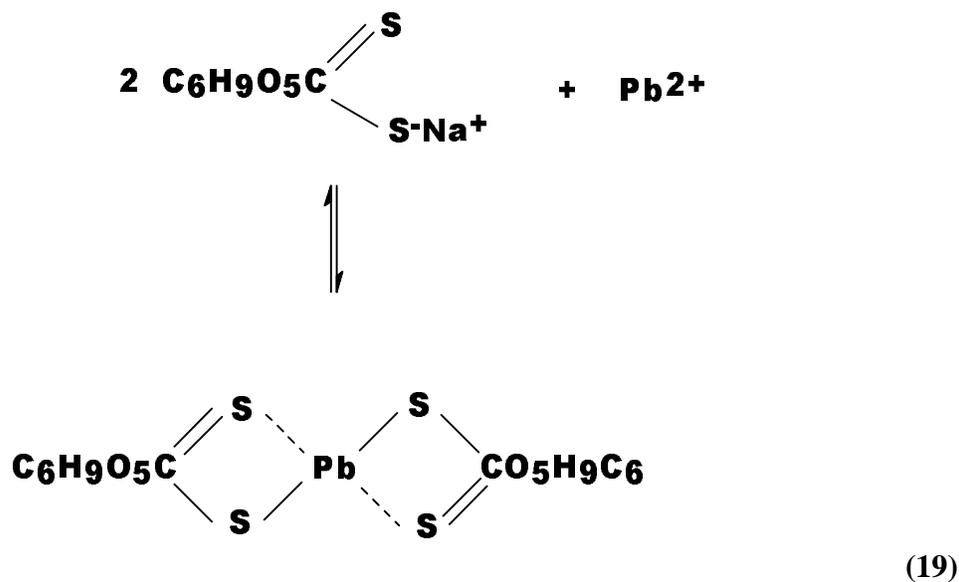
Íon de Metal	Tipo de Equação ^(a)	Constante Langmuir (K) L.mg ⁻¹	Constante Freundlich (k) L.mg ⁻¹	Cm (mg.g ⁻¹)	(n)
Cobre	1 e 5	0,783	0,366	0,878	1,643
Níquel	5	-	0,002	-	0,245
Cádmio	5	-	0,006	-	0,607
Chumbo	2 e 5	0,609	0,221	0,446	2,574

(a) Equação da **Tabela 2**.

Através das linearizações das isotermas observamos que os íons de metais cobre e chumbo seguem as isotermas de Langmuir e desta forma podemos calcular a quantidade máxima de adsorção destes dois íons, porém os mesmos não mostram grande afinidade com o suporte xantato de celulose. Para os íons de metais níquel e cádmio foi possível apenas a linearização através das isotermas de Freundlich, e através dos valores empíricos de “n” constata-se que esses metais também não têm grande afinidade com o suporte xantato de celulose. Supondo que a adsorção dos íons de metais no suporte xantato envolva a formação de complexos através dos dados da **Tabela 19**, onde os íons de metal cobre e

chumbo obedecem a equação de Langmuir, onde são enquadradas adsorções de uma única camada sobre o suporte, é possível que haja adsorção do tipo química entre os cátions de metais e o suporte xantato de celulose. Porém poderemos nos certificar somente através de estudos e testes mais aprofundados que envolvam controle de pH, força iônica e temperaturas variadas bem como concentrações variadas de adsorvato e adsorvente.

Os íons de metais podem formar complexos com o substrato polimérico nos seus sítios ativos, como o complexo metálico formado entre o xantato de amido e o íon Pb^{2+} , em que os cátions do metal ficam retidos entre as pontes de dissulfeto, resultando num composto complexo (Equação 19).¹⁹



A afinidade e a estabilidade dos complexos formados está relacionada com a classificação de cada íon (Tabela 3). De acordo com esta classificação,^{20, 21} os íons considerados ácidos moles e intermediários têm uma forte tendência a formarem complexos

bastante estáveis com as bases moles ou intermediárias. Os íons Cu^{2+} , Ni^{2+} e Pb^{2+} são ácidos intermediários, enquanto que o íon Cd^{2+} é um ácido mole, o grupo xantato em solução aquosa ($-\text{O}-\text{CS}_2^-$), pela presença do enxofre, pode ser classificado como uma base mole a intermediária (**Tabela 3**). Dessa forma, podemos prever a formação de complexos entre estes adsorvatos e o adsorvente xantato de celulose.

A complexação não é um fenômeno dominado apenas pela classificação adsorvato e adsorvente quanto a sua natureza de carga efetiva, mas temos que observar o tamanho do íon hidratado (**Tabela 4**),²⁰ podemos dizer que a adsorção dos íons cobre (II) e níquel (II) são favorecidas pelos seus tamanhos em solução aquosa, e é o que foi observado nos experimentos (**Tabela 14**). Outro fator importante é a dissociação eletrolítica incompleta dos íons em solução, considerando que o pH do meio variou entre 9 e 11 e devido a impossibilidade de seu controle já que o substrato se decompõe em meio ácido, é bem provável que os íons de metais tenham precipitado, em parte na solução, fornecendo resultados duvidosos. Podemos desta forma dizer, através dos resultados de laboratório, que a adsorção dos íons de metais sobre o suporte xantato de celulose segue o seguinte esquema: $\text{Pb}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$.

A quantidade de íons de metais complexados com o xantato de celulose foi calculado levando em conta os resultados de CHNS mostrados para o xantato de celulose (**Tabela 20**).

Tabela 20: Análise de CHNS para o Xantato de Celulose.

Átomo	Valor da análise (%)	Valor Teórico (%)	Erro (%)
Carbono	12,67	12,59	0,63
Enxofre	4,97	5,17	3,87
Hidrogênio	6,05	7,56	19,97
Oxigênio	-	70,97	-
Sódio	-	3,71	-

A fórmula mínima da unidade monomérica é $C_{13}H_{18}O_{11}S_2Na_2$, e através do peso molecular da unidade monomérica (460,13 u), calculamos o número de moles para um grama do xantato de celulose, que corresponde a $2,17 \times 10^{-3}$ mol por grama do polímero. A partir da constante de Avogadro ($6,02 \times 10^{23}$ moléculas/mol), calculou-se o número de unidades monoméricas, que corresponde a $1,30 \times 10^{21}$. Através das isotermas de adsorção calculamos o número máximo de mol adsorvido por grama de xantato, e os resultados foram: para o cátion Cobre (II) $9,2 \times 10^{-6}$ mol, para o níquel (II) $4,6 \times 10^{-6}$ mol, para o Cd (II) $1,06 \times 10^{-7}$ mol e para o Pb (II) $2,28 \times 10^{-6}$ mol. Com estes resultados calculamos a fração de sítios ativos ocupados pelos íons de metais, através da **Equação 20**:

$$\Theta = \frac{n_m}{n_s}$$

(20)

Onde: Θ é a fração de sítios ativos ocupados pelos íons de metais, considerando que cada monômero contém um grupo xantato.

n_m é o número de mol do íon retido em um grama do adsorvente

n_s é o número de mol do monômero em um grama do polímero

Os resultados encontram-se na **Tabela 21**.

Tabela 21: Quantidade de íons de metais retidos no suporte xantato de celulose.

Íons de Metais	Fração ocupada (Θ)	Nº de cátions de metais *
Cu²⁺	4×10^{-3}	$5,53 \times 10^{18}$
Ni²⁺	2×10^{-3}	$2,77 \times 10^{18}$
Cd²⁺	4×10^{-5}	$6,38 \times 10^{16}$
Pb²⁺	1×10^{-3}	$1,37 \times 10^{18}$

* Calculado através da constante de Avogadro ($6,02 \times 10^{23}$).

Através dos cálculos acima e dos resultados do CHNS, podemos dizer que o xantato de celulose obtido possui uma quantidade de enxofre muito próximo do esperado e que certamente a proporção de grupos xantato substituídos na celulose sódica é próxima dos valores teóricos.

5. CONCLUSÕES

A partir dos estudos de adsorção dos corantes azul de metileno e vermelho congo e dos estudos de adsorção dos íons de metal cobre, cádmio, níquel e chumbo, chegamos as seguintes conclusões:

- Os resultados mostram que a adsorção é dependente da temperatura, principalmente para os corantes, quanto maior a temperatura, maior é a quantidade adsorvida.
- Os sítios mais efetivos de adsorção são predominantemente os grupos xantatos para os íons de metais.
- Os corantes podem ser adsorvidos através dos grupos xantatos e grupos hidroxilas presentes no substrato.
- Para os corantes ocorre adsorção do tipo física já que a energia de ativação calculada é muito baixa.
- Os valores elevados da energia de ativação e da entalpia de ativação para a adsorção dos íons de metais demonstram que a adsorção é lenta.
- Pelos resultados percentuais obtidos nas cinéticas de adsorção, podemos considerar que o xantato de celulose é mais um adsorvente disponível e que pode, através de estudos e pesquisas complementares, ser um adsorvente de íons de metais e até seletivo para corantes que não têm muita afinidade com fibras celulósicas.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1- STUMM, W., MORGAN, J.J. Aquatic Chemistry. John Willey and Sons, New York, p.323-417, 1981.
- 2- LOPEZ, N., ILLAS, F., PACCHIONI, G. Adsorption of Cu, Pd and Defect Sites of the SiO₂ Surface. J. Am. Chem. Soc., p. 813-821, 1999.
- 3- FÁVERE, V. T. Adsorção dos Íons Cu(II), Cd(II), Ni(II), Pb(II) e Zn(II) pelo Biopolímero Quitina, Quitosana e pelas Quitosanas Modificadas. Tese de Doutorado em Química – Departamento de Química, UFSC.
- 4- TSENG, R. L, WU, F. C., JUANG, R. S. Effect of Complexing Agents on Liquid-Phase Adsorption and Desorption of Copper (II) Using Chitosan. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, Taiwan, p.533-538, 1999.
- 5- ONSOYEN, E., SKAUGRUD, O. Metal Recovery Using Chitosan. J. Chem. Tech. Biotech., Norway, p.395-404,1990.
- 6- COX, M., EL-SHAFFEY, E. PICHUGIN, A. A., APPLETON, Q. Removal of Mercury (II) from Aqueous Solution on a Carbonaceous Sorbent Prepared from Flax Shive. J. Chem. Tech. Biotec, UK, p. 427-435, fev. 2000.
- 7- DEORKAR, N. V., TAVLARIDES, L. L. Zinc Cadmium, and Lead Separation from Aqueous Streams Using Solid-Phase Extractants. Ind. Eng. Chem., New York, v. 36, n.2, p. 399-406, fev., 1997.
- 8- WONG, T. C., CHAN, W.H., CHENG, V. K. W. The Preparation and Characterization of a Cellulose Xanthate Based Ion-Exchange Reagent. Journal of Chemical, Hong Kong, v. 71, n. 9, p. 803-805, set., 1994.
- 9- AGUIAR NETO, P. P. Fibras Têxteis. Rio de Janeiro: SENAI-CETIQT, v.1, 1996.
- 10- PENHA, F. G. Cinética de Adsorção do Etil Xantato de Potássio sobre Pirita. Dissertação de Mestrado em Química. Departamento de Química da UFSC, Florianópolis, fev., 1997.
- 11- HUMERES, E., SEQUINEL, L. F., NUNES, M., et al. Kinetic Effects Induced by Cellulose on Water-Catalyzed Reactions. Hydrolysis of 2,4 – Dinitrophenyl Cellulose Xanthate and Some Sugar Xanthate Ester Analogues. Can. J. Chem., Florianópolis, v. 76, p. 960-965, 1998.

- 12- BUKATSCH/GLÖCKNER. Organische Chemie: Experimentelle Schulchemie. Ed. Aulis Verlag Deubner COKG, 1977.
- 13- MARIAS, M. Química y Física de los Altos Polímeros y Materias Plásticas. Ed. Alhambra, 1 ed, Madrid, 1972.
- 14- CARR, C. M., Chemistry of the Textiles Industry. Edited by C. M. Carr, London: Blackie Academic e Professional, 1. ed., 1995.
- 15- HUMERES, E., DEBACHER, N. A., GONZÁLEZ, G. Química dos Colóides: Princípios Básicos e Aplicações. Departamento de Química – UFSC, Florianópolis, 1998.
- 16- PADILHA, P. M., CAMPOS, J. T. S., MOREIRA, J. C., et al. Estudo das propriedades de Troca Iônica e/ou Adsorção da Celulose e Celuloses Modificadas. Química Nova, Botucatu e Araraquara, v. 19, jan., 1996.
- 17- LONGHINOTTI, E., FURLAN, L., LARANJEIRA, M. C. M., et al. Adsorção de Azul de Metileno e Croconato Amarelo pelo Biopolímero Quitina. Química Nova, Florianópolis e São Paulo, v. 19, jan., 1996.
- 18- LONGHINOTTI, E. Adsorção dos Corantes Azul de Metileno, Alaranjado G, Alaranjado IV e Alaranjado de Xilenol pelo Biopolímero Quitina. Dissertação de Mestrado em Química. Departamento de Química UFSC, 1996.
- 19- CHANGGENG, Z., QIAOYUN, C. Preparation of Xanthate Alkaline Effluent as Alkali Resource and Lead Removal al From Water. Water Treatment, Xiangtan, v. 10, p. 361-366, 1995.
- 20- VOGEL, A. I. Análise Inorgânico Quantitativo. Rio de Janeiro, Ed. Guanabara S.A., 4 ed, p. 125-129, 195-196, 1981.
- 21- HANCOCK, R. D., MARTELL, A. E. Hard and Soft Acid-Base Behavior in Aqueous Solution. Journal of Chemical Education. Departments of Chemistry University of the Witwatersrand, Johannesburg, South Africa, p. 657-661, vol. 73, n. 7, july 1996.
- 22- HANCOCK, R. D., MARTELL, A. E. Metal Complexes in Aqueous Solutions. New York and London. Plenum Press, 1996.
- 23- BHAVANI, D. K., DUTTA, P. K. Physico-Chemical Adsorption Properties on Chitosan for Dyehouse Effluent. American Dyestuff Reporter. Department of Applied Chemistry, Indore, India, p. 53-58, abr., 1999.

- 24- ZOLLINGER, H. Color Chemistry: Syntheses, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments. 2 ed. rev., Weinheim, New York, 1991.
- 25- ZANOTTA, P., PERUCH, M. G. B., MOREIRA, R. F. P., PORTO, L. M. Remoção de Corantes de Efluentes Têxteis por Adsorção. Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos UFSC, Anais de Trabalhos Apresentados em Congressos, Florianópolis, 1998.
- 26- GILES, C. H. The Theory of Coloration of Textiles. Society of Dyes and Colorists. Edited by Alan Johnson, 2. ed., 1989, p. 99-101.
- 27- WARING, D. R., HALLAS, G. The Chemistry and Application of Dyes. Plenum Press, New York and London, 1990, p. 18, 50 e 74.
- 28- GILES, C. H., HASSAN, A. S. A. Adsorption at Organic Surfaces: a Study of the Adsorption of Dyes and other Organic Solutes by Cellulose and Chitin. J. Soc. Dyes Col., v. 74, p. 846-856, 1958.
- 29- GREENWOOD, N. N., EARNSHAW, A. Chemistry of the Elements. Oxford: Pergamon, 1. ed., 1984.
- 30- CEGARRA, J., PUENTE, P., VALLDEPERAS, J. Fundamentos Científicos y Aplicados de la Tintura de Materiais Textiles. Universidade Politécnica de Barcelona, 1981.
- 31- PENHA, F. G., SPIER, V. C., DEBACHER, N. A. Adsorção de Xantato sobre Pirita. Química Nova, v. 24, n. 5, p. 612-615, set/out., 2001.
- 32- TROTMANN, E. R. Dyeing and Chemical Technology of Textile Fibres. 6. ed., 1984.
- 33- CASTELLAN, G. Fundamentos de Físico-Química. Rio de Janeiro; São Paulo, LTC, 1. ed., p. 460-466, 1986.
- 34- JESUS, P. C. Enzimas Imobilizadas em Crisotila e Organogel: Aplicação na Resolução de Ácidos Racêmicos. Tese de Doutorado em Química. Departamento de Química UFSC, abr., 1998.
- 35- McKAY, G. Kinetic Models for the Sorption of Dye from Aqueous Solution by Wood. Hong Kong Univ. Sci. & Technol. Inst. Chemical Engineers, Rugby, p. 183-191, may, 1998.
- 36- McKAY, G. Adsorption Models for the Removal of Acid Dyes from Effluent by Bagasse Pith Using a Simplified Isotherm. Hong Kong Univ. Sci. & Technol. Adsorption Science & Technology, p. 737, out., 1997.