

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA

Este exemplar corresponde a redação final da Tese defendida por
Mariétte Sueli Baggio Brandão e Aprovada pela Comissão Julgadora.

Campinas, 14 de dezembro de 1988

Fernando Galembeck

UM NOVO ADSORVENTE DE IONS DE METAIS PESADOS:
O COMPOSITO ÓXIDO DE MANGANES (IV)/ACETATO
DE CELULOSE FIBROSO

Tese de Mestrado

MARIÉTTE SUELI BAGGIO BRANDÃO

Orientador: Prof. Dr. Fernando Galembeck

Campinas

1988

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

aos meus pais,

à minha irmã e

ao André

AGRADECIMENTOS

ao Prof. Dr. Fernando Galembeck pela segura e valiosa orientação, pela amizade, pelo apoio e pela atenção dedicada no decorrer deste trabalho.

aos colegas do laboratório : Ricardo, Adley, Marcelo, Leda, Carminha, Suzana, Célia, Bete, Lúcia, Lucho, Cecília, Sandra, Denise, Norma, Pompeu, Eduardo, Miriam, Maria do Carmo, Eموke, Inês , Maria do Carmo Rangel , Anita , Miguel pela convivência e amizade essenciais para a realização deste trabalho.

à Nelsy e Adelino pelo carinho, amizade e apoio dedicado no decorrer desta tese.

a todos os funcionários do IQ que contribuíram para a realização deste trabalho.

à Direção do Instituto de Química pela oportunidade concedida.

ao CNPq e a FAPESP pelo apoio financeiro.

ÍNDICE

RESUMO

ABSTRACT

I - INTRODUÇÃO	1
1. Adsorção na interface sólido-solução líquida.....	1
2. Definições e terminologia	2
2.1 Quimisorção e Fisisorção	4
2.2 Adsorção em monocamadas ou multicamadas, en- chimento de microporo e condensação capilar....	7
3. Isotermas de adsorção - equações fundamentais.....	9
3.1 Tipos de isotermas de adsorção	9
3.2 Isoterma de Langmuir	13
3.3 Isoterma de Freundlich	17
3.4 Equação de BET (Brunauer, Emmett e Teller)...	19
3.5 A teoria potencial - o tratamento de Polanyi...	24
3.6 Isoterma de Temkin	26
3.7 Isoterma de Langmuir e a dupla camada elétrica.	28
3.7.1 Adsorção na camada de Stern	29
4. Adsorção de íons na superfície de óxidos metálicos.	34
4.1 Origem das cargas na interface óxido-solução...	35
4.2 Íons determinantes de potencial, ponto de carga zero e ponto isoelétrico.....	37
5. Troca iônica	39
5.1 Minerais naturais trocadores de íons	39
5.2 Resinas orgânicas trocadoras de íons	42

5.3 Trocadores de ions inorgânicos sintéticos	45
5.3.1 Troca iônica em óxidos e óxidos hidratados	47
5.3.1.1 Influência da estrutura dos óxidos hidratados em sua capacidade de troca iônica	48
5.3.1.2 Influência da área superficial e tratamento térmico no comportamento de troca iônica de óxidos...	49
5.3.1.3 Efeito da acidez do óxido em sua capacidade de troca iônica.....	50
5.3.1.4 Definição da capacidade de troca iônica de óxidos.....	51
5.3.1.5 Seletividade iônica de óxidos inorgânicos.....	51
5.3.2 Outros trocadores de ions	54
6. óxidos de manganês	55
6.1 Propriedades dos óxidos de manganês	55
6.2 Estequiometria e estrutura cristalina	57
6.3 Sorção de ions metálicos em óxidos de manganês..	62
6.4 Relação entre área superficial e capacidade de troca iônica de óxidos de manganês.....	66
7. Técnicas experimentais empregadas em adsorção na interface sólido- solução líquida	69
7.1 Método de imersão	69
7.2 Método de circulação	71
7.3 Método cromatográfico	73

7.4 Método da lama	74
7.5 Método nulo	76
7.6 Método radiativo para baixas áreas superficiais..	77
7.7 Outros métodos	77
8. Acetato de celulose fibroso - características e propriedades	78
II - OBJETIVOS	83
III - PARTE EXPERIMENTAL E RESULTADOS	84
1. Reagentes e materiais	84
2. Equipamentos	84
3. Metodologia	86
3.1 Obtenção de óxido de manganês (IV) suportado em acetato de celulose fibroso (ACF/MnO ₂)	86
3.2 Determinação do teor de óxido de manganês suportado em acetato de celulose fibroso	89
3.3 Adsorção de íons Cu (II) e Pb (II) sobre ACF/MnO ₂ via método de adsorção estático.....	96
3.3.1 Adsorção de íons Cu (II)	99
3.3.1.1 Obtenção da bateria de soluções de íons Cu (II)	99
3.3.1.2 Determinação espectrofotométrica de íons Cu (II) com dietilditiocarbamato de sódio.....	101
3.3.1.3 Avaliação do efeito da temperatura na adsorção de íons	

	Cu (II) em ACF/MnO ₂	109
3.3.1.4	Influência do acetato de celulose fibroso na adsorção de íons Cu (II) em ACF/MnO ₂	113
3.3.1.5	Cinética de adsorção de íons Cu (II) sobre o ACF/MnO ₂	113
3.3.1.6	Efeito do pH na adsorção de íons Cu (II) sobre o ACF/MnO ₂ ..	116
3.3.2	Adsorção de íons Pb (II).....	122
3.3.2.1	Obtenção da bateria de soluções de íons Pb (II)	122
3.3.2.2	Determinação da concentração de íons Pb (II) por titulação espectrofotométrica	123
3.3.2.3	Determinação da concentração residual de íons Pb (II) por polarografia de pulso diferencial	129
3.4	Determinação da área superficial do óxido de manganes suportado em ACF/MnO ₂ , via método ZIA (Zinc Ion Adsorption).....	136
3.4.1	Determinação da concentração de íons Zn inicial por titulação espectrofotométrica	138
3.4.2	Determinação da concentração residual de íons zinco por espectrofotometria de absorção atômica	140
3.4.3	Influência do acetato de celulose fibro	

so na adsorção de íons zinco sobre o	
ACF/MnO ₂	149
3.4.4 Determinação da quantidade de íons	
manganês liberados para a solução durante	
o ensaio de adsorção de zinco.....	151
3.5 Avaliação da capacidade adsorvente do ACF/MnO ₂ ,	
via método de adsorção dinâmico.....	157
3.5.1 Adsorção de íons Cu II, via método cromatográfico.....	158
3.6 Análise termogravimétrica do acetato de celulose fibroso e do ACF/MnO ₂	182
3.7 Difração de raios X do acetato de celulose fibroso não tratado e do ACF/MnO ₂	185
IV - DISCUSSÃO E CONCLUSÕES.....	187
1. Características das isotermas de adsorção.....	187
2. Liberação de íons manganês.....	191
3. Caracterização do ACF/MnO ₂ . Estrutura cristalina e área superficial.....	193
4. Efeito da temperatura , pH inicial e avaliação da cinética de sorção de íons Cu (II) sobre o ACF/MnO ₂	196
5. Comparações entre os ensaios de adsorção estático e o dinâmico.....	197
6. Reversibilidade da sorção de íons Cu (II) em ACF/MnO ₂	199

7. Análise termogravimétrica.....	200
V - REFERÊNCIAS	202

RESUMO

UM NOVO ADSORVENTE DE IONS DE METAIS PESADOS: O COMPÓSITO ÓXIDO DE MANGANÊS (IV)/ACETATO DE CELULOSE FIBROSO

Autora: Mariéte Sueli Baggio Brandão

Orientador: Prof. Dr. Fernando Galembeck

Universidade Estadual de Campinas - Instituto de Química

C.P. 6154 - 13081 - Campinas - SP - Outubro de 1988

Óxido de manganês (IV) suportado em acetato de celulose fibroso (ACF/MnO₂) é um material que reúne as propriedades adsorventes do óxido à facilidade de manuseio de fibras poliméricas. Por este motivo tem potencial de uso na remoção de ions de metais pesados, de água.

Neste trabalho são relatados: a) preparação e caracterização do ACF/MnO₂; b) as isotermas de adsorção de ions Cu (II) e Pb (II) em ACF/MnO₂; c) o desempenho do compósito na adsorção de ions Cu (II) sob regime de adsorção dinâmico.

Óxido de manganês (IV) foi suportado em ACF por imersão do polímero em solução ácida (HNO₃) de permanganato de potássio a 60° C por 2 horas. Foi caracterizado através de: a) difração de raios-X; b) medida de área superficial através do método ZIA (Zinc Ion Adsorption); c) análise termogravimétrica. Os resultados obtidos indicam que o óxido de manganês (IV) suportado em acetato é não-cristalino e possui uma área superficial de 1857 m²/g.

Foi avaliada a capacidade de adsorção do compósito frente aos ions Cu (II) e Pb (II). Foram obtidas isotermas cujas características são: alta afinidade a baixas concentrações, com saturação a 2 mM; a capacidade de adsorção é de: Cu (II), 1,7 mmol/g MnO₂ e Pb (II), 2,3 mmol/g MnO₂. A capacidade de adsorção de ions Cu (II) varia com a temperatura: 1,2 mmol/g MnO₂ a 10° C e 1,9 mmol/g MnO₂ a 40° C. A cinética de adsorção de ions Cu (II) é lenta, completando-se a cerca de 24 horas. Foi observado também uma dependência da capacidade de adsorção de ions Cu (II) em função do pH inicial da solução.

Quanto ao desempenho do compósito na adsorção de ions Cu (II) sob regime de fluxo constante de solução, foi observado que para uma solução de alimentação contendo 5 ppm de ions Cu (II) a uma vazão de 3,7 ml/min obteve-se uma retenção superior a 95 % de Cu (II) ao serem coletados os primeiros 600 ml de efluente. Foi determinado que a adsorção de ions Cu (II) sobre o ACF/MnO₂ é pouco reversível e que paralelamente a ela ocorre a dessorção de ions manganês.

Destes resultados conclui-se que o Cu (II) é quimissorvido em ACF/MnO₂ e que este compósito é um adsorvente conveniente para remoção de baixas concentrações de ions Cu (II) e Pb (II), de água.

ABSTRACT

A New Adsorbent of Heavy-Metal Ions: the Fibrous Composite Manganese (IV) Oxide/Cellulose Acetate (CAF/MnO₂)

Autora: Mariéte Sueli Baggio Brandão

Orientador: Prof. Dr. Fernando Galembeck

Universidade Estadual de Campinas - Instituto de Química

C.P. 6154 - 13081 - Campinas - SP - Outubro de 1988

Manganese (IV) oxide supported on cellulose acetate (CAF/MnO₂) is a material which combines the adsorbent properties of MnO₂ to the handling characteristics of the polymer fibers. For this reason, it is potentially useful in metal ion removal, from water.

This work presents: a) the preparation and characterization of the composite, CAF/MnO₂; b) adsorption isotherms of Cu (II) and Pb (II) ions, on the composite; c) CAF/MnO₂ performance on Cu (II) ions adsorption, in a column.

Manganese (IV) oxide was deposited on cellulose acetate fibers by immersion in aqueous acidic (HNO₃) solution of potassium permanganate at 60° C for 2 hours and characterized by: a) X-ray diffraction; b) surface area determination (Zinc Ion Adsorption Method); c) thermogravimetric analysis. CAF/MnO₂ is non-crystalline and its specific surface area amounts to 1857 m²/g.

The adsorption capacity of the composite was evaluated for Cu (II) and Pb (II) ions. Isotherms were obtained showing the following characteristics: high affinity at low concentrations; saturation above an equilibrium concentration of 2,0 mM; adsorption capacities are: 1,7 mmol/g MnO₂ for Cu (II) and 2,3 mmol/g MnO₂ for Pb (II).

Adsorption capacity of Cu (II) is temperature dependent: 1,2 mmol/g MnO₂ at 10°C and 1,9 mmol/g MnO₂ at 40°C. Cu (II) ions adsorption is slow (equilibrium is reached after ca. 24 hours) and pH dependent.

During continuous flow of CuSO₄ solution through a column packed with CAF/MnO₂, Cu (II) ions are effectively removed, even when the feed stream has concentration as low as 5 ppm.

Cu (II) adsorption on CAF/MnO₂ is irreversible and occurs with desorption of manganese ions.

The conclusions of this work are: Cu (II) is chemisorbed on CAF/MnO₂; this composite is a convenient adsorbent of heavy-metal ions from dilute aqueous solutions.

I - INTRODUÇÃO

1. Adsorção na interface sólido-solução líquida.

Adsorção na interface sólido-solução líquida é de grande interesse acadêmico e científico, devido a sua importância em muitas situações práticas tais como: depuração de efluentes poluídos, purificação de águas para consumo humano [1], modificação de superfícies de partículas [2,3], tratamento de minérios (floculação) [4], adesão a sólidos [5], obtenção de revestimentos, corrosão, troca iônica em altas e baixas temperaturas e catálise, entre outras.

Em face disto torna-se fácil entender o motivo pelo qual, foram realizados muitos estudos a respeito de adsorção em diferentes materiais como: a) óxidos inorgânicos (por exemplo: rutilo (TiO_2) [6,7], hematita (Fe_2O_3) [3], Alumina (Al_2O_3) [8], sílica (SiO_2) [9], dióxidos de: tório, urânio [10], rutênio [11] e manganês [12], etc...); b) alumino-silicatos [13] (sobretudo zeólitos); c) resinas orgânicas trocadoras de íons [14].

Adsorção de uma espécie "i" em solução, por um sólido, pode ser definida em termos operacionais ao se considerar um experimento, no qual uma dada massa m de um sólido é colocada em contacto com uma quantidade n° de uma solução (contendo a espécie "i") de concentração molar inicial igual a C_2^i . Atingido o equilíbrio a composição do interior da solução terá mudado para C_{eq} (concentração de equilíbrio) [15,16].

O número de moles de soluto adsorvidos por grama de adsorvente, n_2^s , é calculado através da equação:

$$n_2^s = (\Delta C_2 \cdot V_{sol})/m \quad (1)$$

onde: ΔC_2 = variação na concentração da espécie "i" ao longo do ensaio de adsorção, obtida por diferença entre a concentração inicial (C_2^i) e a concentração de equilíbrio (C_{eq}).

V_{sol} = volume total de solução empregado.

m = massa do adsorvente.

Em certos casos, torna-se mais conveniente expressar-se a quantidade de soluto adsorvido por grama de adsorvente, n_2^s , do seguinte modo:

$$n_2^s = n_o \cdot \Delta N_2 \quad (2)$$

onde: n_o é o número total de moles de solução por grama de adsorvente e ΔN_2 é a mudança na fração molar do soluto devido a adsorção. Em soluções diluídas ambas as formas, equações (1) e (2), são equivalentes.

2. Definições e Terminologia [17,18]:

Superfície ou interface é a denominação dada à fronteira entre duas fases.

Camada interfacial ou camada superficial é a região do espaço que compreende e é adjacente a uma interface cujas propriedades da matéria são significativamente diferentes dos valores encontrados no interior das fases adjacentes. Na figura 1 está representado esquematicamente a camada interfacial existente entre duas fases.

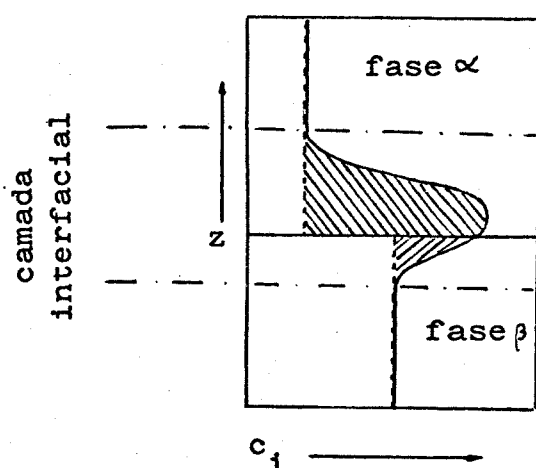


Figura 1. Representação esquemática do perfil de concentração (c_1) como uma função da distância normal (z) a fronteira das fases α e β .

Adsorção é o enriquecimento (adsorção positiva) ou depleção (adsorção negativa) de um ou mais componentes em uma camada interfacial. O material no estado adsorvido é chamado adsorbato. Soluto é o material que se encontra no interior de uma ou outra (ou ambas) as fases e que é capaz de ser adsorvido.

Quando adsorção ocorre numa interface entre uma fase fluida (gás ou líquido) e um sólido, o sólido é usualmente chamado de adsorvente.

Quando duas fases são colocadas em contacto, a composição do interior de uma ou ambas as fases pode ser alterada por partição de um ou mais componentes entre as fases. A transferência de um ou mais componentes de uma fase para a outra é frequentemente denominada de absorção. Em absorção, a estrutura do absorvente e/ou a natureza química do soluto podem ser modificadas.

Sorção é o termo utilizado nos casos em que é difícil ou impossível discriminarmos experimentalmente entre adsorção e absorção. Sorvente e sorbato são os termos derivados neste caso.

O termo adsorção pode também ser utilizado para descrever o processo no qual moléculas acumulam na camada interfacial. Quando utilizado neste sentido, o termo dessorção corresponde ao processo contrário ou seja, à diminuição na quantidade adsorvida. Histerese de adsorção ocorre quando as curvas de adsorção e de dessorção não se sobrepõem.

Isotherma de adsorção é a relação entre a quantidade adsorvida e a composição do interior da fase sob condições de equilíbrio a temperatura constante.

Troca-iônica é processo no qual a adsorção de uma ou várias espécies iônicas é acompanhada pela simultânea dessorção de uma quantidade equivalente de uma ou várias espécies iônicas.

2.1. Adsorção química e adsorção física:

Adsorção química (ou quimisorção) é a adsorção na qual as forças envolvidas são forças de valência do mesmo tipo das que atuam na formação de compostos químicos. Os critérios que atuam na distinção entre adsorção química e adsorção física são os mesmos utilizados na distinção entre interação física e química.

Uma distinção completa geralmente não pode ser realizada principalmente em casos intermediários tais como os de adsorção envolvendo ligações hidrogênio fortes, ou fraca transferência de carga.

Algumas características que geralmente são úteis para reconhecer um processo de quimisorção são:

- a) o fenômeno é caracterizado por especificidade química;
- b) mudanças na natureza química podem ser detectadas por meios físicos adequados (por exemplo: espectroscopia u.v., infravermelho, microondas, condutividade elétrica, susceptibilidade magnética);
- c) a natureza do soluto pode ser alterada por dissociação ou reação com a superfície de tal modo a se tornar impossível a recuperação da espécie inicialmente adsorvida por dessorção. Neste sentido, adsorção química é um processo não reversível;
- d) a energia de adsorção química é da mesma ordem de magnitude que a variação de energia em uma reação química entre um sólido e um fluido. Assim quimisorção, como reações químicas em geral, pode ser exotérmica ou endotérmica;

e) o passo elementar em adsorção química envolve uma energia de ativação;

f) nos casos em que a energia de ativação para a adsorção é elevada (adsorção ativada) o verdadeiro equilíbrio é atingido lentamente ou em muitos casos não chega a ser atingido. Além disto, nos casos em que a energia de dessorção é elevada a remoção das espécies quimisorvidas da superfície, quando ocorre, se dá por intermédio de condições extremas de temperatura ou alto vácuo ou por algum tratamento superficial adequado;

g) desde que as moléculas adsorvidas estão ligadas à superfície por ligações químicas, elas ocuparão geralmente sítios de adsorção na superfície e somente uma camada de moléculas quimisorvidas é formada (adsorção monomolecular).

Adsorção física (ou fisisorção) é o tipo de adsorção na qual as forças envolvidas são de natureza intermolecular (forças de Van der Waals) do mesmo tipo que aquelas responsáveis pela não-idealidade dos gases e pela condensação de vapores, as quais não envolvem uma mudança significativa nos orbitais eletrônicos das espécies envolvidas.

Algumas características que são úteis para se reconhecer a fisisorção:

a) o fenômeno é não específico e ocorre em qualquer sistema sólido/fluido. Deve-se observar que em alguns casos ocorrem interações moleculares específicas, provenientes de uma geometria particular ou de propriedades eletrônicas do adsorvente e/ou do soluto;

- b) evidência de perturbação do estado eletrônico do adsorvente e do adsorbato é mínima;
- c) as espécies adsorvidas são quimicamente idênticas àsquelas da fase fluida de modo que a natureza do fluido não é alterada pela adsorção e subsequente dessorção;
- d) a energia de interação entre as moléculas de adsorbato e de adsorvente é da mesma ordem de magnitude da energia de condensação do soluto;
- e) em adsorção física, equilíbrio é estabelecido entre o adsorbato e a fase fluida. No caso de sistemas que mostram histerese, o equilíbrio pode ser metaestável;
- f) a etapa elementar na adsorção física não envolve uma energia de ativação. Portanto, o equilíbrio em adsorção física é atingido muito rapidamente, exceto quando ele é limitado por velocidades de transporte de massa dentro de um adsorvente poroso;
- g) sob condições apropriadas de pressão (ou concentração) e temperatura, moléculas de uma fase gasosa (ou líquida) podem ser adsorvidas em excesso daquelas moléculas que estão em contacto direto com a superfície do adsorvente (adsorção em multicamadas);

2.2. Adsorção em monocamadas ou multicamadas, enchimento de microporo e condensação capilar:

Adsorção em monocamadas ocorre quando todas as moléculas adsorvidas estão em contacto com a camada superficial do adsorvente.

Na adsorção em multicamadas o espaço de adsorção acomoda mais que uma camada de moléculas e nem todas as moléculas adsorvidas estão em contacto com a camada superficial do adsorvente.

A capacidade da monocamada é definida em quimisorção, como a quantidade de adsorbato a qual é necessária para ocupar todos os sítios determinados pelo adsorvente e pela natureza química do soluto e em adsorção física como a quantidade necessária para cobrir a superfície com uma monocamada completa de moléculas em um arranjo empacotado.

A fração de superfície coberta (θ) para adsorção em monocamadas e multicamadas é definida como a razão da quantidade de substância adsorvida pela capacidade da monocamada.

Enchimento de microporo é o processo no qual moléculas são adsorvidas no espaço de adsorção dentro de microporos. Entende-se como microporos, os poros com diâmetro inferior a 20 Å.

Condensação capilar é um fenômeno que ocorre com adsorventes porosos, a partir de adsorção de vapores. No caso, ocorre adsorção em multicamadas de vapor no interior dos poros do sólido com consequente condensação deste vapor, de modo que os poros do sólido ficam cheios de líquido. Histerese de adsorção é a principal característica de sistemas em que ocorre condensação capilar.

3. Isotermas de Adsorção - Equações fundamentais:

Conforme indicado no item 1 desta introdução, o número de moles de soluto adsorvidos por grama de adsorvente, o qual representamos por n_2^s é em geral uma função de C_{eq} , a concentração de soluto no equilíbrio. Esta quantidade é ainda função da temperatura. Portanto, para um dado sistema podemos escrever: $n_2^s = f(C_{eq}, T)$.

A temperatura constante $n_2^s = f(C_{eq})$ e esta função recebe o nome de função isoterma de adsorção.

3.1. Tipos de isotermas de adsorção:

A função isoterma de adsorção pode ter diversas formas, que tem sido propostas como um resultado de observação empírica ou em termos de modelos específicos.

Os tipos de isotermas de adsorção mais comuns que são encontrados na literatura, foram classificados por Giles et al. [19] e estão indicados na figura 2.

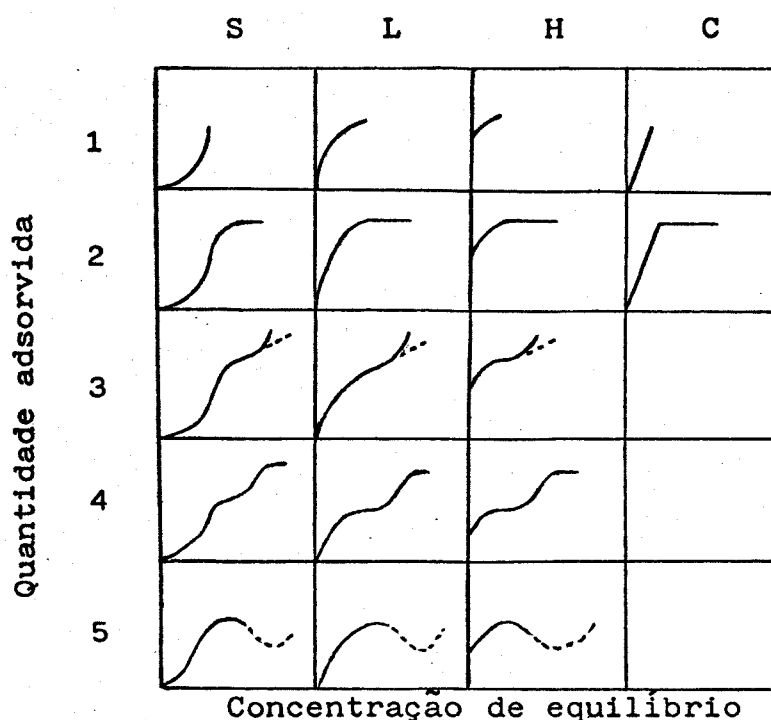


Figura 2. Classificação dos tipos de isotermas.
(Giles et al., 1960, 1974)

Ao observarmos esta figura identificamos quatro classes características baseadas na forma das isotermas a baixas concentrações de equilíbrio ; os subgrupos se relacionam ao comportamento a concentrações mais elevadas.

A classe L é a mais comum e é caracterizada por uma região inicial côncava com relação à abcissa. Um patamar é observado na isoterma indicada por L2, sendo que adsorção além deste valor dá a isoterma do tipo L3; se um segundo patamar é atingido, resulta o tipo L4. A isoterma do tipo L5 apresenta um máximo e reflete um conjunto especial de circunstâncias que ocorrem com solutos que se associam em solução (certos corantes) e que contém impurezas altamente tenso ativas.

Para a classe do tipo S, a parte inicial da curva é convexa com relação ao eixo de concentração seguindo-se um ponto de inflexão que dá uma forma de S à isoterma.

A classe H (isotermas de alta afinidade) resulta de adsorção extremamente forte a baixas concentrações dando uma intersecção aparente na ordenada. Polieletrólitos quando adsorvem sobre óxidos metálicos, geralmente fornecem isotermas de adsorção deste tipo [7]. A adsorção de alguns compostos orgânicos sobre sílica também fornece isotermas de alta afinidade [9].

A classe C (constante de partição) apresenta uma região inicialmente linear, a qual indica uma constante de partição entre o soluto e o adsorvente, e ocorre com adsorventes microporosos. Em seu estudo sobre os vários tipos de isotermas Giles et al [19] demonstraram que muitas informações úteis podem ser obtidas sobre o mecanismo de adsorção em função da forma da isoterma.

Em isotermas do tipo S a região inicial desta isoterma, indica que a adsorção torna-se mais fácil à medida que aumentamos a concentração de soluto em solução. Na prática isotermas do tipo S ocorrem quando um dado soluto satisfaz basicamente as três condições indicadas a seguir:

- o soluto deve ser monofuncional;
- ele deve possuir uma razoável atração intermolecular, a qual lhe permita se empacotar em um arranjo vertical regular na camada adsorvida;

__ deve existir uma forte competição entre as moléculas de soluto e de solvente pelos sítios de adsorção do adsorvente.

Neste caso, a força de interação entre soluto e adsorvente é significativa e ocorre adsorção cooperativa, segundo uma isoterma do tipo S. As moléculas de soluto tendem a se empacotar em "clusters" ou "fileiras" sobre a superfície do sólido. Como exemplo de um sistema de adsorção que apresenta uma isoterma deste tipo, citamos a adsorção de fenol sobre uma superfície polar (alumina) a partir de um solvente polar (H_2O).

A região inicial das isotermas do tipo L mostra que, quanto mais sítios ativos do substrato são preenchidos, mais difícil é para uma molécula de soluto achar um sítio vazio. Isto segundo Giles implica nos seguintes fatos: ou a molécula adsorvida não está orientada verticalmente, ou que não há uma forte competição do solvente pelo sítio de adsorção do substrato.

Quando a interação entre as moléculas adsorvidas é desprezível obtém-se uma isoterma do tipo H ou do tipo L.

Isotermas do tipo H são relacionadas com quimisorção ou outras interações específicas fortes. Isotermas deste tipo são observadas na adsorção de ácido esteárico sobre pós metálicos, a partir de solução benzênica.

Isotermas do tipo C são obtidas com adsorventes microporosos e são consistentes com condições em que o número de sítios de adsorção permanece constante através da faixa de concentração. À medida que sítios são cobertos, novos sítios aparecem, e a superfície disponível expande proporcionalmente com

a quantidade de soluto adsorvido. Casos de adsorção do tipo C foram observados para a adsorção de p-nitrofenol em alumina microporosa a partir de benzeno.

As inflexões no sub-grupo 3 e o segundo patamar observado no sub-grupo 4 podem refletir duas situações:

- a) uma mudança na orientação do soluto adsorvido, por exemplo a adsorção de dodecilsulfonato de sódio sobre Graphon em solução aquosa;
- b) formação de uma segunda camada, por exemplo na adsorção de sais de amônio de cadeia longa sobre látexes de poliestireno [16,20].

3.2. Isoterma de Langmuir:

Dentre os modelos teóricos específicos construídos para descrever matematicamente um tipo de isoterma de adsorção obtida experimentalmente, destaca-se a equação de adsorção de Langmuir.

Langmuir desenvolveu em 1918 [21], um tratamento teórico para descrever o comportamento de isotermas de adsorção do tipo I (Vide figura 3) para adsorção de gases e vapores em sólidos.

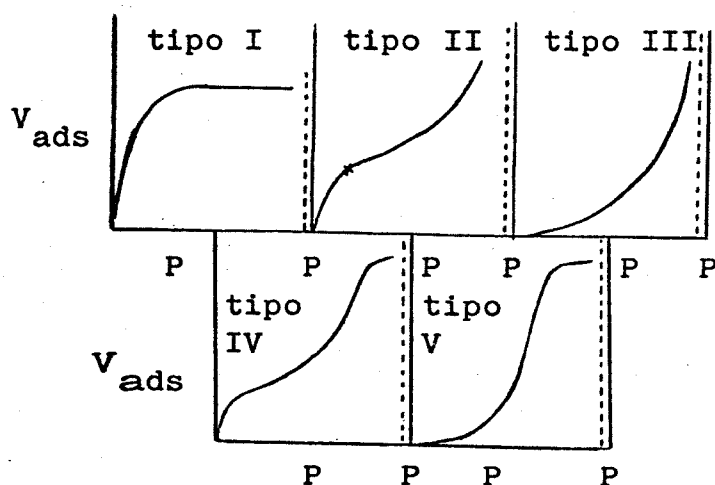


Figura 3. Os cinco tipos de isotermas de adsorção de Brunauer.

O modelo de Langmuir, deduzido para a adsorção de gases considera que:

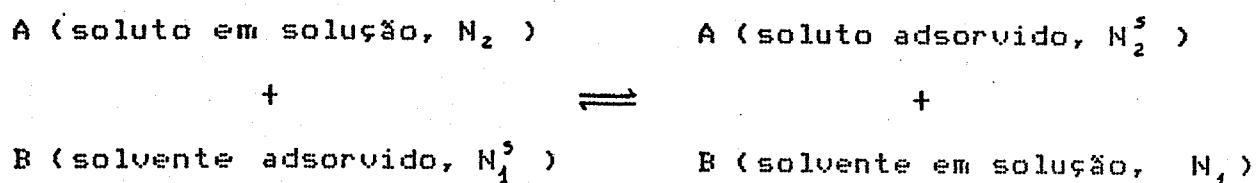
- a) a superfície do adsorvente consiste de sítios de adsorção, sendo a área por sítio igual a σ_0 ;
- b) todas as espécies adsorvidas interagem somente com os sítios e não umas com as outras; desta forma a adsorção é limitada a uma monocamada.

No caso de adsorção sólido-líquido, um modelo de adsorção alternativo é utilizado, no qual a adsorção é ainda limitada a uma monocamada, mas esta monocamada é considerada como uma solução ideal bidimensional onde tanto as moléculas de solvente quanto as moléculas de soluto possuem área σ_0 .

Desta forma interações laterais ausentes no modelo de sítios, cancelam-se no modelo de camada de solução ideal. Contudo, na primeira versão σ_0 é uma propriedade do retículo do

sólido enquanto na segunda é uma propriedade das espécies adsorvidas. As duas versões atribuem diferenças no comportamento de adsorção inteiramente às diferenças nas interações sólido-adsorbato e ambas apresentam adsorção como uma competição entre soluto e solvente pelos sítios de adsorção do adsorvente.

O processo de adsorção pode ser assim descrito :



A constante de equilíbrio para esta troca é:

$$K = N_2^s \cdot a_1 / N_1^s \cdot a_2 \quad (3)$$

onde : respectivamente a_1 e a_2 são as atividades do solvente e do soluto em solução e N_1^s e N_2^s são as frações molares do solvente e do soluto na camada adsorvida.

Desde que o tratamento é restrito a soluções diluídas, a_1 é constante e portanto pode-se escrever: $b = K/a_1$ e $N_1^s + N_2^s = 1$ de modo que a equação (2) torna-se:

$$N_2^s = b \cdot a_2 / (1 + b \cdot a_2) \quad (4)$$

Uma vez que $n_2^s = N_2^s \cdot n^s$ onde n^s é o número de moles de sítios de adsorção por grama, a equação (3) pode também ser escrita conforme:

$$n_2^s = n^s \cdot b \cdot a_2 / (1 + b \cdot a_2) \quad (5)$$

ou

$$\theta = b \cdot a_2 / (1 + b \cdot a_2) \quad (6)$$

onde $\theta = n_2^s / n^s$ é a fração de superfície coberta.

A constante de equilíbrio pode ser escrita ainda do seguinte modo:

$$K = \exp(\Delta S^\circ / R) \cdot \exp(-\Delta H^\circ / RT) \quad (7)$$

onde ΔH° é a entalpia líquida de adsorção, geralmente indicada por $-Q$, onde Q é o calor de adsorção. Assim a constante b pode ser escrita conforme:

$$b = b' \cdot \exp(Q/RT) \quad (8)$$

Ao escrevermos a equação (5) na forma:

$$\theta / (1 - \theta) = K \cdot a_2 / a_1 = b \cdot a_2 = b \cdot C_2 \quad (9)$$

uma analogia formal pode ser feita com a equação de Langmuir para adsorção de gases, desde que suponhamos que naquela equação o segundo componente seja "vácuo" ou um buraco com a_1 igual a 1 e que a entropia e a energia de adsorção deste segundo componente sejam zero.

Considerando-se a equação (4) e substituindo-se a_2 por C_2 , a baixas concentrações n_2^s será proporcional a C_2 , com uma inclinação $n^s \cdot b$. A concentrações suficientemente altas, n_2^s aproxima-se do valor limite n^s . Desta forma n^s é uma medida da capacidade do adsorvente e b da intensidade de adsorção. Em termos de um modelo ideal, n^s deveria ser independente da temperatura, enquanto b deveria mostrar uma dependência exponencial, conforme a equação (8).

As duas constantes n^s e b podem ser convenientemente determinadas a partir do rearranjo da equação (5) na forma:

$$C_2/n_2^s = 1/n^s \cdot b + C_2/n^s \quad (10)$$

de modo que um gráfico de C_2/n_2^s em função de C_2 deve ser uma linha reta de inclinação $1/n^s$ e intersecção igual a $1/n^s \cdot b$.

A equação (10) acima descrita é também conhecida como "equação linearizada de Langmuir".

O modelo de Langmuir não consegue explicar outras formas de isothermas (indicadas na figura 2), que não sejam isothermas do tipo L. Isto decorre do fato do tratamento teórico realizado, não ter levado em consideração as possíveis interações laterais entre as espécies adsorvidas e nem a variação do calor de adsorção Q com o grau de cobertura superficial. Portanto, outras equações de adsorção estão descritas na literatura conforme indicamos a seguir.

3.3. Isotherma de Freundlich:

é fato que muitas superfícies sólidas são heterogêneas.

O problema de adsorção em superfícies heterogêneas pode ser formulado de maneira geral considerando-se a fração de superfície coberta como uma função θ (denominada função isoterma de adsorção) dependente de C_2 (concentração), T (temperatura) e Q (energia de adsorção). Sendo a superfície heterogênea, a probabilidade da energia de adsorção Q estar entre os valores Q e $Q+dQ$ pode então ser descrita como uma função $F(Q)dQ$.

A adsorção experimentalmente observada será portanto, a soma de todas as adsorções nas diferentes porções da superfície e será ainda uma função Θ de C_2 e T . Assim, a isoterma de adsorção, neste caso, pode ser descrita como [16]:

$$\Theta(C_2, T) = \int_0^{\infty} \theta(C_2, Q, T) f(Q) dQ \quad (11)$$

Uma solução particular da equação (11) recebe o nome de isoterma de Freundlich, vide equação (13) abaixo indicada. Neste caso, a função isoterma de adsorção $\theta(C_2, T, Q)$ é dada pela equação de Langmuir (5), e $f(Q)$ é descrito pela equação exponencial que se segue:

$$f(Q) = \alpha \cdot \exp(-Q/nRT) \quad (12)$$

então a solução da equação (11) é desta forma igual a:

$$\Theta = n_2^s / n^s = a \cdot C_2^{1/n} \quad (13)$$

onde: $a = \alpha \cdot R \cdot T \cdot n \cdot b'$ e b' é definido conforme indicado na equação (8).

A equação de Freundlich (13) (diferentemente da equação de Langmuir) não se torna linear a baixas concentrações de soluto mas permanece "côncava" em relação ao eixo de concentração e não apresenta uma região de saturação.

As constantes ($a \cdot n^s$) e n podem ser obtidas a partir de um gráfico de $\log n_2^s$ versus $\log C_2$, onde a intersecção com o eixo das ordenadas $a \cdot n^s$ dá uma medida da capacidade adsorvente, e a inclinação $1/n$, dá a intensidade da adsorção. Como acima mencionado o tipo de isoterma é tal que n é um número maior que 1.

Devemos ainda ressaltar que não se pode garantir até o momento que a dedução da equação de Freundlich seja única. Consequentemente, caso a equação se adeque aos dados obtidos experimentalmente há uma grande probabilidade da superfície do adsorvente ser heterogênea, mas isto não implica em uma prova definitiva de tal heterogeneidade.

3.4. Equação de BET (Brunauer, Emmett e Teller):

Alguns casos interessantes de isothermas sigmóides estão relatados na literatura [22-26]. Entre eles, Hansen et al [26] observaram que um grupo de ácidos e álcoois de cadeia longa (4 ou mais átomos de carbono) adsorvem sobre vários tipos de carvão em solução aquosa, de forma que as isothermas obtidas não mostraram nenhum efeito de saturação, mas sim forneceram isothermas características de adsorção em multicamadas.

Uma vez que se aceite a possibilidade de adsorção em multicamadas na interface sólido-solução líquida, um conjunto de modelos e equações deduzidos para descrever adsorção em multicamadas de gases em sólidos torna-se disponível para ser aplicado no caso de adsorção na interface sólido-solução líquida.

Dentre estas equações destaca-se a equação de BET (Brunauer, Emmett e Teller) [27].

De maneira semelhante a classificação dada por Giles et al [19], para os tipos de isothermas de adsorção existentes e possíveis de serem encontradas em estudos de adsorção na interface sólido-solução líquida, Brunauer considerou que há 5 formas principais de isothermas para a adsorção de gases e vapores em sólidos. Estas formas estão indicadas na figura 3.

Isothermas de adsorção do tipo I correspondem a isothermas de Langmuir.

Isothermas do tipo II são muito comuns nos casos de adsorção física e indubitavelmente correspondem à formação de multicamadas.

Isotermas do tipo III são relativamente raras. Um exemplo é a adsorção de nitrogênio sobre gelo [28] e parece ser caracterizada por um calor de adsorção igual ou menor que o calor de liquefação do adsorbato.

Tipos IV e V são isotermas que refletem o fenômeno de condensação capilar, em que se observa o atingimento de um patamar antes de ser atingida a pressão de saturação do sistema. Nestes casos, efeitos de histerese podem ser observados.

Devido a grande frequência com que isotermas de adsorção do tipo II são obtidas (que são características de processos de adsorção de gases em multicamadas, em sólidos na forma de pó); Brunauer, Emmett e Teller desenvolveram um tratamento teórico a fim de descrever isotermas deste tipo.

A equação obtida por estes autores recebe o nome de equação de BET e corresponde a uma extensão do modelo desenvolvido por Langmuir aplicado agora à adsorção em multicamadas.

A suposição básica realizada por estes autores é a seguinte: a equação de Langmuir se aplica a cada camada adsorvida, com o postulado adicional de que para a primeira camada o calor de adsorção Q pode ter um determinado valor especial, enquanto que para todas as demais camadas que se sucedem, o calor de adsorção é igual a Q_v , o calor de condensação do adsorbato líquido. Uma outra suposição considera que a evaporação e condensação podem ocorrer somente a partir de superfícies expostas.

Como mostrado na figura 4 o quadro é tal que podemos ter diferentes regiões de superfície: descobertas (S_0), cobertas com uma única camada (S_1), por dupla camada (S_2) e assim por diante.

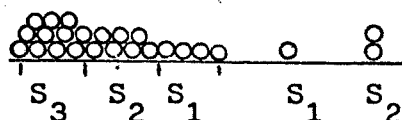


Figura 4. O modelo de BET.

Considera-se que a condição de equilíbrio é atingida quando a quantidade de cada tipo de superfície atinge um valor de estado estacionário em relação à camada profunda mais próxima.

Assim para S_0 :

$$a_0 \cdot P \cdot S_0 = b_1 \cdot S_1 \cdot \exp(-Q/RT) \quad (14)$$

e para as superfícies que se sucedem:

$$a_i \cdot P \cdot S_{i-1} = b_i \cdot S_i \cdot \exp(-Q_i/RT) \quad (15)$$

Ao final da dedução, obtém-se assim a equação de BET dada por:

$$v/v_m = c \cdot x / [(1 - x) \cdot [1 + (c - 1) \cdot x]] \quad (16)$$

onde: v = quantidade adsorvida geralmente expressa em cm^3 (nas condições normais de temperatura e pressão (CNTP))/g.

v_m = quantidade máxima adsorvida (no ponto de monocamada) expressa em cm^3 (CNTP)/g.

$$c = \exp[(Q_1 - Q_\infty)/RT] \quad \text{e} \quad x = P/P^\circ$$

Propriedades da equação de BET (16): com o aparecimento da equação de BET em 1938 [27], foi preenchida uma incomoda lacuna na interpretação de isotermas de adsorção. Esta equação despertou grande interesse por fornecer um método de obtenção de área superficial de sólidos a partir de dados de adsorção.

A equação (16) pode ainda ser escrita na seguinte forma:

$$x/[v \cdot (1 - x)] = 1/c \cdot v_m + [(c - 1) \cdot x]/c \cdot v_m \quad (17)$$

de modo que v_m e c podem ser obtidos respectivamente a partir da inclinação e da intersecção da melhor linha reta que se adeque ao gráfico de $x/[v(1 - x)]$ versus x .

Do ponto de vista experimental, a equação de BET é de fácil aplicação e as áreas superficiais obtidas através dela são razoavelmente consistentes.

A equação de BET é capaz de descrever ainda três dos cinco tipos de isotermas indicadas na figura 3. Ou seja:

- a) para grandes valores de c , por exemplo $Q_1 \gg Q_r$, a equação de BET se reduz a equação de Langmuir;
- b) pequenos valores de c , resultam em isotermas do tipo III, como ilustrado na figura 5;
- c) contudo a adsorção de gases relativamente inertes tais como N_2 , Ar, etc... sobre superfícies polares geralmente fornecem valores de c ao redor de 100, correspondentes a isotermas do tipo II.

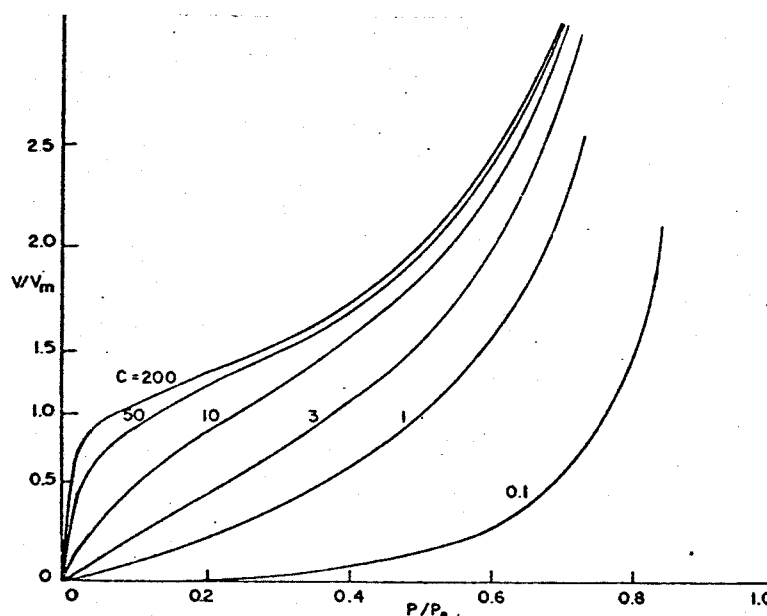


Figura 5. Isotermas de BET

3.5. A teoria potencial - O tratamento de Polanyi:

Um outro tratamento teórico que também é empregado nos estudos de adsorção em multicamadas é conhecido por teoria potencial.

Este tratamento considera que existe um campo potencial na superfície de um sólido no qual as moléculas de adsorbato "caem". A camada adsorvida se assemelha desta maneira à atmosfera de um planeta, em que o campo potencial está mais concentrado nas proximidades da superfície do sólido e diminui em densidade a medida que nos afastamos da superfície [16].

A idéia geral é bastante antiga, mas foi inicialmente formalizada por Polanyi em 1914, para adsorção de gases em sólidos.

Como ilustrado na figura 6, podemos desenhar superfícies equipotenciais que aparecem como linhas em uma vista da secção transversal da região superficial. O espaço entre cada conjunto de superfícies equipotenciais corresponde a um volume definido, e há uma relação entre o potencial ϵ e o volume ϕ .

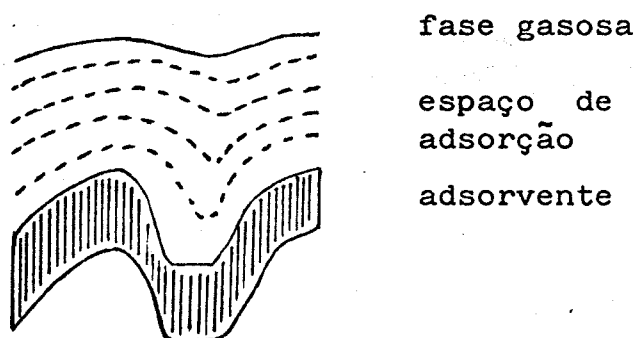


Figura 6. Contornos isopotenciais.

Se nós considerarmos o caso de um gás em equilíbrio de adsorção com uma superfície, não deverá ocorrer nenhuma mudança na energia livre ao transportarmos uma pequena porção do gás de uma região para outra.

Portanto, desde que o potencial representa o trabalho realizado por forças de adsorção, quando o adsorbato é aproximado a distância x da superfície deverá ocorrer um aumento na energia livre do adsorbato a fim de compensar a compressão sofrida. Assim:

$$\epsilon_x = \int_{P_\gamma}^{P_x} V \cdot dP \quad (18)$$

A teoria de adsorção de Polanyi pode ser estendida para adsorção na interface sólido-solução líquida [29].

Neste caso, considera-se que o material adsorvido é precipitado a partir da solução como consequência de um potencial de adsorção atrativo. Desta forma obtém-se que:

$$\epsilon_{sl} = RT \ln C^\circ / C \quad (19)$$

onde C° é a solubilidade do adsorbato e ϵ_{sl} é o potencial de adsorção. Este último depende da camada adsorvida e diminui à medida que aumenta a espessura desta camada.

3.6. Isoterma de Temkin:

Além das isotermas de Langmuir, Freundlich e BET, existem outras descritas na literatura. Como exemplo, considerando-se estudos de quimisorção de gases em sólidos, onde

o calor de quimisorção varia com o grau de cobertura da superfície, devemos notar que além da isoterma de Freundlich (equação (13)), outras isotermas podem ser obtidas desde que variemos a função $f(Q)$ a ser empregada na equação integral (11).

A utilização de outras funções de distribuição se torna importante na medida em que a equação de Freundlich apresenta-se limitada uma vez que o modelo prevê infinitos Θ a infinitas pressões, ou alternativamente porque a $f(Q)$ envolvida faz com que Q tenda a infinito quando o grau de cobertura tende a zero, e Q tenda a zero quando o grau de cobertura tende a infinito. A dificuldade acima pode ser contornada supondo-se que:

$$\Theta = aP^c / (1 + aP^c) \quad (20)$$

onde $f(Q)$ é aproximadamente gaussiana e é além disto uma função que pode ser normalizada, porém neste caso, ainda observa-se que quando o grau de cobertura tende a zero, Q tende a infinito.

Uma segunda suposição é a seguinte:

$$Q = Q_0 \cdot (1 - \alpha \Theta) \text{ ou } \Theta_0 = (1/\alpha) \cdot (1 - Q/Q_0) \quad (21)$$

Esta suposição conduz a uma equação que, na faixa média dos valores de Θ , se aproxima de:

$$\Theta = (RT/Q_0 \alpha) \cdot \ln P + \text{constante} \quad (22)$$

que é conhecida como isoterma de Temkin.

3.7. Isoterma de Langmuir e a dupla camada elétrica:

Neste trabalho, torna-se importante discutirmos a relação entre a isoterma de Langmuir e a dupla camada elétrica, porque disto depende a adsorção de eletrólitos na superfície de óxidos.

Em sistemas particulados (sóis, suspensões etc...), a dupla camada consiste de uma carga sobre a partícula (a carga superficial) e de uma carga igual porém de sinal contrário, na solução, conhecida por contra-carga. A carga superficial e a contra-carga se atraem mutuamente devido a forças coulombianas.

As forças eletrostáticas opõem-se as forças de natureza entrópica. Devido a elas os íons são espalhados ao longo do espaço disponível e isto promove o estabelecimento de uma dupla camada difusa. Por outro lado existem forças químicas que podem superar a repulsão coulombiana, conduzindo ao acúmulo preferencial de alguns íons numa mistura. A todas as interações que não são nem de natureza entrópica nem coulombiana denomina-se interações específicas [30].

A interação de um eletrólito com um adsorvente pode ocorrer de diversas formas [16] : a) o eletrólito pode ser adsorvido como uma espécie eletroneutra; neste caso, a situação é similar a aquela de adsorção de moléculas; b) mais frequentemente ocorre que íons de um dado sinal são adsorvidos mais fortemente à superfície enquanto íons de sinal contrário formam uma camada difusa (ou secundária); neste caso a adsorção pode ser tratada em

térmos do modelo de Stern, que será apresentado a seguir; c) a adsorção de eletrólitos pode envolver ainda um mecanismo de troca iônica o qual será discutido no item 5 desta introdução.

3.7.1. Adsorção na camada de Stern:

Stern propôs um modelo no qual a dupla camada se subdivide em duas partes separadas por um plano (o plano de Stern) localizado a uma distância da superfície idêntica ao raio do íon hidratado, e levou ainda em consideração a possibilidade da ocorrência de adsorção específica. Uma representação esquemática da estrutura da dupla camada elétrica, de acordo com a teoria de Stern está indicada na figura 7. Pode-se observar a partir desta figura duas regiões na dupla camada conhecidas respectivamente como camada compacta e camada difusa.

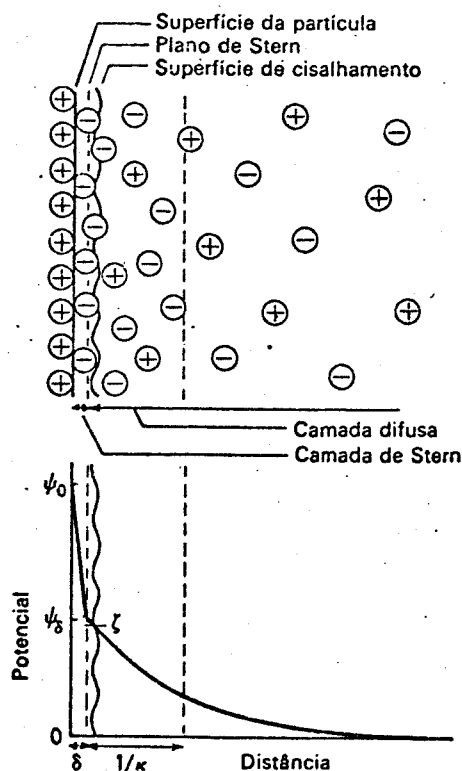


Figura 7.2. Representação esquemática da estrutura da dupla camada elétrica, de acordo com a teoria de Stern

A equação mais familiar deduzida para descrever adsorção em uma superfície carregada onde tanto forças eletrostáticas quanto forças químicas específicas estão envolvidas é a equação de Stern (1924) [31].

Esta equação tem muitas variações e no caso destacamos a forma mais analoga à equação de Langmuir, equação (23). Nesta forma estão relacionados: a) a fração θ_i dos sítios superficiais cobertos por contra-íons i adsorvidos especificamente; b) o potencial ϕ_s no sítio de adsorção e c) a energia livre de adsorção específica ϕ_i .

$$\theta_i / 1 - \theta_i = c \cdot \exp [(-ze\phi_s + \phi_i)/kT] \quad (23)$$

Segundo Lyklema uma consequência da equação acima é escrever-se a energia livre de adsorção, ou aproximadamente a energia de adsorção Q , como uma soma das contribuições eletrostáticas e químicas.

Sob dois aspectos a equação (23) é uma variante simplificada de uma equação original mais completa [32]:

- a) ela não considera nenhuma adsorção superequivalente ($\theta_i < 1$).
- b) ela considera apenas um tipo de íons adsorvidos especificamente.

Alguns dos princípios e aproximações nos quais a equação (23) está baseada são:

a) a $\Phi_s = 0$, a equação (23) corresponde apenas a equação de Langmuir, com energia de adsorção $zF\Phi_s$. Desta maneira, a equação simplificada de Stern pode ser considerada como a equação de Langmuir na qual foi adicionado um termo referente a contribuição das forças químicas no processo de adsorção.

b) em segundo lugar, a equação acima demonstra claramente uma deficiência do modelo de Stern, decorrente do fato deste modelo supor uma superfície uniformemente carregada. A adsorção de Langmuir é uma adsorção localizada, neste sentido torna-se desejável um potencial local a cada sítio de adsorção, porém a equação (23) usa um potencial médio que decorre da suposição da carga superficial encontrar-se "espalhada uniformemente" por toda a superfície do adsorvente.

Para contornar as deficiências presentes no modelo de Stern novos modelos foram propostos por outros autores.

Grahame [33] propôs uma subdivisão da camada compacta considerando a existência de dois novos planos conhecidos respectivamente por: plano interno de Helmholtz (piH) e plano externo de Helmholtz (peH). Estes planos estão indicados na figura 8. O piH é aquele que passa pelo centro dos íons adsorvidos especificamente na camada de Stern enquanto o peH é aquele que marca o início da camada difusa. A figura 8 fornece uma representação pictórica de alguns aspectos deste modelo de dupla camada elétrica em três situações de adsorção diferentes. A anotação utilizada na figura 8 é a seguinte:

q_s = carga superficial do adsorvente.

σ_s = carga da camada de Stern.

σ_d = carga da parte difusa da dupla camada.

ϕ_s = potencial da superfície do adsorvente.

ϕ_s = potencial da camada de Stern.

ϕ_d = potencial da parte difusa da dupla camada elétrica.

Uma vez que a dupla camada elétrica é eletroneutra, pode-se escrever que:

$$\sigma_o + \sigma_s + \sigma_d = 0 \quad (24)$$

Na figura 8a há ausência de adsorção específica entre o soluto e o adsorvente observando-se que os contra-ions distribuem-se pela região difusa da dupla camada elétrica. A camada de Stern ($0 < x < d$) está livre de cargas e o balanço de cargas fica igual a:

$$\sigma_o + \sigma_d = 0 \quad (25)$$

Situações como a da figura 8a ocorrem quando os contra-ions não são facilmente desidratados, de modo que se eles retêm sua esfera de hidratação no estado adsorvido, d fica diretamente relacionado ao raio hidratado.

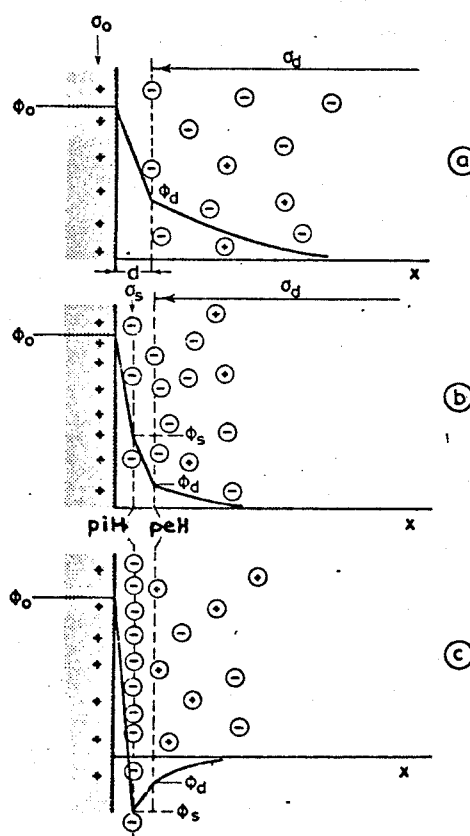
Na figura 8b ocorre adsorção específica dos ânions dentro da camada de Stern. Conforme citamos anteriormente, o plano através do centro dos íons especificamente adsorvidos é chamado de "plano interno de Helmholtz" (piH). Geralmente,

desidratação é um pré-requisito para adsorção específica, pois somente desta maneira podem os contra-íons se aproximarem o suficiente da superfície. A energia livre de adsorção de íons no piH possui um termo químico, além de $z F \phi_s$.

Por último, a figura 8c exemplifica um caso de adsorção superequivalente. Neste caso, contra-íons são adsorvidos na camada de Stern de maneira que $|\sigma_s| > |\sigma_0|$, portanto os sinais de ϕ_d e ϕ_0 tornam-se opostos enquanto os sinais de σ_d e σ_0 se igualam.

Figura 8. Esquemas de dupla camada em três situações distintas:

- (a) ausência de adsorção específica.
- (b) ocorrência de adsorção específica.
- (c) adsorção específica superequivalente.



Para contornar o problema decorrente da carga superficial não se encontrar "espalhada" por toda a superfície, mas sim localizada em pontos discretos, foi proposto por Grahame [34] e desenvolvido posteriormente por Levine e Bell [35] o modelo de "cargas discretamente distribuídas". No caso, quando um íon é adsorvido para dentro do "plano interno de Helmholtz", ele provoca uma redistribuição das cargas vizinhas e fazendo-o, gera uma espécie de "autopotencial" ϕ_p . Este efeito da "carga discretamente distribuída" pode ser agora incorporado na expressão de Langmuir-Stern que passa agora a ter a forma:

$$\theta_i / (1 - \theta_i) = C \exp[(-ze\phi_s + \phi_p) + \bar{\phi}_i] / kT \quad (25)$$

onde : ϕ_s é o potencial na camada de Stern.

A principal consequência decorrente da inclusão deste termo de "autopotencial" é o fato de ser possível prever com a teoria, em condições adequadas, um valor máximo de ϕ_s à medida que ϕ_o aumenta. Este efeito de cargas discretas é capaz de explicar, pelo menos qualitativamente, fatos experimentalmente observados como por exemplo porque concentrações de floculação haletos de prata passam por um máximo, à medida que aumenta o potencial superficial [35].

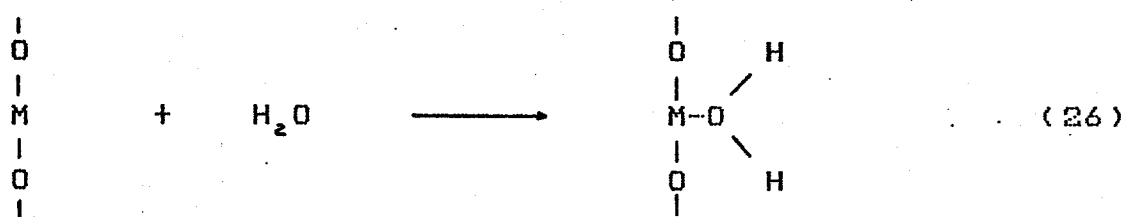
4. Adsorção de íons na superfície de óxidos metálicos:

4.1. Origem das cargas na interface óxido-solução:

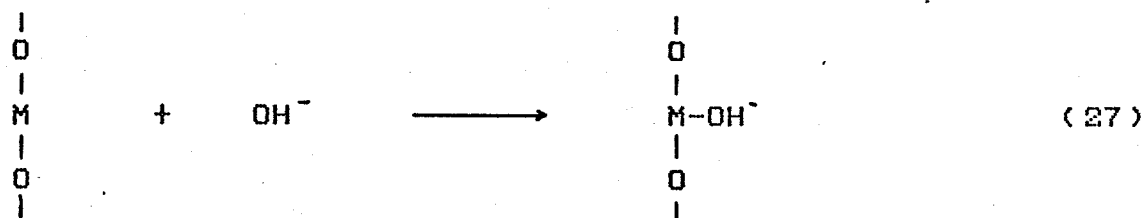
A geração de carga na interface óxido-solução pode ser resultado tanto da adsorção de íons H^+ , OH^- ou de moléculas de água da solução, como da dissociação de grupos superficiais através de reações ácido-base gerando sítios positivos ou negativos.

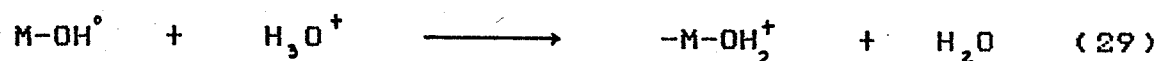
As equações utilizadas para descrever os processos acima mencionados são:

1) hidratação da superfície:

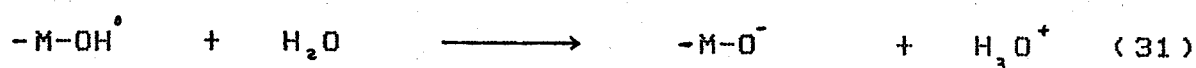
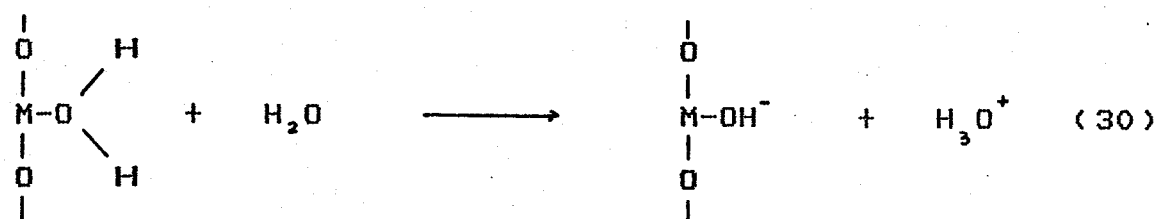


2) adsorção de íons H^+ ou OH^- :

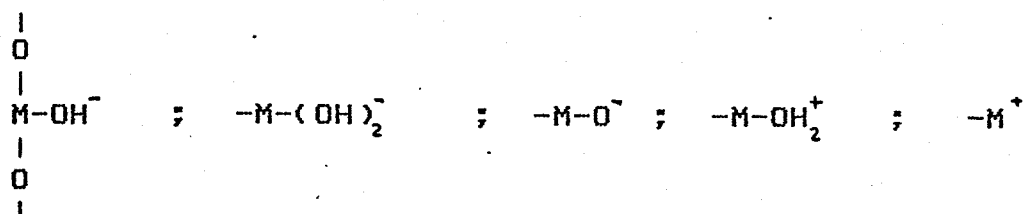




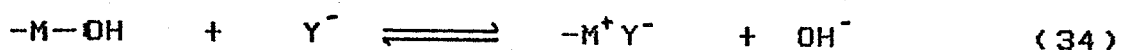
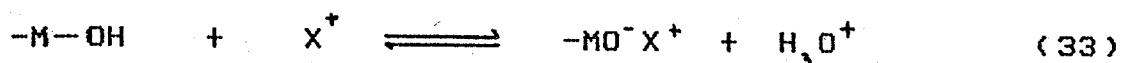
3) dissociação de grupos da superfície:



Portanto no processo global de hidratação e dissociação os seguintes sítios carregados podem ser gerados:



Os sítios carregados que se formam podem adsorver cátions e ânions eletrostaticamente (como contra-ions) através de reações de troca iônica:



4.2. Ions determinantes de potencial, ponto de carga zero e ponto isoelétrico:

Ions hidrogênio e hidroxila desempenham um papel importante na determinação do sinal e da magnitude da carga superficial e são portanto ions determinantes do potencial da superfície. Como consequência, óxidos metálicos podem ser caracterizados pelo pH da solução no qual a carga superficial é zero. Este pH é um parâmetro conveniente para caracterizar a natureza anfótera do óxido metálico e é referido como pH(PCZ) (PCZ = ponto de carga zero). O valor do pH(PCZ) depende da acidez relativa dos grupos superficiais.

O pH(PCZ) corresponde a um valor de pH no qual o número de grupos catiónicos de uma superfície se iguala ao número de grupos aniônicos, resultando em uma carga superficial igual a zero. A valores de pH abaixo do pH(PCZ) os grupos superficiais predominantes são os catiónicos e a carga superficial é positiva. Acima do pH(PCZ) os grupos predominantes são os aniônicos e a carga superficial é negativa.

Além da carga superficial de um sólido, existe uma grandeza conhecida como carga eletrocinética superficial σ_{ec} que é obtida através de medidas do potencial eletrocinético, ζ

(conhecido por potencial zeta) que corresponde ao potencial no plano de cisalhamento da dupla camada.

Se o pH da solução é tal que $\zeta = \sigma_{ec} = 0$, diz-se que o óxido está no ponto isoelétrico (PIE) [30].

A densidade de carga eletrocinética e a densidade de carga superficial se assemelham apenas sob condições especiais. Na ausência de adsorção específica, o ponto de carga zero e o ponto isoelétrico coincidem. Isto pode ser demonstrado através da equação (35) abaixo indicada. Considerando-se que a carga entre a superfície e o plano de cisalhamento seja σ_b , devido à condição de eletroneutralidade da dupla camada elétrica temos:

$$\sigma_o + \sigma_b + \sigma_{ec} = 0 \quad (35)$$

quando não ocorre adsorção específica não há carga entre o plano de cisalhamento e a superfície portanto $\sigma_b = 0$, e em decorrência da equação (35) a soma $\sigma_o + \sigma_{ec} = 0$. Uma vez que, por definição, no pH(PIE) $\zeta = \sigma_{ec} = 0$, a soma acima indicada faz com que a carga superficial do óxido fique igual a zero e como consequência o pH da solução é o pH(PCZ).

Contudo, se ocorre adsorção específica $\sigma_b \neq 0$ e portanto σ_o e σ_{ec} possuem valores distintos.

É importante citarmos que medidas simultâneas dos deslocamentos do pH(PCZ) e do pH(PIE) são um dos testes utilizados para se verificar se ocorre adsorção específica. A direção do deslocamento indica o sinal da carga do íon que é adsorvido especificamente. Se ânions são adsorvidos

especificamente , $\Delta(\text{PCZ})$ é positivo e $\Delta(\text{PIE})$ é negativo, ocorrendo o inverso quando cátions são adsorvidos especificamente [30,32].

5. Troca iônica:

Muitos materiais , naturais e sintéticos , mostram propriedades de troca iônica. Basicamente podemos dividir estes materiais em três grupos: a) minerais; b) compostos inorgânicos sintéticos; c) resinas trocadoras de ions.

A seguir discutiremos cada um destes grupos separadamente.

5.1. Minerais naturais trocadores de ions:

Muitos minerais naturais trocadores de ions são aluminosilicatos com propriedades de troca iônica. Os zeólitos são representantes característicos deste grupo, os quais incluem entre outros minerais: a analcita $\text{Na}[\text{Si}_2\text{AlO}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$, a chapasita $(\text{Ca},\text{Na})[\text{Si}_2\text{AlO}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, a natrolita $\text{Na}_2[\text{Si}_3\text{Al}_2\text{O}_{10}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ entre outros [36]. Todos estes materiais possuem uma rede tridimensional relativamente aberta com canais e cavidades se interconectando nas redes de aluminosilicatos. Uma estrutura de um zeólito típico está mostrada na figura 9.

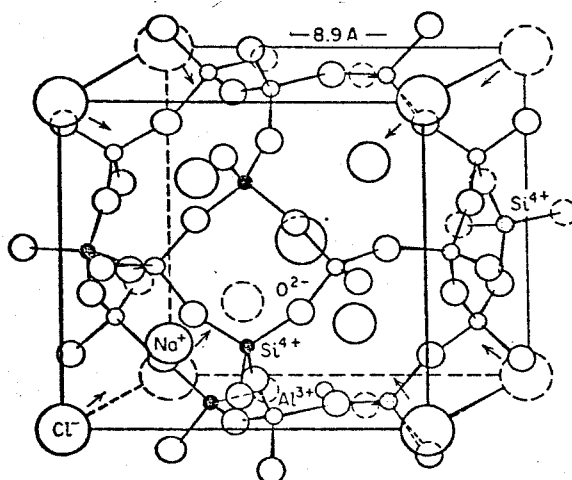


Figura 9. Estrutura da sodalita $\text{Na}_4(\text{Si}_3\text{Al}_3\text{ClO}_{12})$. É mostrada uma célula unitária do cristal. As setas indicam os canais, os quais conectam as cavidades na estrutura aluminossilicato.

O retículo do zeólito consiste de tetraedros SiO_4 e AlO_4 . Uma vez que o íon alumínio é suficientemente pequeno ele pode ocupar a posição no centro de um tetraedro de quatro átomos de oxigênio. Com isto, a substituição de íons Si^{4+} por Al^{3+} no retículo dos silicatos é bastante comum e consequentemente a estrutura tridimensional alumino-silicato dos zeólitos possui uma carga negativa associada a cada grupo AlO_4 presente na estrutura. Esta carga é balanceada por cátions alcalinos ou alcalino-terrosos os quais não ocupam posições fixas, mas sim estão livres para se mover nos canais presentes na estrutura da rede. São estes íons que agem como contra-íons podendo ser substituídos por outros cátions [37].

Zeólitos são minerais moles não muito resistentes à abrasão. Seus retículos são menos abertos e mais rígidos que o de outros materiais trocadores de íons, portanto eles entumescem

pouco e os contra-ions em seus poros não são muito móveis (quando comparados a resinas trocadoras de ions). A propriedade mais interessante de zeólitos decorre deles possuírem um tamanho de poro pequeno e estritamente uniforme o que lhes confere um pronunciado papel de "peneira molecular".

Muitos carvões são trocadores iônicos naturais [38,39]. Eles possuem ácidos carboxílicos e possivelmente outros grupos ácidos superficiais e podem desta maneira serem utilizados como trocadores catiônicos. Contudo, muitos destes materiais entumescem excessivamente, são facilmente decompostos por alcalis e tendem a peptizar. Por este motivo eles devem ser "estabilizados" antes do uso. Carvões ligníticos moles e duros são estabilizados por tratamento com soluções de cobre, crômio, alumínio, ou sais de alumínio [36,40].

Muitos carvões betuminosos e antracíticos foram convertidos em trocadores catiônicos de ácidos fortes por sulfonação com ácido sulfúrico fumegante. Grupos de ácidos sulfônicos são introduzidos e grupos de ácidos carboxílicos adicionais são formados por oxidação. Ao mesmo tempo, o tratamento com ácido sulfúrico causa reações de policondensação a partir das quais o carvão é "gelificado", e sua estabilidade química e mecânica são melhoradas. Carvões sulfonados se assemelham a resinas trocadoras de ions orgânicas, ou seja eles possuem grupos iônicos fixos e uma estrutura de gel, contudo sua estabilidade química e mecânica, particularmente sua resistência a alcalis é menor [36].

Outros métodos de ativação foram desenvolvidos tais como: ativação térmica, tratamento com ácido fosfórico ou ácido nítrico [40], porém o método de sulfonação é o de maior importância.

5.2. Resinas orgânicas trocadoras de íons:

Uma classe muito importante de trocadores iônicos são as resinas de troca iônica. Estes materiais são tipicamente géis. A estrutura das resinas trocadoras de íons, denominada matriz, consiste em uma rede tridimensional, irregular e macromolecular de cadeias hidrocarbônicas. A matriz contém grupos iônicos tais como: $-\text{SO}_3^-$, $-\text{COO}^-$, $-\text{PO}_3^{2-}$, $-\text{AsO}_3^{2-}$ em trocadores de cátions e: $-\text{NH}_3^+$, >NH_2^+ , >N^+ e S^+ em trocadores de ânions. Desta forma podemos considerar que resinas trocadoras de íons são polieletrólitos reticulados [36].

Resinas trocadoras de íons são insolúveis em todos os solventes pelos quais elas não sejam destruídas. Esta insolubilidade lhes é conferida por introdução de pontos de reticulação na matriz os quais interconectam várias cadeias hidrocarbônicas, desta forma uma partícula de resina trocadora de íons é uma macromolécula. Sua dissolução requer portanto, que cadeias hidrocarbônicas sejam destruídas. Contudo, observa-se que a matriz é elástica e pode expandir-se, por isso resinas trocadoras podem entumescer em contacto com determinados

solventes. A estrutura das resinas, ao contrário daquela observada para zeólitos, se constitui de uma rede aleatória flexível conforme indicado na figura 10.

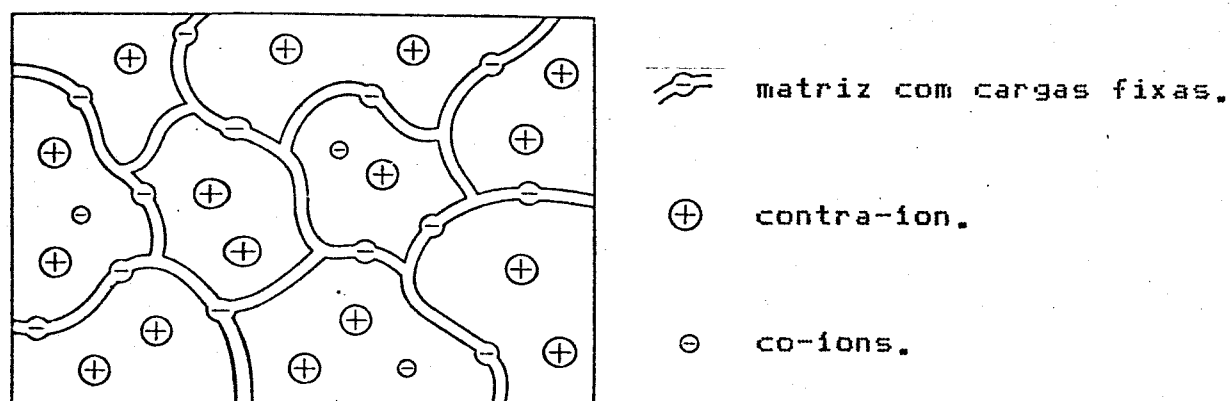


Figura 10. Estrutura de uma resina de troca iônica.

A estabilidade mecânica, térmica e química e o comportamento de troca iônica das resinas dependem principalmente da estrutura e do grau de reticulação da matriz e do número de grupos iônicos.

O grau de reticulação determina a capacidade de entumescimento da resina e a mobilidade dos contra-íons na mesma. A estabilidade térmica e química das resinas é limitada. As causas principais de deterioração de resinas se relacionam a degradação química e térmica por exemplo: oxidação e hidrólises térmicas, que levam a perda de grupos iônicos fixos na matriz. A maioria das resinas vendidas comercialmente são estáveis nos

solventes comumente utilizados (exceto na presença de agentes fortemente oxidantes ou redutores), e a temperaturas inferiores a 100°C.

O comportamento de troca iônica de resinas trocadoras de ions é principalmente determinado pelos grupos iônicos fixos. O número de grupos iônicos fixos determina a capacidade de troca iônica.

A natureza química dos grupos afeta o equilíbrio de troca iônica. Um fator importante é a natureza ácida ou básica dos grupos, ou seja grupos de ácidos fracos tais como -COO^- são ionizados somente a pH elevados. A baixos pH eles se combinam com H^+ e não atuam mais como cargas fixas. Ao contrário, grupos fortemente ácidos permanecem ionizados mesmo a pH baixos. Da mesma forma, grupos de base fraca tais como -NH_3^+ , perdem um próton a valores de pH elevados, enquanto grupos fortemente básicos tais como: $\text{-N}^+(\text{CH}_3)_3$, permanecem ionizados mesmo a altos pH. Devido a neutralização progressiva das cargas fixas com o aumento ou diminuição do pH, a capacidade operativa de resinas de ácidos fracos ou bases fracas é dependente do pH.

A natureza dos grupos iônicos fixos afeta a seletividade das resinas. Contra-ions os quais tendem a se associar com os grupos iônicos fixos, por formação de pares iônicos ou complexos são adsorvidos preferencialmente pela resina.

Devemos ressaltar que uma infinidade de resinas trocadoras de ions podem ser preparadas, de maneira que não somente a natureza e o número de grupos iônicos superficiais, mas também a composição e o grau de reticulação da matriz podem ser variados de modo a serem adaptados às aplicações desejadas.

5.3. Trocadores de ions inorgânicos sintéticos:

Com relação aos trocadores inorgânicos sintéticos, observamos que os primeiros produtos de síntese se assemelhavam a zeólitos naturais [36]. Posteriormente, passou-se a obter trocadores de ions inorgânicos sintéticos com outras estruturas diferentes daquela apresentada pelos aluminosilicatos.

Na década de 60, muitos estudos indicaram que géis de óxidos hidratados incluindo: Fe_2O_3 , Al_2O_3 , Cr_2O_3 , Bi_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , SnO_2 , WO_3 entre outros; eram materiais anfotéricos e podiam agir como trocadores de ions a valores de pH acima do pH(PCZ) [36,41,42]. A partir deste instante muitos estudos sobre a capacidade adsorvente de óxidos metálicos vem sendo realizados ao longo dos anos até os dias de hoje.

Quando comparados a resinas trocadoras de ions orgânicas, os óxidos apresentam basicamente duas grandes vantagens [43]:

— são mais estáveis termicamente que as resinas orgânicas, podendo ser utilizados a temperaturas acima de 150°C , temperatura na qual as resinas de troca iônica começam a sofrer decomposição.

-- óxidos não sofrem ruptura de ligações quando submetidos a grandes doses de radiação ionizante [44].

Portanto óxidos são materiais adequados para tratamento de água a altas temperaturas e para o processamento químico de soluções contendo nuclídeos altamente ativos, enquanto nestes casos resinas trocadoras de íons são inadequadas.

Além disto, quando comparados a resinas orgânicas, os trocadores de íons inorgânicos são muito mais seletivos para certos íons ou grupos de íons além de serem preparados mais facilmente e a um custo inferior ao das resinas.

As desvantagens dos trocadores de íons inorgânicos em contrapartida (quando comparados as resinas orgânicas), se relacionam com o fato dos óxidos apresentarem menor capacidade de adsorção e menor resistência ao ataque de ácidos e bases.

Quanto a utilidade cromatográfica de trocadores inorgânicos observa-se que ela é restrita não só pelos dois fatores anteriormente apontados como também devido ao pequeno tamanho das partículas de óxidos o que resulta em um baixo fluxo de eluente ao longo de colunas cromatográficas empacotadas com óxidos inorgânicos.

Os grupos principais de trocadores de íons inorgânicos que tem despertado interesse nos últimos anos são:

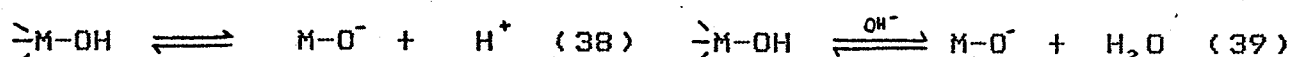
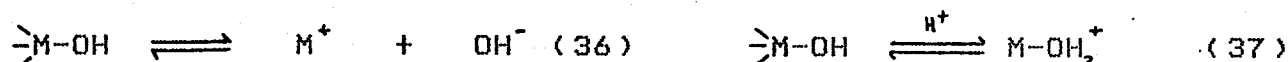
- a) óxidos e óxidos hidratados.
- b) géis de sais ácidos insolúveis de metais polibásicos (por exemplo: fosfato de zircônio).

5.3.1. Troca iônica em óxidos insolúveis e óxidos hidratados:

A adsorção de espécies iônicas a partir de solução é acompanhada pela dessorção de uma quantidade equivalente de outras espécies iônicas presentes na superfície do adsorvente.

Já foi investigado e sugerido por diversos autores [43,45-47] que a sorção de cátions ou ânions por óxidos ocorre com o deslocamento de íons hidrogênio e hidróxido do adsorvente.

As propriedades de troca iônica destes materiais são atribuídas às reações anfotéricas dos grupos hidroxilas contidos em suas estruturas, e os grupos funcionais predominantes são provavelmente ligações metal-hidróxido com modos de dissociação ou associação conforme indicados a seguir:



As reações (36) e (37) que produzem propriedades de troca aniônica são favorecidas por baixo pH; enquanto as reações (38) e (39), as quais são favorecidas por alto pH resultam em troca catiônica.

Em suma, as teorias estruturais geralmente aceitas, preveem que troca iônica sobre óxidos hidratados ocorra por reações de troca iônica com produtos iônicos dos grupos hidroxilas e também de moléculas de água quimisorvidas ou fisisorvidas na superfície das partículas.

A seguir descreveremos alguns dos principais fatores que afetam a capacidade de troca iônica de óxidos metálicos.

5.3.1.1 Influência da estrutura dos óxidos hidratados em sua capacidade de troca iônica:

Muitos óxidos podem exibir um número muito grande de formas hidratadas física ou quimicamente diferentes, dependendo do método de preparação e tratamento subsequente. Observa-se que diferentes formas hidratadas de óxidos metálicos frequentemente exibem diferentes características de troca iônica.

Muitos óxidos hidratados, quando recentemente precipitados a partir de soluções frias, são aparentemente amorfos. Com o envelhecimento as partículas primárias sofrem reações de condensação intra e interpartículas, resultando em precipitados que possuem um ordenamento estrutural. No envelhecimento pode ocorrer cristalização, acelerada por tratamento térmico.

Um aumento no grau de ordenamento, contribui para uma diminuição na capacidade de sorção [43].

Uma diminuição na atividade de troca iônica com o envelhecimento já foi demonstrado experimentalmente para precipitados hidratados de SnO_2 [42,48], ThO_2 e BeO [43].

5.3.1.2. Influência da área superficial e tratamento térmico no comportamento de troca iônica de óxidos:

Medidas de adsorção de gases por BET sobre um grande número de óxidos (por exemplo Al(III) , Fe(III) , Sn(IV) , Si(IV) etc...), indicam que muitos destes materiais possuem elevadas áreas superficiais.

Para alguns óxidos metálicos (SiO_2 e MnO_2), foi observada [43,45] uma dependência linear entre a área superficial destes óxidos e sua capacidade de adsorção de zinco (II).

No caso de óxidos de manganês (IV), naturais e sintéticos, observa-se uma boa correlação entre a capacidade de adsorção de zinco (II) e a área superficial [45]. Este assunto é objeto do item 6.4 desta introdução.

Quando óxidos hidratados são aquecidos a baixas temperaturas eles sofrem desidratação, a qual no início é reversível devido a perda de líquido nos poros intersticiais e perda de água superficialmente ligada. Esta desidratação não implica em uma mudança estrutural muito significativa e desta maneira tem pouco efeito sobre as propriedades de troca iônica destes materiais.

Um aquecimento mais drástico contudo, resulta na coalescência e crescimento das partículas, acompanhados por um ordenamento estrutural e um aumento na cristalinidade do material. Acompanhando a diminuição de área superficial ocorre uma diminuição na capacidade de adsorção dos óxidos. Isto foi bem demonstrado por Kozawa [45].

Ao se discutir o efeito do tratamento térmico nas propriedades de troca iônica de óxidos hidratados, deve-se observar que sob condições controladas de desidratação muitos óxidos podem ser quase que completamente desidratados e ainda manter suas altas áreas superficiais. A este respeito a ativação de sílica gel ou de alumina para produzir adsorventes altamente ativos para adsorção cromatográfica é um exemplo bastante conhecido, apesar de um tratamento térmico muito drástico resultar em cristalização e perda da capacidade de adsorção.

5.3.1.3 Efeito da acidez do óxido em sua capacidade de troca iônica:

A série $MO_3 > M_2O_5 > MO_2 > M_2O_3 > MO$ representa uma ordem aproximada para a diminuição da acidez e por conseguinte diminuição do caráter trocador catiônico para óxidos.

A partir da ordem acima indicada, observa-se que as formas hidratadas dos óxidos MoO_3 e Sb_2O_5 exibem praticamente apenas troca catiônica, apresentando muito pouca ou nenhuma troca

aniônica mesmo em soluções muito ácidas. Por outro lado, formas hidratadas de Bi_2O_3 e MgO exibem somente propriedades de troca aniônica mesmo a pH 12.

Os óxidos de metais trivalentes e tetravalentes são aqueles que geralmente correspondem a trocadores de ions anfotéricos.

Abe e Ito citados na referência [43], obtiveram a seguinte série de acidez para óxidos de metais tetravalentes :



5.3.1.4. Definição de capacidade de troca iônica de óxidos:

Com relação ao termo capacidade de troca iônica, devemos ressaltar que quando aplicado a resinas orgânicas trocadoras de ions ele representa uma quantidade relacionada ao número de grupos ionogênicos contidos por unidade de massa da resina. Desde que muitos óxidos são trocadores muito fracos, com grupos funcionais mal definidos, o termo capacidade é utilizado em um sentido mais amplo, referindo-se à capacidade máxima de adsorção de um ion específico sob um dado conjunto de condições experimentais (por exemplo: pH, temperatura, tempo de adsorção etc...).

5.3.1.5. Seletividade iônica de óxidos inorgânicos:

Com relação à seletividade iônica, observa-se que certos óxidos exibem preferência por certos íons metálicos em relação a outros íons. Geralmente cátions com altos estados de oxidação são adsorvidos preferencialmente a cátions com menores estados de oxidação ou seja, a ordem decrescente de adsorção de cátions a partir de solução em óxidos em geral segue a seguinte sequência: cátions tri e tetraivalentes > íons de metais de transição(II) > íons de alcalinos terrosos > íons de metais alcalinos.

Uma preferência por íons altamente carregados (eletroseletividade) é típica dos trocadores iônicos em geral. Contudo, a seletividade inter-grupo mostrada por muitos óxidos para os diferentes grupos de metais (metais de transição, alcalinos terrosos e alcalinos), é notória.

Observa-se que os íons de metais de transição (II) geralmente apresentam um comportamento bem reprodutível e apesar destes íons poderem ser sorvidos como espécies hidrolisadas sob certas condições, o mecanismo de sorção predominante (particularmente a baixos valores de pH) é o de troca iônica.

A razão para esta seletividade dos óxidos resulta de interações específicas entre os íons sorvidos e a matriz do óxido.

A afinidade de óxidos por íons de metais de transição (II) é tão acentuada, que estas espécies podem ser sorvidas extensivamente a partir de solução a valores de pH abaixo do ponto de carga zero do óxido, onde não é observada adsorção de metais alcalinos. Como consequência, íons de metais de transição

são seletivamente adsorvidos a partir de soluções contendo grandes concentrações de metais alcalinos, conforme foi observado em colunas de SnO_2 [58].

Esta seletividade se constitui em uma característica positiva dos óxidos, uma vez que os torna materiais com potencial aplicação na remoção de íons de metais pesados do mar.

Um comportamento de seletividade interessante observado em muitos óxidos se relaciona com a preferência que estes materiais possuem em adsorver íons que fazem parte da composição do próprio óxido. Alguns exemplos que ilustram este comportamento estão indicados a seguir: Fe_2O_3 sorve íons Fe (II) e Fe (III) , Al_2O_3 sorve Al (III) . MnO_2 eletrolítico mostra uma alta capacidade de adsorção frente a íons Mn (II) comparado a outros íons de metais de transição conforme observado por Gabano et al [46] e SnO_2 mostrou uma preferência similar por íons Sn (II) .

Estudos para investigar a seletividade de óxidos frente a adsorção de íons de metais alcalino-terrosos indicaram que em alguns óxidos (Fe_2O_3 e MnO_2) a série $\text{Ba}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$ é a mais comumente observada, a qual corresponde a uma diminuição na capacidade de adsorção a medida que aumenta o tamanho do íon hidratado. Quanto a seletividade de óxidos por metais alcalinos, a seguinte série é comumente observada: $\text{Cs}^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$ na qual também se observa uma diminuição na capacidade de adsorção a medida que aumenta o tamanho do cátion de metal alcalino hidratado. Esta sequência de adsorção é encontrada em muitos trocadores de íons orgânicos e inorgânicos e é atribuída ao fato

de que quanto menos solvatado o íon mais próximo da matriz trocadora de íons negativamente carregada ele está, formando-se assim uma interação eletrostática mais forte.

5.3.2. Outros trocadores de íons :

Trocadores de cátions inorgânicos com propriedades bastante satisfatórias foram preparados por combinação de óxidos do grupo (IV) com óxidos mais ácidos dos grupos (V) e (VI). Por exemplo, fosfatos de zircônio com razões variáveis de $ZrO_2 : P_2O_5$ foram obtidos por precipitação com fosfatos alcalinos ou ácido fosfórico a partir de soluções de cloreto de zircônio. Estes produtos são extremamente insolúveis, sua composição química é não estequiométrica e depende das condições sob as quais eles são precipitados. Estes trocadores iônicos possuem altas capacidades de troca iônica (acima de 12 meq/g em base seca), apresentam uma alta velocidade de troca iônica, e são superiores a resinas trocadoras de íons quanto a estabilidade térmica e resistência a radiação [43].

Vários outros materiais possuem ainda propriedades de troca iônica, entre eles: queratina, ácido alginico, colódio entre outros, sem falar nos trocadores de íons líquidos, os quais são preparados por dissolução de compostos com grupos ionogênicos em solventes orgânicos (querosene, tricloroetileno, clorofórmio e xileno) os quais são imiscíveis com a água, porém não entraremos em detalhe na abordagem destes materiais.

6. óxidos de Manganês:

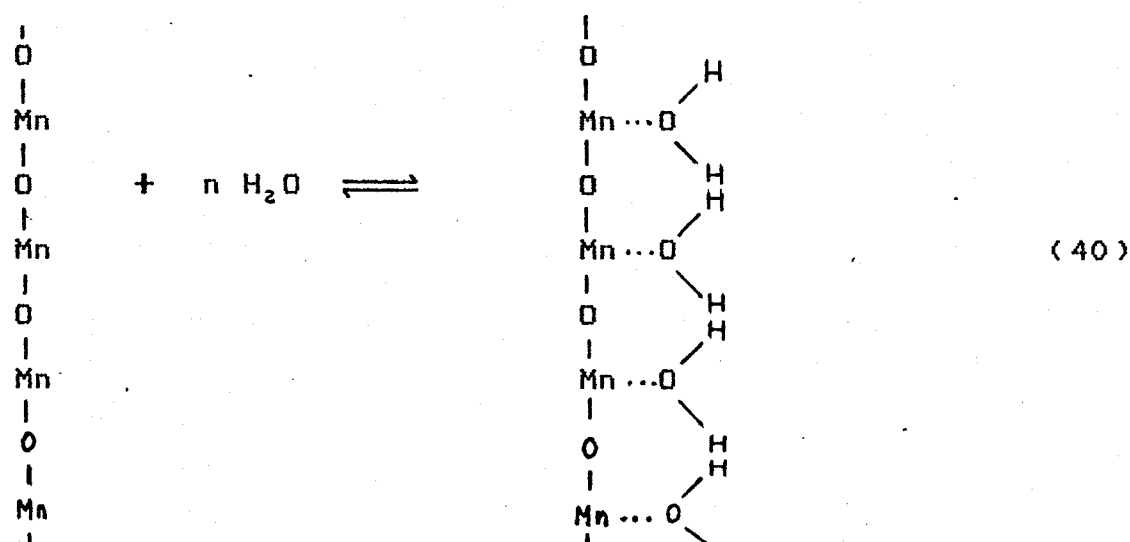
6.1 Propriedades dos óxidos de manganês:

Neste trabalho, estamos interessados no estudo da adsorção de íons de metais pesados em óxido de manganês (IV) suportado em acetato de celulose fibroso (ACF/MnO₂).

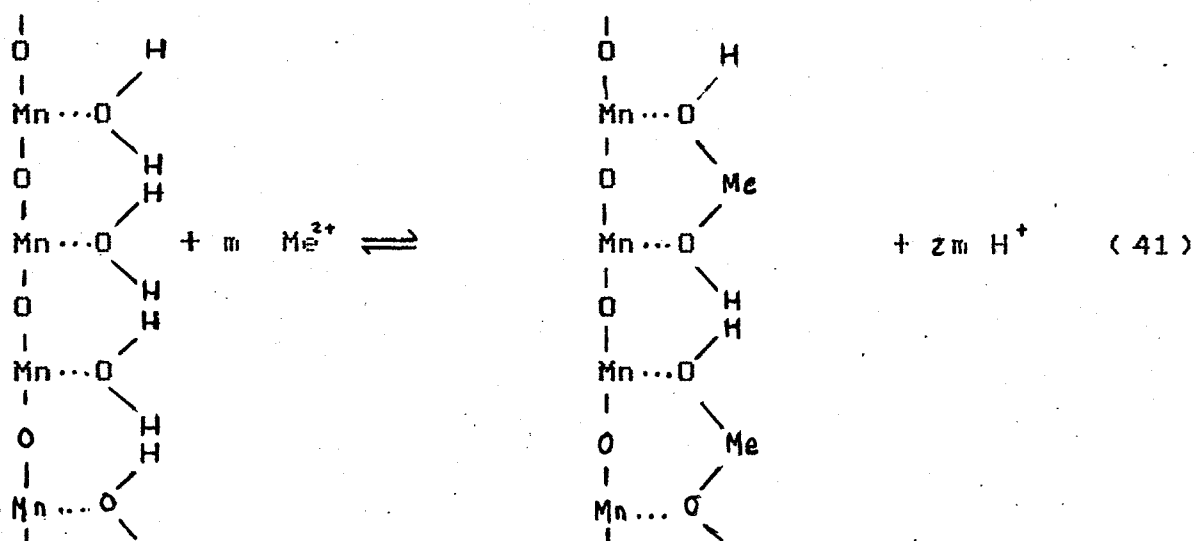
É um fato já bastante conhecido da literatura, que dióxidos de manganês quando recentemente preparados, adsorvem uma grande variedade de cátions a partir de solução com a simultânea liberação de íons hidrogênio. O estudo desta capacidade de adsorção foi objeto da atenção de diversos autores [45-47,49].

O mecanismo desta reação de troca é dado por:

a) inicialmente ocorre a hidratação da superfície conforme:



b) posteriormente ocorre a troca dos prótons da superfície pelos cátions dos metais em solução:



Devemos ressaltar porém, que óxidos de manganês são utilizados em muitas áreas de grande importância como: metalurgia, catálise, baterias, oxidações orgânicas [50,51], vidros e cerâmicas [52].

São conhecidos os seguintes óxidos de manganês estequiométricos: MnO , MnO_2 , Mn_2O_3 , Mn_2O_4 , Mn_3O_4 e Mn_5O_8 [53,54]. Dentre estes óxidos o MnO_2 é um agente importante na descontaminação de águas naturais ou seja, na remoção de íons de metais pesados de água do mar e de água doce [55-59]; tem propriedades catalíticas [60-62] e é um importante componente de pilhas secas [63].

De trabalho desenvolvido recentemente neste laboratório, observou-se que o óxido de manganês (IV) incorporado em politetrafluoretileno (PTFE), apresenta atividade catalítica frente a algumas reações de baixa temperatura tais como: oxidações de CO a CO_2 e decomposição de água oxigenada, sendo que a atividade deste óxido aumenta quando ele se encontra dopado com alguns outros íons metálicos por exemplo: Cu (II) e Co (II) [64].

Quanto a sua aplicação como reagente na confecção de baterias o MnO_2 é utilizado desde 1890 quando o sistema Zn- MnO_2 proposto por Leclanché começou a ser utilizado como pilha seca. Sasaki (citado nas referências [45 e 65]) verificou que a propriedade de troca iônica do MnO_2 influenciava consideravelmente seu funcionamento como cátodo nas pilhas secas do tipo Leclanché e posteriormente outros autores [66] enfatizaram a importância do fenômeno de troca iônica na medida do potencial de eletrodo do MnO_2 a diferentes valores de pH.

Perto do aniversário do centenário das pilhas do tipo Leclanché em 1960 entraram no mercado pilhas alcalinas, de Zn- MnO_2 . Recentemente observa-se o interesse de alguns autores, entre eles Kordesch e Voinov [67,68], em entender a capacidade de recarga do MnO_2 em presença de eletrólito alcalino (em pilhas alcalinas de Zn- MnO_2) como uma função da estrutura do MnO_2 utilizado nestas celas eletroquímicas.

6.2 Estequiometria e estrutura cristalina de óxidos de manganês:

Além do dióxido de manganês estequiométrico representado por MnO_2 , que ocorre naturalmente como mineral pirolusita, existe uma grande variedade de óxidos de manganês cuja estequiometria se aproxima daquela do dióxido, mas que possuem um grau de oxidação inferior [69].

Dióxidos de manganês são insolúveis em água e é esta a propriedade que confere uma certa estabilidade a este óxido, uma vez que o ion $Mn(IV)$ é instável em solução. A condutância específica deste óxido é $0,16 \Omega^{-1}$ a $0^\circ C$. Sob aquecimento ele forma outros óxidos: Mn_2O_3 , Mn_3O_4 e MnO através da perda de oxigênio [52].

P. Dubois [69] , sugere uma evolução contínua no grau de oxidação segundo a sequência: $MnO_{1,20} \longrightarrow MnO_{1,33} \longrightarrow MnO_{1,40} \longrightarrow MnO_{1,50} \longrightarrow MnO_{1,60} \longrightarrow MnO_{1,75} \longrightarrow MnO_{1,80} \longrightarrow MnO_{1,83} \longrightarrow MnO_{1,90} \longrightarrow MnO_{1,93} \longrightarrow MnO_{1,95}$, a qual depende das circunstâncias de preparação do óxido.

Além do caráter não estequiométrico do MnO_2 , estudos de raios - X demonstraram que estes óxidos podem ser obtidos em diferentes estruturas cristalinas, havendo registro de mais de 10 formas melhor ou pior caracterizadas, o que também depende das circunstâncias de formação dos óxidos [70].

Segundo sua classificação cristalográfica, podemos considerar os seguintes tipos de dióxido de manganês:

$\alpha - MnO_2$: A forma $\alpha - MnO_2$ se refere a um grupo de dióxidos de manganês que sempre contém ions estranhos K^+ ou Ba^{2+} presentes nos interstícios, que estabilizam a estrutura. As formas $\alpha - MnO_2$ geralmente são obtidas pela redução de permanganato de potássio com ácido clorídrico ou com H_2O_2 e só podem ser isoladas na presença de um cátion grande. A fórmula geral para os $\alpha - MnO_2$ é: $A_{2-y} B_{8-2} X_{16}$ onde A é um cátion grande como Ba (II), Pb (II) ou K (I) ; B é Mn (IV), Mn (II) ou Fe (III) e X é O^{2-} ou OH^- . Nestas

estruturas alguns ions Mn (IV) são substituídos por Mn (II) permitindo a acomodação de outros ions positivos nos seus interstícios para atingir a neutralidade elétrica.

O α -MnO₂ apresenta troca catiônica conforme a que ocorre nos zeólitos, tendo-se observado que ions Ag (I) entram na estrutura mais rapidamente do que ions maiores como Pb (II) e Ba (II) [54].

Como exemplos deste grupo tem-se o psilomelano, a holandita, o criptomelano, entre outros. Na figura 11 fornecemos as estruturas de alguns dióxidos de manganês.

β -MnO₂: Como integrante deste grupo ressaltamos a pirolusita. Esta é a única forma estequiométrica de MnO₂. O β -MnO₂ possui um retículo tetragonal do tipo do rutilo (TiO₂) e a estrutura consiste de uma cadeia simples de octaédros MnO₂ conforme está representado na figura 12. Cada octaédro compartilha dois vértices opostos com seus vizinhos, enquanto que as cadeias vizinhas compartilham apenas os cantos.

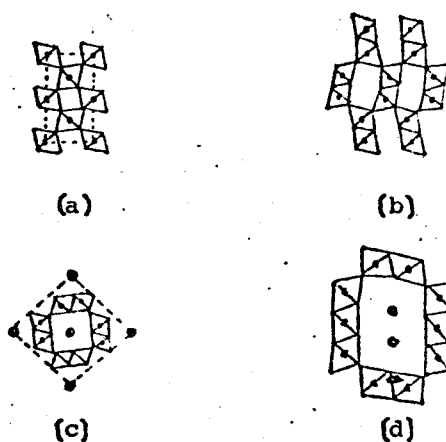


Figura 11. Projeção na direção do eixo c das estruturas de:
(a) β -MnO₂, (b) ramsdelita, (c) holandita,
(d) psilomelano.

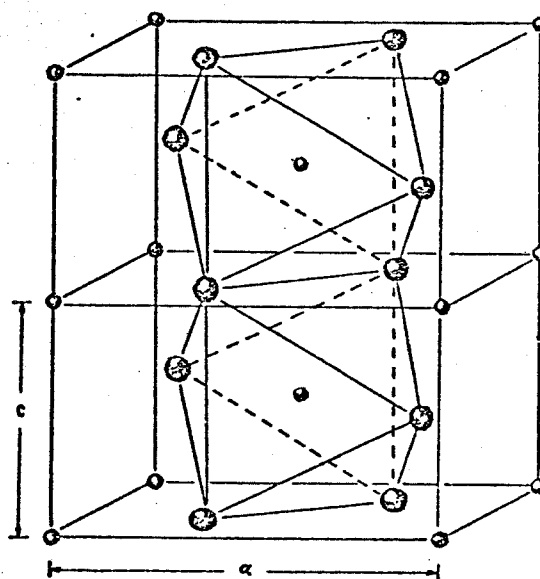
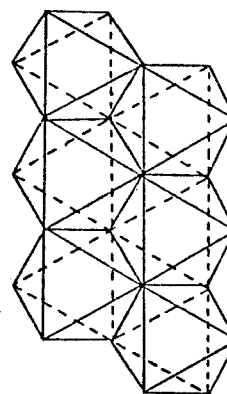


Figura 12: Estrutura tetragonal (tipo rutilo) da pirolusita.

O $\beta\text{-MnO}_2$ também exibe formas não estequiométricas de composição MnO_2 ($1,93 < x < 2,0$).

Ramsdelita é um mineral raro e constitui uma segunda forma de MnO_2 . Ela possui uma estrutura similar ao $\beta\text{-MnO}_2$ porém contém cadeias octaédrais duplas conforme está indicado na figura 13.

Figura 13. Cadeia dupla de octaédros MnO_6 característica da ramsdelita.



Os cristais de ramsdelita são usualmente mal formados. Acredita-se que uma outra forma chamada $\gamma\text{-MnO}_2$ seja também ramsdelita pouco cristalina ou uma estrutura intermediária entre ramsdelita e pirolusita [70].

$\delta\text{-MnO}_2$: se refere a um grupo de óxidos de manganês também pouco cristalino e que pode conter íons estranhos. Podem ser preparados pela oxidação de Mn(OH)_2 em meio alcalino ou pela redução de permanganatos.

Além das formas cristalográficas acima descritas outras formas de MnO são descritas na literatura [53,54] como $\eta\text{-MnO}_2$ e $\epsilon\text{-MnO}_2$, sendo que estas são encaradas como formas intermediárias metaestáveis.

Existe ainda entre os óxidos de manganês naturais compostos com estruturas lamelares.

A litioforita bem cristalizada $(Al_{0.68} Li_{0.32})Mn^{2+}_{0.17} Mn^{4+}_{0.82} O_2 (OH)_2$, possui uma estrutura de duas camadas de composição MnO_2 e $(Li, Al)(OH)_2$ que são mantidas unidas por ligações O-H-O como no $Al(OH)_3$, sendo que o arranjo detalhado dos cátions nesta estrutura não é bem conhecido. Um óxido de manganês lamelar essencialmente do mesmo tipo é o que ocorre na calcoforita $ZnMn_3O_7 \cdot 3H_2O$ na qual se alternam camadas de MnO_2 e camadas contendo água ou hidróxido e íons zinco.

Com relação ao fato do MnO_2 ser não estequiométrico e apresentar uma grande variedade de estruturas cristalinas, um estudo detalhado sobre a adsorção de íons $Cu(II)$ em dióxidos de manganês obtidos em diferentes formas cristalinas foi realizado por Kanungo e Parida [65,71] de onde concluiu-se que a forma δ é melhor adsorvedora que as formas α e γ . Porém deve-se ressaltar que em muitos trabalhos sobre adsorção de íons metálicos em dióxido de manganês descritos na literatura foram utilizados óxidos do tipo $\delta-MnO_2$, o que decorre do fato desta forma de MnO_2 ser aquela que apresenta um melhor desempenho em pilhas secas.

6.3 Sorção de íons metálicos em óxidos de manganês:

A importância do óxido de manganês (IV) no controle de íons metálicos em soluções aquosas, especialmente íons de metais pesados foi objeto de diversos trabalhos de pesquisa. Taylor [72] e Taylor e Mackenzie [73] relataram que as concentrações de Co e Zn, entre outros metais pesados importantes para a

agricultura, são bastante altas em solos ricos em óxidos de manganês. Dióxido de manganês é ainda um componente importante em geoquímica marinha uma vez que grandes quantidades de Co, Ni e Cu, entre outros metais pesados ocorrem nos nódulos de manganês, presentes nos oceanos.

Jenne [74] concluiu que os óxidos hidratados de ferro e manganês controlam a fixação dos seguintes metais pesados: Mn, Fe, Co, Ni, Cu e Zn em solos e sedimentos de rios e lagos.

A capacidade de adsorção de vários ions metálicos sobre MnO_2 foi estudada por Murray [56] e Murray et al [57] os quais demonstraram a seguinte sequência geral:

$Li^+ < Na^+ < K^+ < Mg^{2+} < Ca^{2+} < Sr^{2+} < Ba^{2+} < Ni^{2+} < Zn^{2+} < Mn^{2+} < Co^{2+}$

Gabano et al [46] já haviam observado uma sequência semelhante.

Murray et al [57] estudaram a sorção de ions de metais em manganita a valores de pH próximos do ponto de carga zero (PCZ) deste óxido e observaram que Co, Ni e Cu foram adsorvidos mesmo a valores de pH inferiores ao PCZ, enquanto que ions de metais alcalinos não foram sorvidos nestas mesmas condições.

Murray et al [57] relacionaram ainda, o grau de adsorção dos ions metálicos por eles estudados com sua reversibilidade em função do pH da solução. A reversibilidade observada seguiu a mesma sequência anteriormente apresentada para a capacidade de adsorção. Foi observado que ions Na^+ e K^+ adsorvem em MnO_2 de modo que suas isotermas de adsorção são completamente reversíveis em função do pH. Ions de metais alcalinos terrosos

adsorvem em uma maior extensão que os de metais alcalinos e exibem um leve grau de irreversibilidade, o que é refletido no fato de que eles também apresentam alguma adsorção específica no pH(PCZ). Esta adsorção específica aumenta de Mg^{2+} para Ba^{2+} . Os ions de metais de transição foram os que apresentaram maior atração pelo MnO_2 , mostrando também um maior grau de adsorção irreversível.

Destas observações foi concluído que ions de metais alcalinos adsorvem somente eletrostaticamente, alcalinos terrosos são adsorvidos por forças eletrostáticas e químicas e ions de metais de transição são fortemente adsorvidos por forças químicas.

O fato dos ions de metais de transição apresentarem forte irreversibilidade em função do pH indicou que estes ions metálicos entram no retículo da estrutura do MnO_2 por substituição de ions Mn (II), os quais passam para a solução. Vários autores tem sugerido diferentes explicações para o fenômeno de liberação de ions manganês para a solução, acompanhando adsorção de ions de metais pesados sobre o δ - MnO_2 hidratado [56,75,76].

Morgan e Stumm [77] em uma tentativa de assinalar o pH(PCZ) de um óxido de manganês essencialmente amorfo e hidratado obtiveram o valor 2,8 como o pH(PCZ) deste óxido (para isto estes autores utilizaram a técnica de titulação alcalimétrica). Este valor foi então por eles comparado a valores de pH(PCZ) de outros óxidos metálicos do tipo MO_2 relatados na literatura, no caso:

- SiO_2 pH = 2, ZrO_2 pH = 4, SnO_2 pH = 4,5 e TiO_2 pH = 6. Desta comparação observou-se que o MnO_2 é um ácido mais forte que a maioria dos outros óxidos.

Seguindo-se Morgan e Stumm [77], as propriedades de cinco óxidos de manganês diferentes foram examinadas por Heally, Hering e Fuerstenau [78]. Estes autores determinaram os pH(PCZ) de cada um destes óxidos por eletroforese e medidas de coagulação e obtiveram os seguintes resultados: δ - MnO 1,5; manganita (γ - MnOOH) 1,8; α - MnO_2 4,5; γ - MnO_2 5,5 e β - MnO_2 7,3. De onde observa-se que quanto mais cristalino o óxido de manganês maior é o pH(PCZ). Mais recentemente Kanungo e Parida [65] prepararam várias amostras diferentes de MnO_2 e as caracterizaram. Conforme pudemos observar a partir dos resultados obtidos, ocorre uma sequência em ordem crescente de valores de pH(PCZ), ao irmos de uma forma amorfa δ - MnO_2 para uma forma β - MnO_2 mais cristalina.

Morgan e Stumm [77] e Posselt [79], descreveram a sorção de íons de metais pesados em δ - MnO_2 através de isotermas de Langmuir. Gabano, Etienne e Laurent [46] em seu estudo sobre as propriedades de adsorção de γ - MnO_2 frente a soluções eletrolíticas, indicaram que a isoterma de Langmuir também pode ser utilizada para interpretação dos resultados por eles obtidos, porém para concentrações de zinco (II) inferiores a $1,0 \cdot 10^{-2}$ ion g Zn (II)/litro foi observado por estes autores um desvio da equação de Langmuir, o qual é atribuído a mudanças na entalpia de adsorção.

6.4 Relação entre área superficial e capacidade de troca iônica de óxidos de manganês:

Existe uma relação entre capacidade de troca iônica de zinco (II) e a área superficial de óxidos de manganês (IV).

Em trabalho descrito na literatura, Kozawa [45] mediu a área superficial de várias amostras de MnO_2 (incluindo MnO_2 eletrolítico) aquecidas a diferentes temperaturas pelo método BET [27], utilizando adsorção de nitrogênio na temperatura de nitrogênio líquido e verificou que as áreas obtidas eram proporcionais à quantidade de zinco (II) adsorvido por estas amostras a partir de soluções de Zn^{2+}/NH_4Cl .

A utilização de soluções de Zn^{2+} 0,005-1,0 M em NH_4Cl 0,5-2,0 M é explicada pelo fato desta solução apresentar as seguintes características: o pH desta solução fica próximo de 7 e além disto esta solução tem uma forte ação tamponante. Estas características da solução de Zn^{2+}/NH_4Cl a tornam uma solução interessante para ser utilizada em ensaios de adsorção de zinco (II) em óxidos de manganês, uma vez que foi observado que a adsorção de cátions pelo MnO_2 hidratado depende da concentração do cátion e do pH da solução que o contém.

A relação entre a área superficial e a quantidade de zinco (II) adsorvido pelas amostras de MnO_2 utilizadas por Kozawa a partir de uma solução Zn^{2+} 0,1 M, NH_4Cl 2 M está indicada na figura 14.

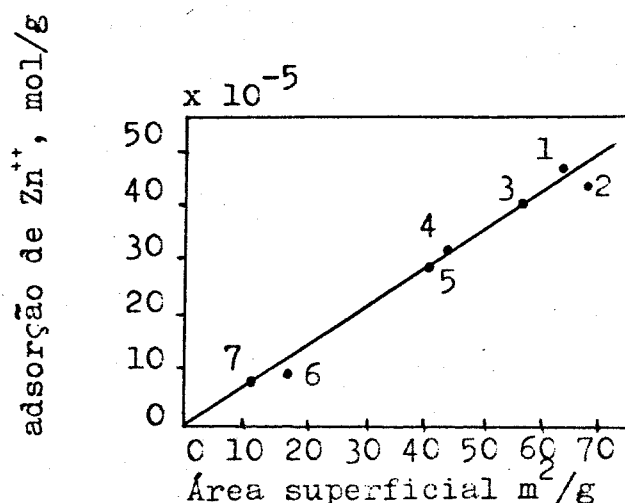


Figura 14. Relação entre área superficial medida pelo método BET e a adsorção de zinco a partir de uma solução NH_4Cl 2 M, ZnO 0,1 M. (1) MnO_2 eletrolítico, (2) nº 1 aquecido a 165°C , (3) nº 1 aquecido a 320°C , (4) nº 1 aquecido a 450°C , (5) minério natural, (6) pirolusita natural, (7) Mn_2O_3 preparado a partir do aquecimento de MnO_2 eletrolítico a 650°C por 6 horas.

Pode-se observar nesta figura, que apesar da grande variedade de amostras utilizadas neste experimento, há uma boa proporcionalidade entre os valores de adsorção de zinco (II) e os valores de área medidos por BET.

A partir da proporcionalidade observada na figura 14 foi determinado o valor de $0,7 \cdot 10^{-5}$ moles/ m^2 para a adsorção específica de zinco (II) em óxidos de manganês (IV).

O autor (Kozawa) observa que as soluções de Zn^{2+} 0,1 M/ NH_4Cl 2 M são adequadas para avaliar a capacidade de troca iônica do MnO_2 quando se trabalha com quantidades de 1 a 3 g de óxido, porém para medir a adsorção de zinco em quantidades bem menores de óxido (15 - 50 mg) é recomendado o uso de uma solução mais diluída (Zn^{2+} 0,005 M, NH_4Cl 0,5 M; pH 7,2).

A determinação de área superficial de MnO_2 através da adsorção de Zn (II) segundo o método descrito por Kozawa é denominada método ZIA (Zinc Ion Adsorption) [63].

A figura 14 ilustra o efeito do aquecimento sobre a área superficial do óxido de manganês. Desta figura pode-se observar claramente uma diminuição tanto da área superficial quanto da capacidade de adsorção de zinco (II) com o aumento da temperatura de aquecimento do MnO_2 .

Neste caso, a causa da diminuição da quantidade de zinco adsorvido pode ser atribuída à soma de pelo menos dois fatores: a) diminuição da área superficial; b) mudança no estado de oxidação da superfície do MnO_2 .

O primeiro fator acima indicado parece entretanto predominar uma vez que os pontos para o Mn_2O_3 e para o MnO_2 aquecido a 450°C , o qual contém uma quantidade considerável de óxidos inferiores em sua estrutura, caem sobre a linha reta da figura.

Kozawa obteve uma razão molar de íons H^+ liberados por Zn (II) adsorvido próxima ao valor 2. O mecanismo proposto por Kozawa para a adsorção de Zn (II) na superfície do MnO_2 está indicado na figura 15.

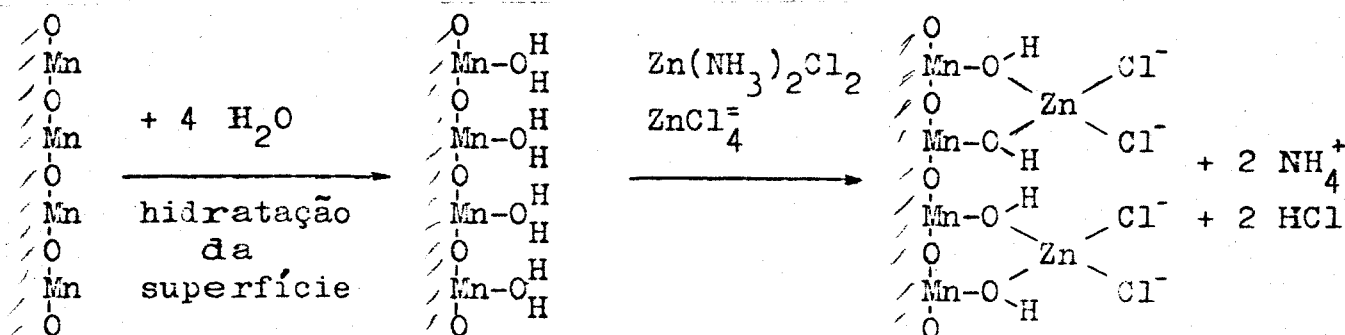


Figura 15. Mecanismo de adsorção de Zn (II) em MnO₂ proposto por Kozawa [45].

Por este mecanismo observa-se que a superfície hidratada do óxido atua como um agente quelante bidentado.

7. Técnicas Experimentais empregadas em adsorção na interface sólido-solução líquida:

7.1. Método de imersão:

Este é o método tradicionalmente utilizado para determinar adsorção na interface sólido-solução líquida. é um método simples porém trabalhoso.

O método consiste em se adicionar uma massa conhecida de um sólido a uma determinada quantidade de solução de composição conhecida, contida em um recipiente adequado, que é então fechado e colocado em um banho termostatizado. A mistura é agitada até que o equilíbrio seja estabelecido. Deve-se evitar uma agitação violenta das partículas sólidas, a qual conduza a uma abrasão. Uma vez atingido o equilíbrio uma alíquota da solução líquida sobrenadante é retirada e é determinada a variação na concentração da solução.

Observa-se que este método foi muito utilizado no passado e é ainda muito popular.

Alguns fatores que devem ser levados em consideração ao se utilizar este método:

-- deve ser realizado um experimento preliminar a fim de se determinar o tempo necessário para o atingimento do equilíbrio de adsorção;

-- em certos casos, necessita-se de uma técnica elaborada para a desgaseificação dos componentes da solução e do sólido, e para se manter a mistura fora do contacto com a atmosfera;

-- problemas também ocorrem, provenientes da etapa da separação do adsorvente e do líquido sobrenadante quando são realizados experimentos a temperaturas diferentes da temperatura ambiente, ou se o sistema de trabalho é sensível à contaminação atmosférica;

-- desde que cada experimento é realizado com uma amostra recentemente preparada, erros provenientes da utilização de amostragem aleatória podem se tornar significativos;

-- na escolha da razão líquido/sólido, esta deve ser suficientemente grande para assegurar a coleta de aliquotas suficientes para análise em duplicata ou triplicata.

Para contornar algumas das deficiências do método de imersão principalmente relacionadas com ensaios de adsorção de hidrocarbonetos sobre sólidos polares (por exemplo evitar contaminação da superfície do sólido por umidade, a qual deve ser

um parâmetro constante em cada experimento individual nestes casos) surgiu o método de circulação proposto por Ash, Bown e Everett [80].

7.2. Método de circulação [80]:

O método de circulação consiste, em se promover a circulação do líquido a ser adsorvido sobre uma amostra do sólido, contida em uma cela termostatzada, de modo que a concentração do líquido é continuamente monitorada por passagem através de um refratômetro de fluxo ou um outro aparelho que meça convenientemente a concentração do líquido de um modo contínuo em função do tempo. Observa-se que o procedimento todo é realizado na ausência de ar, uma vez que a aparelhagem montada segundo a referência [80], consiste de dois circuitos fechados : um circuito de adsorção e um circuito de referência, os quais são evacuados a 10^{-4} Torr antes do início do experimento. A mistura líquida a ser introduzida no aparelho de circulação também é preparada sobre vácuo.

Entre os principais problemas que limitam a precisão no método de imersão e que são contornados através do método de circulação tem-se: a) a dificuldade em se separar o líquido do sólido a temperatura de equilíbrio, especialmente quando a temperatura utilizada no experimento é muito diferente da temperatura ambiente, b) erros provenientes de um aumento de evaporação diferencial do líquido e de dissolução de ar e vapor

de água na amostra durante manipulação e introdução da mesma em um refratômetro , c) erros provenientes da utilização de diferentes amostras de sólido em cada experimento.

Portanto, como vantagens apresentadas pelo método de circulação temos:

-- a cela de adsorção pode ser cuidadosamente termostaticada e a dependência da adsorção com a temperatura pode ser determinada através da variação da temperatura da cela sem necessidade de recarregar o aparelho;

-- a mesma amostra de adsorvente pode ser utilizada e a constância de suas propriedades ser observada. Se os componentes da solução são voláteis o adsorvente pode ser desgaseificado sob condições controladas antes e entre as medidas, porém se um ou mais componentes são de baixa volatilidade o adsorvente pode ser colocado em uma cela desmontável sendo então lavado com um solvente adequado, recolocado no aparelho e desgaseificado;

-- as soluções podem ser completamente purificadas e desgaseificadas em uma linha de vácuo e transferidas a vácuo para o aparelho de medida também previamente desgaseificado;

-- o atingimento do equilíbrio pode ser monitorado continuamente;

-- calibrações podem ser associadas com cada experimento através da adição de amostras do componente não adsorvido no circuito de referência.

Algumas limitações deste método são as que se seguem:

-- o valor preciso de número de moles inicialmente introduzidos no aparelho deve ser bem conhecido, de modo que deve ser verificada a precisão quantitativa da transferência da solução da cela de preparação para o aparelho de medida;

-- deve-se tomar cuidado para assegurar que não haja regiões estagnadas no sistema de circulação de modo que a concentração não atinja o valor de equilíbrio;

-- o "design" da bomba que promove a circulação do líquido ao longo do sistema de medida de adsorção também merece atenção levando-se em consideração que a bomba não deverá adsorver os componentes da solução, nem contaminar o sistema e não sofrer corrosão quando soluções agressivas forem utilizadas;

-- dificuldades também surgem nos casos em que o sólido empacotado não é prontamente permeável ao líquido circulante;

-- este método tem menor precisão quando são utilizadas soluções muito diluídas.

7.3. Método cromatográfico:

A técnica cromatográfica é baseada no procedimento de análise frontal de Tiselius, e foi inicialmente utilizada por Claesson (1946), conforme citado na referência [32]. Um aprimoramento da técnica realizado por Sharma e Fort [81] tornou possível o estudo de adsorção de ácidos benzóico e esteárico em ciclohexano sobre fibras de grafite de baixa área superficial ($1 \text{ m}^2/\text{g}$).

Nesta técnica o adsorvente sólido é utilizado como material de empacotamento de uma coluna e são medidas as concentrações das soluções de entrada e de saída da coluna ao longo do experimento. A diferença entre estas concentrações ΔC é então convenientemente monitorada. Mede-se o volume V de líquido que passa ao longo da coluna e o experimento só termina quando as concentrações das soluções de entrada e de saída são iguais [82,83,18].

A quantidade de material adsorvida nesta concentração é dada por [18]:

$$n_s = \int_0^{V_f} \Delta C \cdot dV \quad (42)$$

onde V_f é o maior valor necessário para trazer ΔC de volta a zero.

A grande vantagem desta técnica reside no fato dela ser adequada ao trabalho com soluções muito diluídas. E a desvantagem se relaciona com o fato de grandes volumes de solução serem consumidos ao longo de cada experimento realizado.

7.4. Método da lama:

Este método é uma variante do método de imersão apresentado anteriormente e foi proposto por Nunn, Schechter e Wade [84]. O método consiste em se tomar uma amostra após o

equilíbrio de adsorção (tratada inicialmente conforme indicado no método de imersão) centrifugá-la e então pesar uma alíquota da "lama" obtida a qual é por sua vez analisada.

Com o método da lama procura-se contornar duas grandes dificuldades que ocorrem algumas vezes ao se trabalhar com o método de imersão. A primeira dificuldade está relacionada com a necessidade de se trabalhar com adsorventes que possuem área superficial específica bastante elevada ao se utilizar o método de imersão. Em alguns casos observa-se que mesmo com tais substratos, adsorção a concentrações altas ou mesmo moderadas é difícil de ser determinada devido a falta de técnicas analíticas suficientemente precisas, especialmente no caso de misturas complexas.

O segundo problema associado com o método convencional é que em sistemas multicomponentes, vários componentes podem ser adsorvidos. Nestes casos, as concentrações de vários componentes precisam ser determinadas a fim de se determinar o estado de equilíbrio final, mesmo quando a adsorção está limitada a apenas um limitado número de componentes.

O método da lama possui portanto como vantagens o fato de poder ser utilizado com soluções de alta concentração e com sólidos de baixa área superficial.

Neste método faz-se uso da seguinte equação:

$$n_2^{(u)}/m = 1/m [n_2 - n_1 (c_2/c_1)] = n_1/m [n_2/n_1 - c_2/c_1] \quad (43)$$

onde m é a massa de sólido na amostra de lama, n_1 e n_2 são as quantidades dos componentes 1 e 2 na lama e c_1 e c_2 são as concentrações no interior das soluções.

Se a razão líquido/sólido é grande no equilíbrio então as concentrações c_1 e c_2 serão as mesmas que aquelas na solução original. Porém ao se ter uma razão líquido /sólido pequena na lama n_1/m é pequena e consequentemente o termo entre colchetes é grande podendo ser determinado exatamente.

7.5. Método nulo:

Um método alternativo proposto por Nunn e Everett [85] para determinação de adsorção na interface sólido-líquido é o de equilibrar uma quantidade n^o de solução inicial de fração molar x_2^o com uma massa m de sólido, e então adicionar ao sistema uma quantidade Δn^o de uma solução de fração molar x_2^o tal que a concentração final retorne a x_2^o .

A quantidade total do componente 2 no sistema é $(n^o x_2^o + \Delta n^o x_2^o)$. Se a fração molar na fase líquida se mantém constante acima da superfície do sólido a quantidade presente do componente 2 seria $(n^o + \Delta n^o) x_2^o$.

A quantidade do componente 2 adsorvida é portanto:

$$n_2^{(a)} = \Delta n^o (x_2^o - x_2^o) = (n^o x_2^o + \Delta n^o x_2^o) - \Delta n^o (x_2^o - x_2^o) \quad (44)$$

Experimentalmente este procedimento é realizado facilmente utilizando-se o método de circulação anteriormente descrito. De fato nota-se ainda que não é necessário que seja injetada a quantidade exata de componente 2 puro para trazer a concentração da solução de volta a x_2^0 , desde que sejam injetadas várias alíquotas as quais permitam a obtenção da quantidade desejada por interpolação ou extrapolação.

Uma característica importante deste método é que ele não requer o conhecimento da quantidade n^0 , nem é necessário a calibração do sistema de detecção. Este método possui todas as vantagens do método de circulação, mas além disto ele possui uma vantagem a mais, uma vez que é desnecessário conhecer a quantidade de solução com a qual o sólido está em equilíbrio.

7.6. Método radioativo para baixas áreas superficiais:

Certas técnicas específicas foram desenvolvidas para resolver problemas específicos. Por exemplo o método radioativo pode ser usado para a adsorção de substâncias radioquimicamente marcadas na superfície de amostras sólidas finas, transparentes às radiações emitidas. Um lado do sólido é equilibrado com a solução, e o outro lado fica em contacto com um detector apropriado.

7.7. Outros métodos:

Adsorção na interface sólido-solução líquida pode ainda ser estudada através do exame da superfície por uma variedade de outras técnicas tais como: as várias formas de espectroscopia (i.r., u.v., r.m.n., e.p.r.), espalhamento de neutrons e elipsometria. Estas técnicas fornecem importantes informações sobre o estado molecular da região interfacial, mas geralmente não são adequados para determinar a quantidade de material adsorvido.

8. Acetato de celulose fibroso (ACF) - características e propriedades:

Fibras de acetato de celulose são feitas de celulose parcialmente acetilada.

A celulose é formada de resíduos de d-glicose ligados nas posições 1, 4. Mais precisamente a unidade monomérica da celulose é o dissacarídeo celobiose formado por dois resíduos glicose conforme indicado na figura 16.

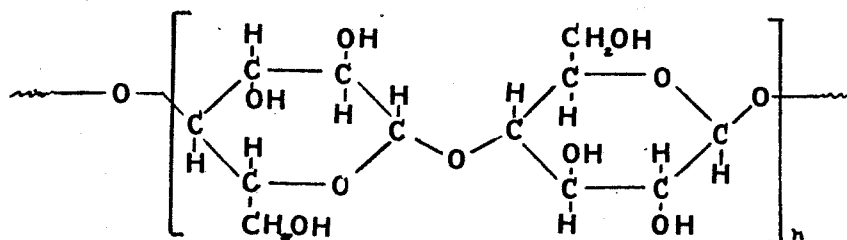


Figura 16. Unidade monomérica da celulose.

Pode-se observar da figura 16 que há três grupos hidroxilas livres por unidade de glicose. Uma acetilação completa da celulose fornece o triacetato de celulose conforme indica a figura 17.

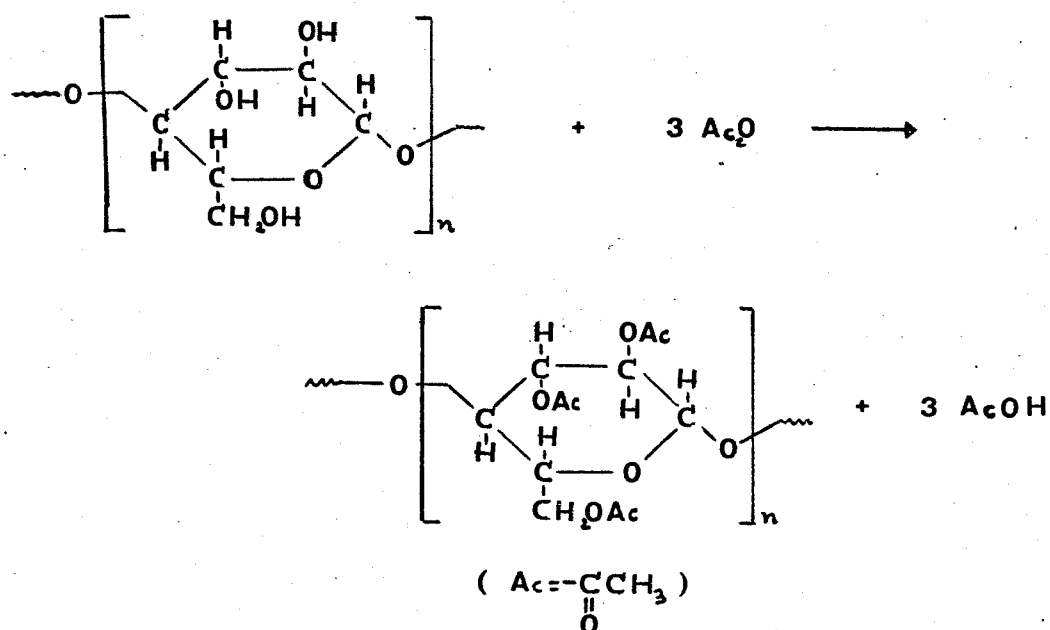


Figura 17. Representa a obtenção do triacetato de celulose.

Quando o triacetato é hidrolisado com soluções diluídas de ácido acético, os grupos acetila dos grupos hidroxilas secundários são substituídos preferencialmente. Obtém-se o chamado acetato secundário quando aproximadamente 25 % dos grupos acetila são substituídos.

Vários processos são utilizados na preparação de fibras de acetato de celulose; entre eles temos: a) processo de extrusão a seco; b) processo de extrusão por via úmida; c) processo de extrusão do fundido.

O processo de extrusão a seco é aquele que contribui para a produção da maior quantidade de fios de acetato de celulose. Por este processo flocos de acetato de celulose são dissolvidos em um solvente volátil (geralmente acetona é o solvente utilizado para acetato secundário) e a solução é então bombeada através de uma fiadeira de multiburacos em uma coluna de ar quente onde as fibras são formadas por evaporação do solvente.

O processo de extrusão por via úmida utiliza uma solução de acetato similar àquela utilizada no processo anteriormente descrito contudo, a formação das fibras se processa em um banho água-solvente o qual precipita o acetato a partir de solução.

No processo de extrusão do fundido, o polímero é aquecido até fundir e extrudado em ar a temperatura ambiente para produzir as fibras.

O acetato de celulose em flocos empregado no preparo das fibras de acetato de celulose é obtido por intermédio de basicamente de dois métodos:

-- no primeiro método realiza-se uma acetilação de celulose purificada (algodão corresponde à forma natural mais pura de celulose, em alguns casos utiliza-se celulose obtida de polpa de madeira) com anidrido acético na presença de ácido acético glacial;

-- no segundo método o ácido acético é substituído por cloreto de metileno.

O método industrial consiste em se acetilar completamente a celulose, ao mesmo tempo em que esta se dissolve; o triacetato sofre, então, uma hidrólise parcial em solução, até o valor de grupos acetila desejado.

Quanto às propriedades físico-químicas do acetato e do triacetato de celulose tem-se:

-- estes materiais são sólidos brancos, amorfos, que podem ser produzidos na forma de pós, flocos e grânulos;

-- observa-se que para flocos de acetato temperaturas de amolecimento começam em 220° C, as quais aumentam à medida que aumenta o grau de acetilação;

-- a solubilidade depende do grau de acetilação, sendo que os principais solventes comerciais são: acetona para o acetato e o diacetato de celulose e dimetilformamida, acetato de metila e hidrocarbonetos clorados para o triacetato.

Propriedades das fibras de acetato de celulose:

Estrutura: fibras de acetato são caracterizadas por um baixo grau de orientação e cristalinidade. A cristalinidade varia muito pouco com o aquecimento térmico ao contrário do que ocorre com o triacetato, o qual desenvolve uma considerável cristalinidade sob aquecimento.

Comportamento térmico: fibras de acetato de celulose são termoplásticas e portanto elas esticam, amolecem e até mesmo fundem quando aquecidas a altas temperaturas.

A temperatura de amolecimento das fibras depende de fatores tais como o diâmetro da fibra, a construção e a geometria do tecido. O amolecimento do acetato de celulose fibroso ocorre na faixa de 190 a 205°C.

Propriedades químicas: o acetato e o triacetato de celulose não são afetados por soluções diluídas de ácidos fracos. Porém, ácidos minerais fortes causam uma séria degradação às fibras.

Toxidez: se ingerido por seres humanos, o acetato e o triacetato não são digeridos e não causam reações prejudiciais.

Segundo a literatura [86], nenhum caso de efeitos tóxicos, irritação a pele ou reações alérgicas foi atribuído a fibras de acetato ou triacetato de celulose.

Devido a sua qualidade uniforme, cor, versatilidade e outras propriedades estéticas, fibras de acetato de celulose são largamente utilizadas na indústria textil para confecção de diversos artigos de vestuário. O mais importante uso não textil

de fibras de acetato de celulose está relacionado com sua aplicação como filtro de cigarros.

II - OBJETIVOS:

O objetivo deste trabalho é o estudo de adsorção de ions metálicos sobre óxido de manganês (IV) suportado em acetato de celulose fibroso (ACF/MnO₂).

Para a concretização deste objetivo, as seguintes etapas de trabalho foram planejadas e concretizadas:

- __ preparar superfícies de acetato de celulose fibroso (ACF) impregnadas com óxido de manganês (IV) e determinar o teor de MnO₂ suportado neste compósito;
- __ caracterizar o óxido de manganês (IV) suportado, determinando sua área superficial e suas propriedades cristalográficas e térmicas;
- __ avaliar a capacidade de adsorção do ACF/MnO₂ frente a diferentes ions metálicos em função das seguintes variáveis: concentração, pH inicial da solução, temperatura e tempo de adsorção;
- __ avaliar a capacidade de adsorção de ions Cu (II) em ACF/MnO₂ sob regime de adsorção dinâmico (adsorção em coluna).

III - PARTE EXPERIMENTAL E RESULTADOS:

1) Reagentes e Materiais:

-- Acetato de celulose fibroso (Rhodia).

A identificação do acetato de celulose fibroso foi realizada por espectrofotometria de infravermelho e teste de solubilidade.

-- A água utilizada foi destilada em aparelho metálico convencional e em seguida bidestilada a partir de uma solução alcalina de permanganato de potássio em aparelho de vidro.

-- Os demais reagentes utilizados foram todos de grau p.a. "para análise".

2) Equipamentos:

-- Banho termostatzado (ética).

-- Estufa (Fanem-315-SE).

-- Espectrofotômetro UV-Visível (Micronal B-382).

-- Cubetas de vidro (Hellma-181-OS-1001).

-- Espectrofotômetro de infra-vermelho (Shimadzu-IR-408).

-- Balança semimicro analítica (Mettler-HR-54).

-- Micropipetas automáticas:

100 μ l (Cacil)

20 μ l (Brand)

- Agitador magnético com chapa de aquecimento (Fisatom).
- Agitador mecânico (Fisatom).
- Banho termostatzado refrigerado (montado no laboratório), com variação de temperatura controlada até $\pm 0.1^\circ \text{C}$.
- pHmetro (Micronal B-274).
- Eletrodo combinado de vidro (Metrohm EA-121).
- Polarógrafo E-505, com registrador polarográfico E-506 (Metrohm Herisau).
- Eletrodo gotejante de mercúrio (Metrohm EA-1022).
- Eletrodo de calomelano saturado.
- Eletrodo de Platina.
- Microscópio óptico (Carl Zeiss).
- Espectrofotômetro de absorção atômica (Zeiss FMD 3, PMQ 3).
- Condutivímetro (Radelkis - Budapest tipo DK 102/1).
- Cella de condutividade elétrica, constante da cela: 0.999 cm^{-1} (Ingold tipo 982-K2 número B-6180).
- Bomba peristáltica (Micronal B-332).
- Colunas de vidro: comprimento= 180 mm, diâmetro interno= 11 mm.
comprimento= 650 mm, diâmetro interno= 11 mm.
- Balança semi-analítica Marte (Automarte AM 5500).
- Difractômetro de Raios X HGZ-4B do Instituto de Química da UNESP.
- Analisador termogravimétrico (TGA), (Du Pont 951).

3) Metodologia:

3.1) Obtenção de óxido de manganês (IV) suportado em acetato de celulose fibroso (ACF/MnO₂):

O procedimento adotado neste ensaio segue a seguinte sequência de operações:

-- pesar uma massa de 30-35 g de acetato de celulose fibroso e transferi-la para um bequer de 4 litros;

-- adicionar 3 litros de uma solução de permanganato de potássio 0,01 M em meio contendo ácido nítrico 0,01 M;

-- colocar o bequer contendo a solução ácida de permanganato de potássio em um banho de água termostatizado a 60° C e mantê-lo no banho por duas horas. Agitar a solução de 10 em 10 minutos nos primeiros 30 minutos e de meia em meia hora até se completarem as duas horas;

-- decorridas as duas horas, retirar a amostra de acetato de celulose fibroso já impregnado com óxido de manganês (IV) do banho termostatizado e da solução ácida de permanganato;

-- realizar uma pré-lavagem das fibras com água filtrada, seguindo-se lavagens com água bidestilada, até não ser observado mais o desprendimento do óxido de manganês (pó escuro) pouco aderido na superfície do polímero impregnado;

__ lavar as fibras mais exaustivamente, utilizando para isto um sistema de sifonação conforme o descrito a seguir: montar um sifão conforme indicado na figura 18.

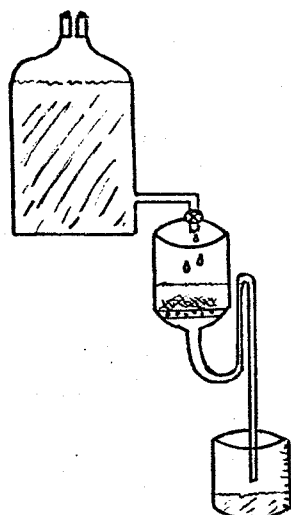


Figura 18. Sistema de lavagem do ACF/MnO₂.

No caso, foi utilizado um frasco de polietileno ao qual foi conectado um tubo (também de polietileno) moldado de forma a se obter um sistema de sifonação. No interior do frasco próximo a saída de escoamento de líquido pelo sifão, colocou-se uma placa de polietileno furada a qual permitiu a passagem da água evitando ao mesmo tempo a compactação do acetato de celulose fibroso na saída do frasco. Obs: Se a placa não for colocada esta compactação impede o funcionamento adequado do sifão.

__ colocar no interior do sistema de sifonação, acima citado, o ACF/MnO₂ pré-lavado;

-- gotear água bidestilada sobre o ACF/MnO₂ por intermédio de um frasco reservatório colocado acima do sifão. Desta maneira, foram lavados 30 g de ACF/MnO₂ com 5 litros de água bidestilada, sendo que o sifão descarregava a cada 400 ml de água gotejados sobre o ACF/MnO₂ ;

-- após a lavagem das fibras com 5 litros de água bidestilada coletar três aliquotas de 5 ml cada, dos últimos 400 ml descarregados pelo sifão e determinar o teor de manganês nestas aliquotas utilizando o método colorimétrico via oxidação a permanganato de potássio com periodato de potássio, que está descrito no item 3.2 desta parte experimental.

O teor de ions manganês presentes em solução após a lavagem exaustiva das fibras de ACF/MnO₂ com água bidestilada (utilizando-se o procedimento acima indicado), obtido foi sempre inferior a $1,0 \cdot 10^{-3}$ M.

-- remover o excesso de água presente no polímero já impregnado com óxido e previamente lavado com água, comprimindo a massa de acetato de celulose com as mãos e transferi-la para uma placa de vidro de 30 X 30 cm², sobre a qual se espalha o acetato impregnado;

-- colocar a placa de vidro contendo o compósito polímero/óxido em uma estufa e mantê-la durante 8 horas a temperatura de 60 ° C, para a secagem do compósito. Obs: Promover a circulação de ar no interior da estufa utilizando uma bomba de ar comprimido;

-- decorridas as 8 horas, transferir o material da estufa para um dessecador e mantê-lo aí até a realização dos ensaios de adsorção.

Obs.1: Neste trabalho foram preparadas cinco bateladas de ACF/MnO₂ .

Obs.2: Num ensaio preliminar ao acima descrito, para a obtenção de ACF/MnO₂ , foi utilizada uma solução de permanganato de potássio 0,1 M em meio de ácido nítrico 0,1 M; e foi observada a decomposição do acetato de celulose fibroso neste meio. Por este motivo foram empregadas neste trabalho, concentrações de permanganato e de ácido nítrico bem inferiores àquelas utilizadas em trabalhos anteriores deste laboratório [64,87-92] na impregnação de filmes ou tubos de polietileno.

3.2) Determinação do teor de óxido de manganês (IV) suportado em acetato de celulose fibroso:

Uma vez obtido o compósito acetato de celulose fibroso impregnado com óxido de manganês (IV), tornou-se importante a determinação da massa de óxido de manganês (IV) incorporada ao substrato polimérico.

A obtenção desta quantidade não pode ser feita através da simples diferença entre a massa do polímero obtido após a impregnação e sua massa obtida antes deste tratamento (conforme procedimento empregado no caso de polietileno impregnado), devido ao fato de que durante a impregnação uma grande quantidade de fibras se desagregam da massa total inicialmente pesada , de tal modo que a determinação gravimétrica torna-se inviável.

Por este motivo, foi utilizado o método colorimétrico de determinação do teor de manganês (presente no acetato de celulose fibroso já impregnado), via oxidação a permanganato com periodato de potássio. Para isto, o método descrito na literatura [93] foi adaptado às nossas condições de trabalho.

O procedimento empregado está indicado a seguir:

- __ pesar em um bequer de 50 ml aproximadamente 0,04 g de ACF/MnO_2 (previamente seco em estufa e mantido em dessecador);
- __ adicionar 5,0 ml de uma solução de metabissulfito de sódio 0,5 M e deixar o compósito polímero/óxido em contacto com esta solução durante 5 minutos. Este tempo é suficiente para que todo o óxido de manganês seja removido da superfície do acetato de celulose fibroso, sem danificar o polímero;
- __ filtrar a solução em um papel de filtro tipo 10 e recolher o filtrado em um erlenmeyer de 250 ml;
- __ lavar o acetato de celulose fibroso (do qual o óxido de manganês (IV) fora removido), com 20 ml de água bidestilada;
- __ adicionar ao filtrado 30 ml de uma solução aquosa de ácido nítrico 1:3 (v/v);
- __ aquecer o filtrado a ebulição em chapa de aquecimento até que fumos de óxidos de nitrogênio não se desprendam mais da solução;
- __ retirar a solução da chapa de aquecimento e adicionar 0,5 g de persulfato de amônia;
- __ retornar a solução para a chapa de aquecimento e mantê-la em ebulição por mais 15 minutos. (A finalidade deste procedimento é oxidar os compostos de carbono bem como destruir o excesso de persulfato de amônia presente em solução);

-- adicionar 5 ml de ácido fosfórico 85% ($d = 1,7 \text{ g/cm}^3$), seguidos de aproximadamente 0,5 g de periodato de potássio

-- deixar a solução entrar novamente em ebulição até ser observada a formação de uma leve coloração rósea. Manter a solução aquecida por mais 10 minutos e então resfriá-la à temperatura ambiente;

-- transferir a solução para um balão volumétrico de 250 ml e diluí-la até a marca do balão com água bidestilada;

-- realizar a leitura da absorbância da solução assim obtida em um espectrofotômetro uv-visível (Micronal B-382), utilizando-se cubetas de vidro de 1,0 cm de caminho óptico, no comprimento de onda de 545 nm [93].

Obs.1: Utilizar como branco uma solução preparada conforme procedimento anteriormente descrito, excetuando-se a adição da amostra de acetato de celulose fibroso já impregnado.

Obs.2: O ensaio acima descrito foi realizado também utilizando-se massas de acetato de celulose fibroso impregnado com óxido aproximadamente dez vezes maiores que aquelas empregadas anteriormente. As quantidades dos reagentes empregados, neste caso, foram aumentadas para: metabissulfito de sódio 0,5 M, 25 ml; volume de água empregado na lavagem do acetato 40 ml; solução aquosa de ácido nítrico 1:3, 60 ml; persulfato de amônia, 1 g; ácido fosfórico, 10 ml; periodato de potássio 1 g.

A partir dos valores de absorvância obtidos experimentalmente para algumas alíquotas de ACF/MnO₂, determinou-se o teor de manganês incorporado a este substrato, usando uma curva padrão (figura 19), construída conforme indicado abaixo:

- preparar uma solução de permanganato de potássio aproximadamente 0,1 N e padronizá-la com oxalato de sódio [93];
- preparar a seguir uma nova solução de permanganato, por diluição (5:100 em volume) da solução padrão de permanganato;
- tomar três alíquotas da solução padrão de permanganato de volumes iguais a: 7,0, 5,0 e 1,0 ml e outras duas alíquotas da solução de permanganato preparada por diluição (5:100) da solução padrão, de volumes iguais a 15 e 50 ml e diluir cada uma destas alíquotas a 250 ml em balão volumétrico. Tomar ainda 15 ml da solução de permanganato diluída (5:100), e diluí-la a 500 ml;
- ler a absorvância de cada uma das seis soluções assim obtidas, a 545 nm.

Os resultados de absorvância obtidos respectivamente em função da concentração das alíquotas de permanganato utilizadas na construção da curva padrão (a ser empregada na determinação do teor de MnO₂ presente nas bateladas ACF/MnO₂ preparadas neste trabalho), estão indicados na tabela 1.

Tabela 1: "Absorvância versus Concentração de KMnO₄".
(Dados para construção da curva-padrão).

Concentração de KMnO ₄ /μM	29,7	59,7	80,0	198,6	398,2	556,3
Absorvância	.070	.138	.186	.460	.917	1.281

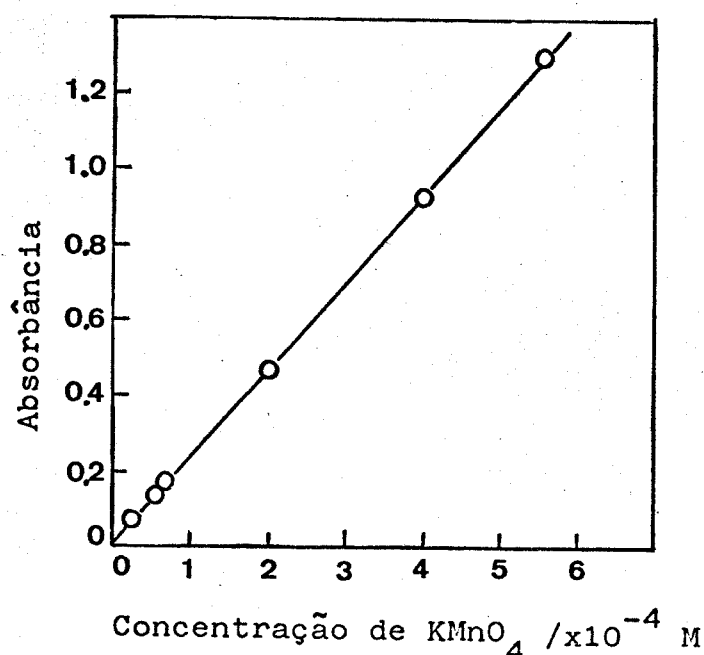


Figura 19. Curva de calibração para determinação de manganês.

Os valores de concentração de permanganato de potássio indicados na tabela 1 foram calculados a partir dos seguintes dados:

-- a solução de permanganato de potássio utilizada nestes experimentos e padronizada com oxalato de sódio tem concentração igual a 0,02009 M;

-- as pipetas volumétricas empregadas neste experimento foram calibradas e os seus respectivos volumes são:

pipeta de 50 ml: (49,90 $\pm$ 0,02) ml temp(H_2O)=24,2°C.

pipeta de 15 ml: (14,9326 $\pm$ 0,0001) ml temp(H_2O)=24,2°C.

pipeta de 10 ml: (9,871 $\pm$ 0,003) ml temp(H_2O)=24,6°C.

pipeta de 5 ml: (4,956 $\pm$ 0,005) ml temp(H_2O)=24,2°C.

pipeta de 2 ml: (1,967 $\pm$ 0,007) ml temp(H_2O)=24,3°C.

pipeta de 1 ml: ($0,9944 \pm 0,0003$) ml temp(H_2O)= $24,2^\circ C$.

Na determinação da relação entre massa de óxido de manganês (IV)/ massa de ACF/ MnO_2 foram realizados ensaios de determinação do teor de manganês através do método colorimétrico já descrito, para 5 ou 6 aliquotas de acetato impregnado tomadas de diferentes pontos da massa total impregnada (amostragem aleatória). Isto foi realizado tanto com a primeira quanto com a segunda batelada de ACF/ MnO_2 . Os resultados obtidos encontram-se respectivamente nas tabelas 2 e 3. Para as bateladas 3, 4 e 5 foram tomadas apenas três aliquotas em cada caso e os resultados obtidos estão indicados na tabela 4.

Foi determinado também o teor de manganês em aliquotas de ACF/ MnO_2 , aproximadamente dez vezes maiores que as empregadas anteriormente, tanto para a primeira batelada do compósito polímero/óxido quanto para a segunda. Os resultados obtidos encontram-se respectivamente na tabela 5.

Tabela 2: " Determinação do teor de óxido de manganês IV em acetato de celulose fibroso (ACF) impregnado com este óxido".
(primeira batelada)

Massa de (ACF/ MnO_2)/mg	38,50	44,19	48,70	41,39	38,10
Absorbância	,128	,150	,169	,129	,105
Concentração de $KMnO_4$ / μM	54,9	64,4	72,7	55,3	44,9
Massa de MnO_2 / mg	1,19	1,40	1,58	1,20	,98
Massa de MnO_2 x 100 Massa de ACF/ MnO_2	3,10	3,17	3,24	2,90	2,56
... ..	...	...	...	...	...
Média $\pm$ desv. padrão	($3,0 \pm 0,3$)				

Tabela 3: " Determinação do teor de óxido de manganês IV em acetato de celulose fibroso (ACF) impregnado com este óxido".
(segunda batelada)

Massa de I (ACF/MnO ₂)/mg	41.15	45.35	44.24	40.47	40.26	37.59
Absorbância	.123	.119	.086	.092	.108	.080
Concentração de KMnO ₄ / μ M	52.7	50.9	36.6	39.2	46.2	34.0
Massa de MnO ₂ / mg	1.15	1.11	.80	.85	1.00	.74
Massa de MnO ₂ x 100 Massa de ACF/MnO ₂	2.78	2.44	1.80	2.11	2.49	1.97
.....						
Média $\pm$ desv. padrão	(2.3 $\pm$ 0.4)					

Tabela 4: " Determinação do teor de óxido de manganês IV em acetato de celulose fibroso (ACF) impregnado com este óxido".
(terceira, quarta e quinta bateladas)

	terceira batelada			quarta batelada			quinta batelada		
Massa de I (ACF/MnO ₂)/mg	50.06	53.38	51.77	44.25	49.11	55.75	57.05	52.15	48.70
Absorbância	.130	.114	.094	.151	.148	.177	.225	.197	.165
Concentração de KMnO ₄ / μ M	55.7	48.8	40.1	64.9	63.6	76.2	97.1	84.9	71.0
Massa de MnO ₂ / mg	1.21	1.06	.87	1.41	1.38	1.66	2.11	1.85	1.54
Massa de MnO ₂ x 100 Massa de ACF/MnO ₂	2.42	1.99	1.68	3.19	2.81	2.97	3.70	3.54	3.17
Média $\pm$ desvio padrão	(2.0 $\pm$ 0.4)			(3.0 $\pm$ 0.2)			(3.5 $\pm$ 0.3)		

Tabela 5: " Determinação do teor de óxido de manganês IV em acetato de celulose fibroso (ACF) impregnado com este óxido".

	primeira batelada		segunda batelada	
Massa de (ACF/MnO ₂)/mg	501,56	500,34	493,81	504,27
Absorbância	1,431	1,296	1,024	1,096
Concentração de KMnO ₄ / μ M	,621	,562	,444	,476
Massa de MnO ₂ / mg	13,50	12,22	9,65	10,35
Massa de MnO ₂ x 100 Massa de ACF/MnO ₂	2,69	2,44	1,95	2,05
... ..	...	...	...	...
Média $\pm$ desv. padrão	(2,6 $\pm$ 0,2)		(2,00 $\pm$ 0,05)	

3.3 Adsorção de íons Cu (II) e Pb (II) sobre ACF/MnO₂ ,

via método de adsorção estático:

Nesta tese foi estudada a capacidade de adsorção do compósito acetato de celulose fibroso impregnado com óxido de manganês (IV) frente aos íons metálicos: Cu (II) e Pb (II) .

Determinou-se esta capacidade utilizando-se o método de adsorção estático, conhecido por método de imersão.

Para lembrar, este método consiste basicamente em: preparar uma bateria de soluções de concentração conhecida do íon metálico de interesse a ser adsorvido, colocar um certo volume de cada uma destas soluções em contacto com o material adsorvente e após um certo tempo de agitação mantendo-se a temperatura constante, retirar a solução do contacto com este material e determinar a concentração remanescente do íon

metálico nesta solução. A partir da diferença entre os valores de concentração antes e após o ensaio de adsorção, determina-se a massa adsorvida.

A seguinte sequência de operações foi utilizada nos ensaios de adsorção de íons Cu (II) e Pb (II) sobre o ACF/MnO₂, via método de adsorção estático:

-- pesar aproximadamente 0,5 g de acetato de celulose fibroso impregnado com óxido de manganês (IV) (anotar a massa até 0,1 mg) em oito tubos de ensaio com tampa rosqueável (com capacidade volumétrica total de 20 ml), previamente limpos e secos;

-- adicionar a cada tubo de ensaio 15,0 ml (medidos com uma pipeta volumétrica previamente calibrada), de uma solução contendo o íon metálico de concentração conhecida (no caso da adsorção de íons Cu (II) foram utilizadas soluções de sulfato de cobre pentaidratado, enquanto que para a adsorção de íons Pb (II) empregou-se soluções de nitrato de chumbo (II)), de tal modo que a cada tubo corresponda uma determinada concentração de solução. Em ambos os casos a faixa de concentração utilizada variou de: 10^{-2} a 10^{-4} M;

-- agitar manualmente os tubos de ensaio fechados, a fim de se promover um contacto íntimo da solução com as amostras de ACF/MnO₂

-- colocar os tubos em um banho termostatizado a 25°C e mantê-los em constante agitação por um período de 26 horas.

Para a agitação dos tubos, utilizar um agitador elétrico rotatório conforme o esquema indicado na figura 20 .

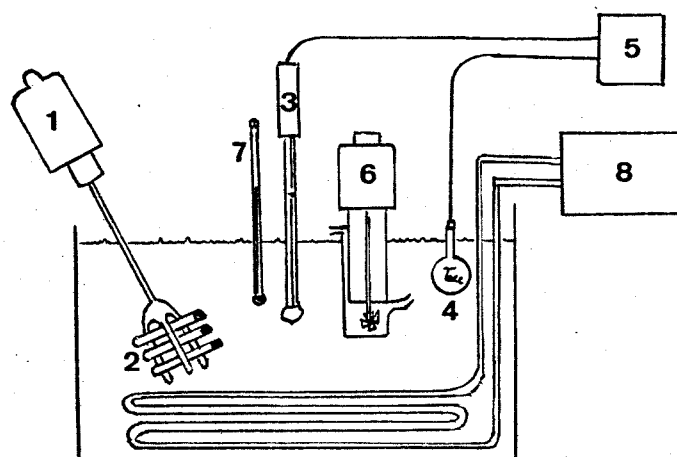


Figura 20. Banho termostatizado. (1) agitador elétrico, (2) tubos de ensaio onde o ACF/MnO₂ é colocado, (3) termoregulador, (4) lâmpada, (5) relé, (6) bomba para circulação de água do banho, (7) termômetro e (8) sistema de refrigeração.

Obs: O banho termostatizado utilizado neste ensaio é constituído de uma caixa de isopor revestida de um plástico para evitar vazamentos, contendo água filtrada. Promove-se a circulação de água do banho por intermédio de uma bomba (marca Eberbach). Para controle da temperatura do banho, dispõe-se de um termoregulador ligado a um relé e neste último tem-se ligada uma lâmpada de 60 watts. A temperatura foi mantida estável dentro de $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$.

__ decorridas as 26 horas de contacto entre solução e adsorvente (compósito polímero/óxido), cessar a agitação e retirar os tubos de ensaio do banho termostatizado;

__ transferir a solução presente em cada tubo para um novo tubo de ensaio previamente limpo e seco, e vedá-lo com filme plástico "magipack";

__ manter a solução em repouso até ser realizada a determinação da concentração residual do íon metálico, na mesma.

Na adsorção de ions Cu (II) sobre o ACF/MnO₂ os procedimentos utilizados na preparação da bateria de soluções de Cu (II) e na determinação da concentração destas soluções quando submetidas à adsorção no compósito polímero/óxido (antes e após a adsorção), estão relatados a seguir.

3.3.1 Adsorção de ions Cu (II):

3.3.1.1 Obtenção da bateria de soluções de ions Cu (II):

O procedimento utilizado está descrito a seguir:

-- preparar uma solução estoque de sulfato de cobre pentaidratado 0,1 M, pesando-se uma massa de 12,48 g deste sal, dissolvendo-a e diluindo-a a 500 ml com água bidestilada;

-- ajustar o pH desta solução com um pHmetro (Micronal B-274) para 4,4 através da adição de algumas gotas de uma solução aquosa de hidróxido de sódio 0,1 M e então algumas gotas de uma solução aquosa de ácido sulfúrico 1:3 (v/v). Durante a adição do ácido ou da base manter a solução em constante agitação, utilizar para isto um agitador magnético. Obs: Neste experimento, foi utilizado como padrão para o ajuste do medidor do pH um tampão de biftalato de potássio 0,1 M, pH= 4,00 [93];

-- preparar uma solução de tiosulfato de sódio 0,1 N e padronizá-la com o padrão primário de iodato de potássio, [93];

-- padronizar a solução de sulfato de cobre pentaidratado 0,1 M através do método de titulação iodométrica indireta (iodometria), que se baseia na titulação do iodo liberado da reação de íons Cu (II) e íons iodeto (adicionados a solução na forma de iodeto de potássio), com o tiossulfato de sódio previamente preparado e padronizado [93];

-- a partir da solução estoque de sulfato de cobre pentaidratado 0,1 M padronizada, preparar o seguinte conjunto de soluções deste sal: solução $1,0 \cdot 10^{-2}$ M (diluição 25:250 ml em volume); $7,0 \cdot 10^{-3}$ M (diluição de 7:100 ml em volume); $5,0 \cdot 10^{-3}$ M (diluição de 5:100 ml em volume); $3,0 \cdot 10^{-3}$ M (diluição de 3:100 ml em volume);

-- a partir da solução $1,0 \cdot 10^{-2}$ M acima obtida, preparar as seguintes soluções de sulfato de cobre pentaidratado: $1,0 \cdot 10^{-3}$ M (diluição de 25:250 ml em volume); $7,0 \cdot 10^{-4}$ M (diluição de 7:100 ml em volume); $5,0 \cdot 10^{-4}$ M (diluição de 5:100 ml em volume); $3,0 \cdot 10^{-4}$ M (diluição de 3:100 ml em volume). Preparar as soluções $1,0 \cdot 10^{-4}$ e $3,0 \cdot 10^{-5}$ M respectivamente por diluição da solução $1,0 \cdot 10^{-3}$ M (10:100 ml e 3:100 ml em volume).

Utilizou-se pipetas volumétricas as quais foram calibradas sendo seus respectivos volumes iguais a:

pipeta de 25,0 ml: $(24,88 \pm 0,02)$ ml temp(H_2O)= $25,0^{\circ}$ C.

pipeta de 10,0 ml: $(9,871 \pm 0,003)$ ml temp(H_2O)= $24,6^{\circ}$ C.

pipeta de 5,0 ml: $(4,956 \pm 0,005)$ ml temp(H_2O)= $24,2^{\circ}$ C.

pipeta de 3,0 ml: $(2,966 \pm 0,005)$ ml temp(H_2O)= $24,2^{\circ}$ C.

pipeta de 2,0 ml: $(1,967 \pm 0,007)$ ml temp(H_2O)= $24,3^{\circ}$ C.

A solução estoque de sulfato de cobre pentaidratado utilizada neste experimento e padronizada com tiosulfato de sódio apresentou a seguinte concentração: $(0,0860 \pm 0,0002)$ M.

A concentração de cada uma das soluções de Cu (II) preparadas conforme acima descrito foi calculada com base nas respectivas diluições sofridas pela solução estoque cuja concentração está acima indicada.

3.3.1.2 Determinação espectrofotométrica de Cu (II) com dietilditiocarbamato de sódio:

Na determinação da concentração de Cu (II) nas soluções submetidas à adsorção em ACF/MnO₂ (antes e após a adsorção), foi empregado um método espectrofotométrico, com dietilditiocarbamato de sódio.

Este método baseia-se no fato de que dietilditiocarbamato de sódio é capaz de reagir com uma solução amoniacal de íons Cu (II) em baixas concentrações produzindo uma suspensão marrom coloidal de dietilditiocarbamato de cobre (II). A suspensão pode ser extraída com um solvente orgânico (CCl₄, CHCl₃ ou acetato de butila) e o extrato colorido pode ser analisado espectrofotometricamente a 435 nm.

A seguir está indicada a sequência de operações utilizadas nas determinações de concentração de Cu (II) das soluções de sulfato de cobre pentaidratado:

-- pipetar 3,0 ml de uma solução de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (utilizando-se uma pipeta volumétrica calibrada), e transferi-la para um funil de separação de 150 ml;

-- adicionar 5 ml de uma solução aquosa de ácido cítrico 25% (m/m) e 20 ml de uma solução aquosa de hidróxido de amônia a 10 % (v/v) ao funil de separação. (De experimentos realizados previamente, verificou-se que o pH desta solução se mantém por volta de 8,5 - 9,0 conforme recomendado pela literatura [93]);

-- adicionar 15 ml de uma solução aquosa de EDTA 4% (m/m);

-- esperar alguns minutos para que a solução esfrie até a temperatura ambiente e então adicionar 10 ml de uma solução aquosa de dietilditioicarbamato de sódio 0,2% (m/m) ao funil de separação;

-- agitar a solução por 45 s (forma-se nesta etapa do experimento uma suspensão marrom coloidal);

-- após a agitação, adicionar 20,0 ml de tetracloreto de carbono ao funil de separação, por intermédio de uma pipeta volumétrica previamente calibrada.

Foi utilizada uma pipeta construída especialmente para pipetar soluções orgânicas " altamente voláteis". Esta pipeta possui adaptado em sua extremidade inferior um tubo capilar (conforme indicado na figura 21 a seguir), o que dificulta a perda de material altamente volátil durante a transferência de seu conteúdo para o funil de separação.



Figura 21. Pipeta volumétrica
com ponta capilar.

-- após a adição do CCl_4 , agitar a solução presente no funil de separação, por 30 s. Isto promove a transferência do cobre da fase aquosa para a fase orgânica na forma de dietilditiotiocarbamato de Cu (II). A fase orgânica adquire assim uma coloração amarela;
-- deixar o funil de separação em repouso até que a fase aquosa se separe da fase orgânica. Extrair então a fase orgânica.

Obs: Para a maior parte das soluções empregadas, procedeu-se a leitura direta da absorbância da fase orgânica extraída, a 435 nm.

Para as soluções $7,0 \cdot 10^{-3}$; $5,0 \cdot 10^{-3}$ e $3,0 \cdot 10^{-3}$ M, devido ao fato da fase orgânica extraída nestes casos ser muito intensa, realizou-se uma diluição destas soluções de forma a tornar a leitura de sua absorbância possível. Deve-se observar que os resultados de absorbância indicados nas tabelas 7, 8, 9 e 10 referentes a estas três soluções estão corrigidos quanto ao efeito de diluição.

As diluições foram feitas da seguinte forma: no caso da solução $7,0 \cdot 10^{-3}$ M pipetou-se 1,0 ml da fase orgânica extraída do funil de separação e diluiu-se este volume com CCl_4 a 50 ml em balão volumétrico; no caso das soluções: $5,0 \cdot 10^{-3}$ M e $3,0 \cdot 10^{-3}$ M, 1,0 ml da fase orgânica extraída foram pipetados e diluídos com CCl_4 a 25 ml em balão volumétrico.

A partir dos valores de absorbância obtidos experimentalmente foi determinada a concentração de ions Cu (II) residual nas soluções obtidas após o ensaio de adsorção por intermédio de uma curva padrão.

A curva padrão usada na determinação da concentração de Cu (II) foi construída submetendo-se as soluções de cobre (anteriormente preparadas por diluições apropriadas da solução padrão de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), ao método espectrofotométrico com dietilditiocarbamato de sódio e determinando-se assim experimentalmente, os seus respectivos valores de absorbância em função da concentração nominal das soluções de Cu (II). Os resultados assim obtidos encontram-se na tabela 6 e figura 22.

Tabela 6: "Absorbância versus Concentração Nominal de Cu II".
(Dados para construção da curva padrão).

Conc. nominal de Cu II/ mM	5.95	4.26	2.56	.852	.593	.254	.084	.025
Desvio Padrão/ mM	.03	.02	.01	.004	.003	.002	.001	.001
Absorbância	11.16	8.22	4.89	1.59	1.13	.467	.138	.024
	11.11	8.20	4.85	1.58	1.13	.472	.142	.024
	11.46	8.25	4.80	1.60	1.14	.465	.135	.023
	11.51	8.27	4.65	1.59	1.14	.451	.137	.023
Média	11.3	8.23	4.80	1.59	1.13	.464	.138	.024
Desvio padrão	.2	.03	.01	.01	.01	.009	.003	.001

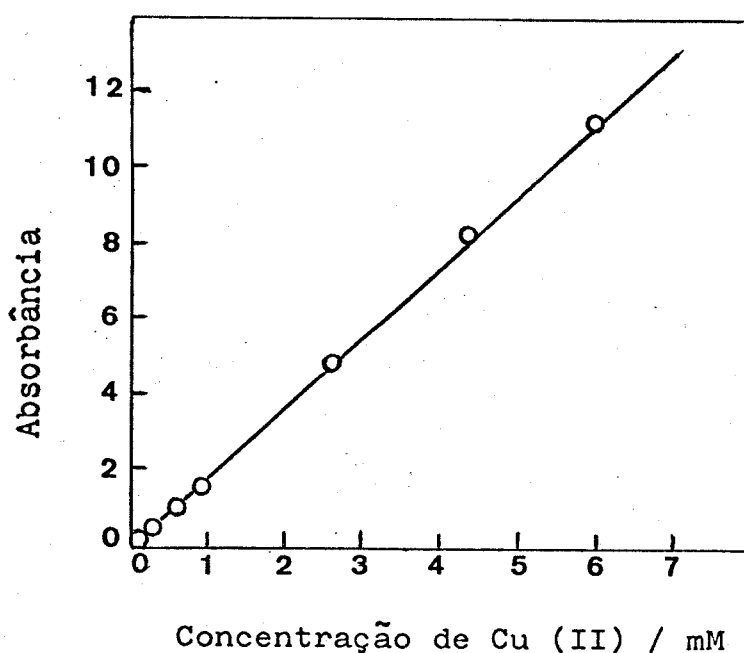


Figura 22. Curva de calibração para determinação de Cu (II).

Obs.1: As concentrações nominais das soluções de Cu (II) presentes na tabela 6 foram calculadas a partir do valor da concentração da solução padrão de sulfato de cobre pentaidratado.

Obs.2: Foi realizada uma duplicata para cada solução de Cu (II) analisada, e a fase orgânica extraída de cada duplicata foi lida duas vezes.

Os resultados obtidos do ensaio de adsorção de íons Cu (II) (a 25 °C) em ACF/MnO₂ estão indicados na tabela 7. A partir destes resultados, foi construída uma isoterma de adsorção conforme indicado nas figuras 23(a) e 23(b).

A fim de verificar se a isoterma obtida pode ser descrita por uma isoterma de Langmuir, os dados experimentais obtidos no ensaio de adsorção de íons Cu (II) sobre ACF/MnO₂

Tabela 7: "Adsorção de ions Cu II sobre ACF/MnO₂".
(Temperatura de 25°C; tempo de adsorção: 26 h)

Massa de ACF + MnO ₂ / mg	519,54	519,03	522,45	521,30	524,86	517,83	530,48	519,38
Desv. Padrão/ mg	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01
Conc. nominal de Cu II inicial/ mM	5,95	4,26	2,56	1,75	.852	.593	.254	.084
Desv. Padrão/ mM	.03	.02	.01	.01	.004	.003	.002	.001
Absorbância inicial	11,31	8,23	4,80	3,32	1,59	1,14	.464	.138
Absorbância final	8,49 8,44 8,34 8,25	5,58 5,53 5,46 5,43	2,14 2,06 1,96 1,96	.972 .934 .953 .915	.163 .162 .157 .155	.079 .075 .074 .073	.051 .042 .037 .030	.072 .071 .065 .064
Ceq= Concentração de Cu II final/ mM	4,45 4,43 4,37 4,33	2,93 2,90 2,87 2,85	1,13 1,09 1,04 1,04	.52 .50 .51 .49	.097 .096 .094 .093	.053 .051 .050 .050	.038 .034 .031 .027	.049 .049 .046 .045
Média/ mM	4,39	2,89	1,07	.51	.095	.051	.033	.047
Desvio padrão/ mM	.06	.04	.05	.01	.002	.001	.005	.002
Conc. de Cu II adsorvido/ mM	1,56	1,37	1,49	1,24	.757	.542	.221	.037
Desvio padrão/ mM	.06	.04	.05	.02	.004	.003	.005	.002
Massa de MnO ₂ / mg	13,2	13,2	13,3	13,3	13,4	13,2	13,5	13,2
Desvio padrão/ mg	.8	.8	.8	.8	.8	.8	.8	.8
Nº de moles de Cu II adsorvido/ µmoles	23,2	20,5	22,2	18,6	11,30	8,09	3,31	.55
Desv. padrão/ µmoles	.9	.6	.7	.2	.07	.05	.08	.04
n ₂ ^S = nº de moles de Cu II pela massa de MnO ₂ / (n moles/g)	1,8	1,5	1,7	1,4	.84	.61	.24	.041
Desv. P./ (n moles/g)	.1	.1	.1	.1	.05	.04	.02	.004
(Ceq/n ₂ ^S)/ (g/l)	2,5	1,9	.64	.36	.11	.083	.13	1,1
Desv. Padrão/ (g/l)	.2	.1	.05	.02	.01	.006	.02	.1

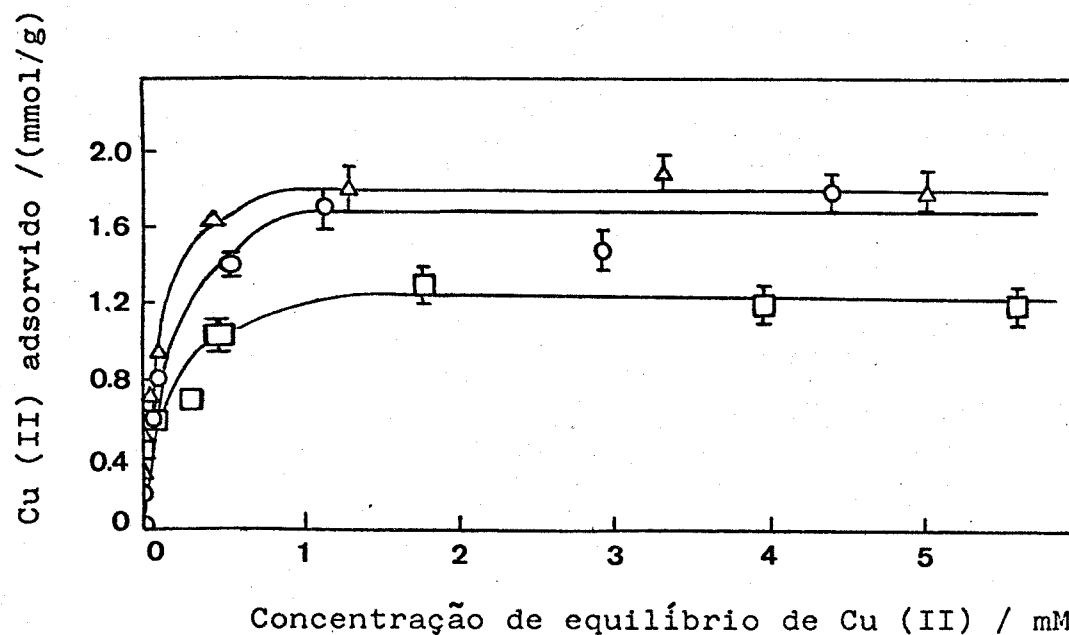


Figura 23(a). Isotermas de adsorção de íons Cu (II) sobre ACF/MnO₂ a (Δ) 40°C, (O) 25°C e (□) 10°C. (tempo de adsorção 26 horas, pH = 4,4).

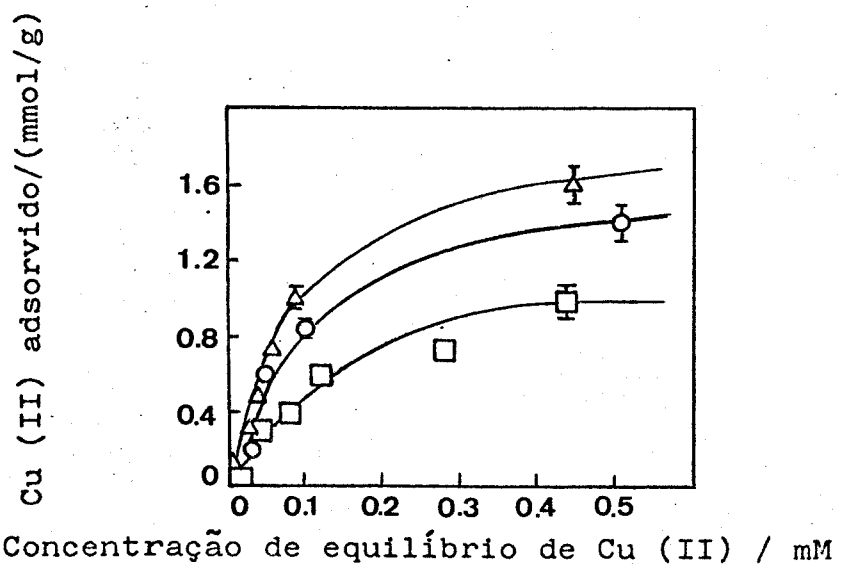


Figura 23(b). Isotermas de adsorção de íons Cu(II) sobre ACF/MnO₂ na região de $C_{eq} < 0,6$ mM.

foram aplicados a forma linearizada da expressão de Langmuir e os resultados obtidos estão indicados na tabela 7 e nas figuras 24(a) e 24(b).

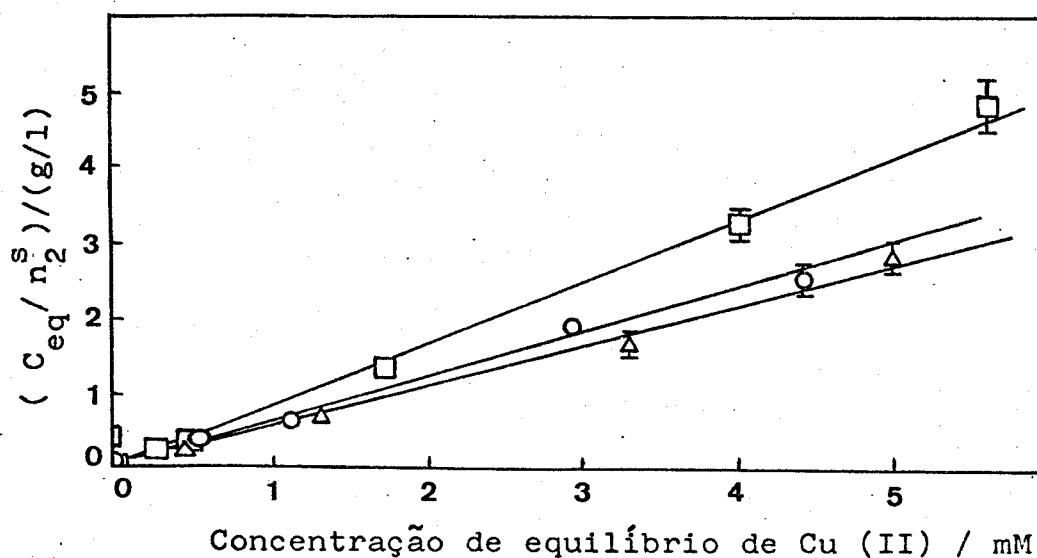


Figura 24(a). Isotermas de Langmuir linearizadas. Adsorção de íons Cu (II) sobre ACF/MnO₂ a (□) 10°C, (○) 25°C e (Δ) 40°C. (tempo de adsorção 26 h, pH = 4,4).

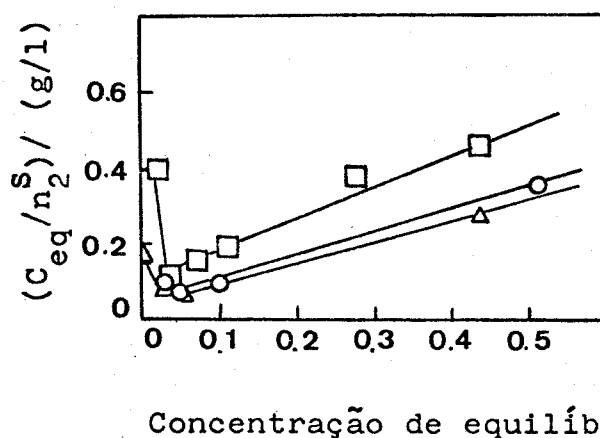


Figura 24(b). Isotermas de Langmuir linearizadas. Adsorção de íons Cu (II) sobre ACF/MnO₂. Região de C_{eq} de Cu (II) < 0,6 mM.

3.3.1.3. Avaliação do efeito da temperatura na adsorção de íons Cu (II) em ACF/MnO₂.

Foi avaliado o comportamento de adsorção de íons Cu (II) sobre ACF/MnO₂ em função da temperatura, realizando-se ensaios de adsorção a duas outras temperaturas 40° e 10° C, mantendo-se o tempo de 26 horas como o período de agitação das soluções.

Para se manter a temperatura do banho a 10°C, foi necessário acoplar um sistema de refrigeração ao banho termostatzado anteriormente descrito.

Os resultados destes ensaios encontram-se indicados respectivamente nas tabelas 8 e 9 e nas figuras 23 e 24.

Na figura 24(a) estão grafados os valores de: $[C_{eq}/(n^{\circ} \text{ de moles de Cu (II) ads. / g MnO}_2)]$ em função de C_{eq} indicados nas tabelas 7, 8 e 9. A partir da inclinação de cada reta (calculada por regressão linear) desta figura, foi calculada a capacidade máxima de adsorção de íons Cu (II) sobre o ACF/MnO₂, a cada temperatura.

Os valores obtidos foram: 1,2 mmoles/g MnO₂ (10°C); 1,7 mmoles/g MnO₂ (25°C); 1,9 mmoles/g MnO₂ (40°C).

Para avaliar se há diferença significativa na região de patamar entre as isotermas de adsorção de íons Cu (II) sobre o ACF/MnO₂ obtidas a diferentes temperaturas, foi aplicado o teste estatístico "t" (de "Student" [94]) aos dados desta região, comparando-se sempre as isotermas duas a duas. Foram considerados no caso, apenas os três pontos que formam o patamar de cada

Tabela 8: "Adsorção de íons Cu II sobre ACF/MnO₂".
(Temperatura de 40°C; tempo de adsorção: 26 h)

- 110 -

Dados para a curva	(X):	5,95	4,26	2,56	,852	,593	,254	,0841	
de Calibração	(Y):	11,31	8,23	4,80	1,59	1,14	,464	,138	
Massa de									
IACF + MnO ₂ / mg		505,29	512,24	503,93	502,05	500,77	508,47	508,66	498,67 504,84
Desv. Padrão/ mg		,01	,01	,01	,01	,01	,01	,01	,01
Absorbância		12,67	9,58	5,46	3,48	1,776	1,243	,873	,494 ,138
inicial		12,62	9,53	5,41	3,46	1,713	1,230	,872	,493 ,136
final		12,52	9,48	5,33	3,44	1,695	1,227	,861	,481 ,135
(regressão linear)		12,47	9,45	5,28	3,42	1,669	1,221	,859	,478 ,133
Conc. de Cu II		6,64	5,02	2,87	1,83	,94	,662	,468	,270 ,084
inicial/ mM		6,61	5,00	2,84	1,82	,91	,655	,468	,270 ,083
(regressão linear)		6,56	4,97	2,80	1,81	,90	,653	,462	,263 ,082
Média/ mM		6,53	4,95	2,77	1,80	,88	,650	,461	,262 ,081
Desv. Padrão/ mM		6,59	4,99	2,82	1,82	,91	,655	,465	,266 ,083
Absorbância		9,69	6,36	2,56	,82	,171	,090	,064	,033 ,006
final		9,68	6,34	2,56	,82	,163	,090	,063	,029 ,008
(regressão linear)		9,56	6,26	2,36	,84	,144	,086	,063	,028 ,002
Média/ mM		9,52	6,24	2,36	,84	,132	,074	,061	,025 ,002
Ceq= Concentração		5,08	3,34	1,35	,440	,10	,059	,045	,029 ,015
de Cu II final/ mM		5,07	3,33	1,35	,440	,10	,059	,045	,027 ,016
(regressão linear)		5,01	3,29	1,25	,450	,09	,057	,045	,026 ,013
Média/ mM		4,99	3,27	1,25	,450	,08	,050	,044	,025 ,013
Desvio padrão/ mM		5,04	3,31	1,30	,445	,09	,056	,045	,027 ,014
Conc. de Cu II		1,55	1,68	1,52	1,37	,82	,60	,420	,239 ,069
adsorvido/ mM		,07	,04	,07	,01	,03	,01	,004	,005 ,002
Desvio padrão/ mM		12,9	13,1	12,9	12,8	12,8	13,0	13,0	12,7 12,9
Massa de MnO ₂ / mg		,8	,8	,8	,8	,8	,8	,8	,8
Desvio padrão/ mg									
Nº de moles de Cu II		23	25,1	23	20	12,2	8,94	6,27	3,57 1,02
adsorvido/ µ moles		1	,6	1	,2	,4	,09	,06	,07 ,03
Desv. padrão/ µ moles									
n ₂ ^s = nº de moles de									
Cu II pela massa de									
MnO ₂ / (m moles/g)		1,8	1,9	1,8	1,6	,95	,69	,48	,28 ,079
Desv. P ₂ / (m moles/g)		,1	,1	,1	,1	,07	,04	,03	,02 ,005
(Ceq/n ₂ ^s)/ (g/l)		2,8	1,7	,73	,28	,10	,081	,092	,095 ,18
Desv. Padrão/ (g/l)		,2	,1	,07	,02	,01	,008	,006	,009 ,02

Tabela 9: "Adsorção de íons Cu II sobre ACF/MnO₂".
(Temperatura de 10°C; tempo de adsorção: 26 h)

- 111 -

Dados para a curva de Calibração	(X):	5.95	4.26	2.56	.852	.593	.254	.0841	
	(Y):	11.31	8.23	4.80	1.59	1.14	.464	.138	
Massa de ACF + MnO ₂ / mg		502.00	501.36	500.62	501.54	504.92	502.82	502.03	502.34 503.30
Desv. Padrão/ mg		.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01
Absorbância inicial		12.67	9.58	5.46	2.48	1.776	1.243	.873	.494 .138
		12.62	9.53	5.41	2.46	1.713	1.230	.872	.493 .136
		12.52	9.48	5.33	2.43	1.695	1.227	.861	.481 .135
		12.47	9.45	5.28	2.44	1.669	1.221	.859	.478 .133
Conc. de Cu II inicial/ mM		6.64	5.02	2.87	1.31	.94	.662	.468	.270 .084
		6.61	5.00	2.84	1.30	.91	.655	.468	.270 .083
		6.56	4.97	2.80	1.28	.90	.653	.462	.263 .082
(regressão linear)		6.53	4.95	2.77	1.29	.88	.650	.461	.262 .081
Média/ mM		6.59	4.99	2.82	1.29	.91	.655	.465	.266 .083
Desv. Padrão/ mM		.05	.03	.04	.01	.02	.005	.004	.004 .001
Absorbância final		10.76	7.53	3.35	.86	.536	.231	.135	.049 .036
		10.66	7.53	3.34	.84	.522	.215	.134	.048 .030
		10.66	7.49	3.27	.80	.519	.202	.121	.048 .028
		10.57	7.49	3.25	.82	.511	.197	.120	.047 .018
Ceq= Concentração de Cu II final/ mM		5.64	3.95	1.76	.46	.29	.132	.082	.0373 .031
		5.59	3.95	1.76	.45	.28	.124	.082	.0368 .027
		5.59	3.93	1.72	.43	.28	.117	.075	.0368 .026
(regressão linear)		5.54	3.93	1.71	.44	.28	.115	.074	.0363 .021
Média/ mM		5.59	3.94	1.74	.44	.28	.122	.078	.0368 .026
Desvio padrão/ mM		.04	.01	.03	.01	.01	.008	.004	.0004 .004
Conc. de Cu II adsorvido/ mM		1.00	1.05	1.08	.85	.62	.53	.386	.229 .056
Desvio padrão/ mM		.06	.03	.05	.02	.02	.01	.006	.004 .004
Massa de MnO ₂ / mg		12.8	12.8	12.8	12.8	12.9	12.8	12.8	12.8
Desvio padrão/ mg		.8	.8	.8	.8	.8	.8	.8	.8
n° de moles de Cu II adsorvido/ μ moles		14.9	15.6	16.1	12.7	9.3	8.0	5.77	3.42 .84
Desv. padrão/ μ moles		.9	.5	.7	.3	.4	.1	.09	.06 .06
$n_2^s = n^\circ$ de moles de Cu II pela massa de MnO ₂ / (m moles/g)		1.2	1.22	1.3	1.0	.72	.62	.45	.27 .065
Desv. P./ (m moles/g)		.1	.09	.1	.1	.05	.04	.03	.02 .006
(Ceq/n ₂ ^s)/ (g/l)		4.8	3.2	1.4	.45	.39	.20	.17	.14 .40
Desv. Padrão/ (g/l)		.4	.2	.1	.03	.03	.02	.01	.01 .07

isoterma e tomados a média e o desvio padrão destes pontos conforme indicado respectivamente a seguir: $(1,23 \pm 0,06)$, 10°C ; $(1,7 \pm 0,2)$, 25°C ; $(1,83 \pm 0,06)$, 40°C .

Estes valores de média (X) e desvio padrão (s) foram introduzidos na expressão de "t" abaixo indicada:

$$t = \frac{X_1 - X_2}{sp \sqrt{(1/n_1) + (1/n_2)}} \quad \text{onde } sp = \sqrt{\frac{(n_1 - 1).s_1^2 + (n_2 - 1).s_2^2}{n_1 + n_2 - 2}}$$

observação: no caso $n_1 = n_2 = 3$.

Comparando-se as regiões de patamar das isotermas a 10° e 25°C , uma vez que o $t(\text{calculado}) = 3,898 > t(\text{tabela}) = 2,776$, pode-se dizer com 95 % de confiança que há diferença significativa entre estes dois valores de capacidade de adsorção.

Quanto as regiões de patamar das isotermas a 25° e 40°C , uma vez que o $t(\text{calculado}) = 1,078 < t(\text{tabela}) = 2,776$ com 95 % de confiança pode-se dizer que não há diferença significativa entre os valores de capacidade máxima de adsorção de íons Cu (II) obtidos nestas temperaturas.

Por fim comparando-se as regiões de patamar das isotermas a 10° e 40°C , uma vez que o $t(\text{calculado}) = 12,24 > t(\text{tabela}) = 2,776$ pode-se dizer com 95 % de confiança que há diferença significativa entre os valores de capacidade máxima de adsorção obtidos destas isotermas.

3.3.1.4. Influência do acetato de celulose fibroso na adsorção de ions Cu (II) sobre o ACF/MnO₂ :

Tanto no ensaio de adsorção de ions Cu (II) em ACF/MnO₂ realizado a temperatura de 10° C quanto a 40°C, foi acrescentado um tubo de ensaio contendo aproximadamente 0,5 g de acetato de celulose fibroso não impregnado imerso em 15 ml de uma solução de concentração $7,0 \cdot 10^{-3}$ M de CuSO₄ .5H₂O, a fim de se verificar a contribuição do substrato polimérico nesta adsorção.

Foram lidas então, as absorbâncias das soluções no início no final de cada ensaio realizado. Os valores de absorbância obtidos foram:

- solução antes da adsorção: 0,249 e 0,251.
- solução após adsorção a 10°C= 0,249 e 0,250.
- solução após adsorção a 40°C= 0,250 e 0,251.

Uma vez que os valores de absorbância obtidos após o ensaio de adsorção foram praticamente os mesmos que aqueles obtidos para a solução de ions Cu (II) utilizada antes do ensaio de adsorção, conclui-se que o substrato polimérico na ausência de óxido de manganês (IV) não está contribuindo para a adsorção de ions Cu (II) no compósito polímero/óxido.

3.3.1.5. Cinética de adsorção de ions Cu (II) sobre ACF/MnO₂ :

Foi utilizada a seguinte sequência de operações neste ensaio:

-- pesar em 10 tubos de ensaio com tampa rosqueável 0,5 g de ACF/MnO₂ em cada tubo;

-- a cada tubo de ensaio adicionar 15 ml de uma solução de sulfato de cobre pentaidratado de concentração aproximadamente igual a $5,0 \cdot 10^{-3}$ M (preparada a partir de uma solução estoque deste sal e cujo pH foi ajustado para 4,4);

-- fechar os tubos de ensaio e colocá-los em um banho termostatizado a temperatura de 25 ° C, sob agitação;

-- de tempos em tempos retirar um dos tubos e transferir sua solução para um novo tubo de ensaio previamente limpo e seco. Tempos empregados na remoção dos tubos: 0,5 ; 1,0; 2,0; 4,0; 8,0; 12,0; 16,0; 20,0; 24,0 e 28 horas;

-- determinar a concentração de cada uma das soluções obtidas após o ensaio e da solução empregada ao início deste ensaio, via método espectrofotométrico com dietilditioicarbamato de sódio.

Os resultados obtidos deste ensaio estão indicados na tabela 10 e na figura 25.

Tabela 10: "Cinética de adsorção de íons Cu II sobre ACF/MnO₂".
(Temperatura de 25°C)

Tempo de adsorção/ h	0,5	1	2	4	8	12	16	20	24	28
Dados para a curva de Calibração	(X): 5,95 (Y): 11,31	4,26 8,23	2,56 4,80	.852 1,59	.593 1,14	.254 .464	.084 .138			
Massa de ACF + MnO ₂ / mg	503,00	502,35	498,59	505,55	494,00	504,17	495,30	499,12	494,28	502,39
Desv. Padrão/ mg	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01
Absorbância inicial	9,78 9,70	9,78 9,70	9,78 9,70	9,78 9,70	9,78 9,70	9,78 9,70	9,78 9,70	9,78 9,70	9,78 9,70	9,78 9,70
Conc. de Cu II inicial/ mM	5,13 5,08	5,13 5,08	5,13 5,08	5,13 5,08	5,13 5,08	5,13 5,08	5,13 5,08	5,13 5,08	5,13 5,08	5,13 5,08
(regressão linear)										
Média/ mM	5,11	5,11	5,11	5,11	5,11	5,11	5,11	5,11	5,11	5,11
Desv. Padrão/ mM	.03	.03	.03	.03	.03	.03	.03	.03	.03	.03
Absorbância final	9,20 9,15	9,10 9,13	8,95 8,90	8,40 8,40	8,25 8,05	7,78 7,67	7,87 7,84	7,04 6,99	7,24 7,14	6,94 6,81
Ceq= Concentração de Cu II final/ mM	4,82 4,80	4,77 4,79	4,69 4,67	4,40 4,40	4,33 4,22	4,08 4,02	4,13 4,11	3,69 3,67	3,80 3,75	3,64 3,57
(regressão linear)										
Média/ mM	4,81	4,78	4,68	4,40	4,27	4,05	4,12	3,68	3,77	3,61
Desvio padrão/ mM	.02	.01	.02	0	.07	.04	.01	.02	.04	.05
Conc. de Cu II adsorvido/ mM	.30	.33	.43	.70	.83	1,05	.99	1,43	1,33	1,50
Desvio padrão	.03	.03	.03	.03	.08	.05	.03	.03	.05	.06
Massa de MnO ₂ / mg	12,8	12,8	12,7	12,9	12,6	12,9	12,6	12,7	12,6	12,8
Desvio padrão/ mg	.8	.8	.8	.8	.8	.8	.8	.8	.8	.8
n° de moles de Cu II adsorvido/ µmoles	4,4	4,9	6,4	10,5	12	15,7	14,7	21,3	19,9	22,4
Desvio padrão	.5	.5	.5	.4	1	.8	.5	.5	.7	.8
n° de moles de Cu II pela massa de MnO ₂ / (µ moles/g)	.34	.38	.50	.81	1,0	1,2	1,17	1,7	1,6	1,7
Desv. P./ (µ moles/g)	.05	.04	.05	.06	.1	.1	.08	.1	.1	.1

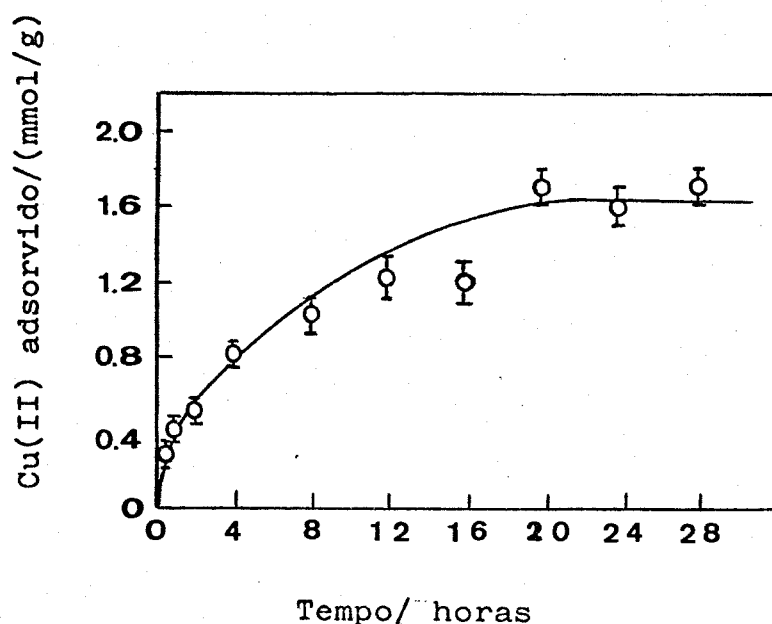


Figura 25. Adsorção de íons Cu (II) sobre ACF/MnO₂ em função do tempo de adsorção. (Temperatura de 25°C, pH = 4,4).

3.3.1.6. Efeito do pH na adsorção de íons Cu (II) sobre ACF/MnO₂:

O efeito do pH inicial da solução na adsorção de íons Cu (II) sobre o ACF/MnO₂ foi avaliado utilizando-se o seguinte procedimento:

-- preparar uma solução de sulfato de cobre pentaidratado $1,0 \cdot 10^{-2}$ M pesando uma massa de 1,25 g deste sal, dissolvendo-a e diluindo-a com água bidestilada a 500 ml ;

-- preparar então, sete soluções com valores de pH respectivamente iguais a 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 7,0 e 8,0 de modo que todas estas soluções contenham uma concentração $1,0 \cdot 10^{-4}$ M de CuSO₄·5H₂O da seguinte forma:

-- tomar 7 balões volumétricos de 100 ml e adicionar 1,0 ml da solução de sulfato de cobre (II) $1,0 \cdot 10^{-2}$ M a cada balão;

-- diluir as soluções de cobre presentes nos sete balões a marca dos 100 ml com respectivamente sete aliquotas de água bidestilada cujo pH foi previamente ajustado (através da adição de soluções aquosas de H_2SO_4 0,1M ou NaOH 0,1 M) para os valores 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 7,0 e 8,0;

-- medir o pH inicial de cada uma das soluções obtidas conforme acima mencionado;

-- pesar em 7 tubos de ensaio com tampa rosqueável 0,5 g de ACF/ MnO_2 . A cada tubo de ensaio fazer corresponder uma das soluções de sulfato de cobre (II) pentaidratado previamente preparadas, de modo que um volume de 15 ml destas soluções seja colocado em contacto com o compósito polímero/óxido;

-- agitar os tubos de ensaio por um tempo de 26 horas a temperatura de 25°C;

-- decorrido este tempo determinar a concentração residual de ions Cu (II) e medir o pH de cada solução.

A concentração de ions Cu (II) presentes nas soluções obtidas antes e após o ensaio de adsorção foi determinada através da técnica de espectrofotometria de absorção atômica, pelo fato desta técnica dispender menos tempo que o método espectrofotométrico.

A sequência de operações adotada para esta determinação é a que se segue:

a) construção de uma curva padrão para ions Cu (II):

-- preparar uma solução estoque 100 ppm de Cu (II), pesando-se uma massa de 0,197 g de sulfato de cobre pentaidratado, dissolvendo-a e diluindo-a a 500 ml com água bidestilada. Obs: Na padronização desta solução estoque utilizamos o método espectrofotométrico via formação de complexo com dietilditiocarbamato de sódio. O valor de concentração obtido para esta solução foi igual a 110 ppm (ou seja $(1,73 \pm 0,02) \cdot 10^{-3}$ M);

-- a partir da solução estoque preparar o seguinte conjunto de soluções deste sal: 10 ppm (diluição de 5:50 ml em volume); 7 ppm (diluição de 7:100 ml em volume); 5 ppm (diluição de 5:100 ml em volume); 3 ppm (diluição de 3:100 ml em volume). Preparar ainda soluções de concentração iguais a: 1,0; 0,7; 0,5; 0,3 e 0,1 ppm por diluição respectivamente de 5 ml de cada uma das seguintes soluções: 10, 7, 5, 3 e 1 ppm a 50 ml em volume.

A concentração de cada uma destas soluções foi calculada com base nas respectivas diluições sofridas pela solução estoque. Os valores de concentração assim obtidos estão indicados na tabela 11.

-- ler a absorbância de cada uma das soluções acima preparadas em um espectrofotômetro de absorção atômica. No caso foi utilizado o espectrofotômetro Zeiss FMD-3 PMQ-3. Os seguintes ajustes foram utilizados para a leitura da absorbância das soluções de cobre neste aparelho:

comprimento de onda: 324,8 nm. gás suporte: ar.

filtro barreira: II. gás combustível: acetileno.

Queimador: universal. corrente da lâmpada: 10 mA.

Altura da chama: 6-8.

fenda: 0,2 mm.

Os valores de absorbância assim obtidos também estão indicados na tabela 11. A partir dos resultados indicados na tabela 11 foi construída a curva de calibração indicada na figura 26.

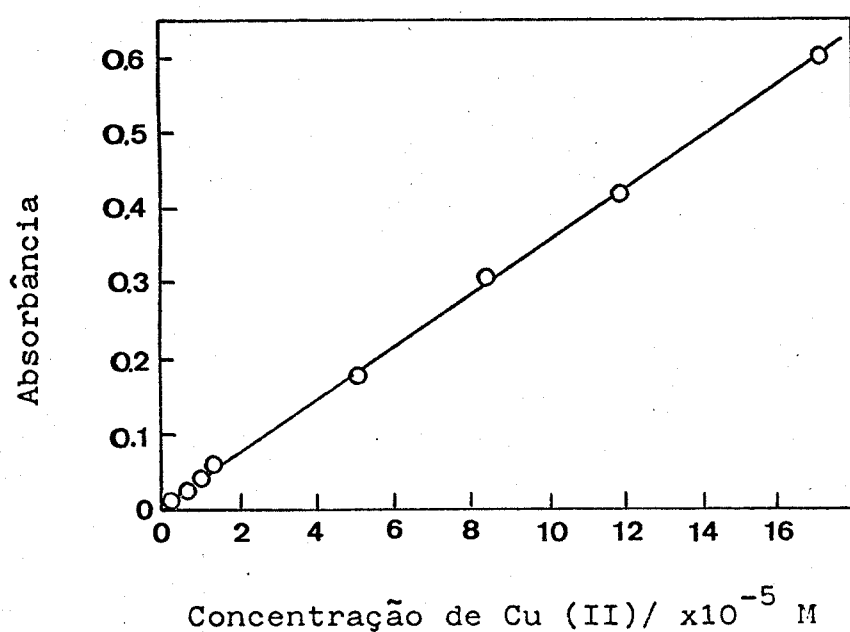


Figura 26. Curva de calibração para determinação de íons Cu(II). [Absorção atômica].

Tabela 11: "Absorbância versus Concentração Nominal de Cu II".
(Dados para construção da curva padrão).

Conc. nominal de Cu II/ μ M	1,68	5,08	8,5	11,9	17	51,3	85	120	172
Desvio padrão/ μ M	.02	.06	.1	.1	.2	.6	1	1	2
Absorbância	.006 .002	.011 .011 .014	.025 .028	.037 .036	.057 .056	.175 .182 .187	.297 .314 .314	.415 .430 .421	.596 .600 .588
Média	.004	.012	.027	.037	.057	.181	.308	.422	.595
Desvio padrão	.002	.002	.002	.001	.001	.006	.009	.008	.006

b) Determinação da concentração inicial e residual de íons Cu (II) nas soluções contendo diferentes valores de pH:

— ler diretamente a absorbância de cada uma das soluções obtidas antes e após o ensaio de adsorção no espectrofotômetro de absorção atômica ajustado conforme acima mencionado e interpolar os dados de absorbância obtidos experimentalmente a curva padrão. Os valores de absorbância assim obtidos e as respectivas concentrações determinadas por interpolação, estão indicados na tabela 12. Na figura 27 pode-se observar a variação na capacidade de adsorção de íons Cu (II) em ACF/MnO₂ em função do pH da solução.

Tabela 12: "Adsorção de íons Cu II sobre ACF/MnO₂ em função do pH".
(Temperatura de 25°C, tempo de adsorção: 26 h)

pH inicial	2.02	2.91	4.17	5.32	6.00	6.95	8.05
pH final	2.22	5.01	5.71	5.96	5.94	6.05	6.18
Massa de ACF + MnO ₂ / mg	517.70	511.72	449.27	523.60	494.68	449.49	498.90
Desv. Padrão/ mg	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01
Absorbância inicial	.347	.348	.346	.344	.342	.341	.343
	.343	.344	.342	.347	.343	.348	.349
	.340	.339	.340	.341	.348	.342	.339
Conc. de Cu II inicial/μM	99.45	99.74	99.17	98.60	98.03	97.75	98.32
(regressão linear)	98.32	98.60	98.03	99.45	98.32	99.74	100.02
	97.46	97.18	97.46	97.75	99.74	98.03	97.18
Média/ mM	.098	.099	.098	.099	.099	.099	.099
Desv. Padrão/ mM	.001	.001	.001	.001	.001	.001	.001
Absorbância final	.342	.033	.019	.021	.022	.024	.027
	.340	.036	.020	.018	.021	.026	.024
Ceq= Concentração de Cu II final/μM	98.03	10.00	6.01	6.58	6.87	7.44	8.29
(regressão linear)	97.46	10.85	6.30	5.73	6.58	8.01	7.44
Média/ mM	.0977	.0104	.0062	.0062	.0067	.0077	.0079
Desvio padrão/ mM	.0004	.0006	.0002	.0006	.0002	.0004	.0006
Conc. de Cu II adsorvido/ mM	.001	.088	.092	.092	.092	.091	.091
Desvio padrão/ mM	.001	.001	.001	.001	.001	.001	.002
Massa de MnO ₂ / mg	18	18	16	18	17	16	17
Desvio padrão/ mg	2	2	1	2	1	1	1
Nº de moles de Cu II adsorvido/μ moles	.01	1.32	1.37	1.38	1.37	1.36	1.35
Desv. padrão/μ moles	.02	.02	.01	.02	.01	.02	.02
n_{Cu}^S = nº de moles de Cu II pela massa de MnO ₂ / (m moles/g)	.001	.073	.087	.075	.079	.086	.078
Desv. P./ (m moles/g)	.001	.006	.008	.007	.007	.007	.007

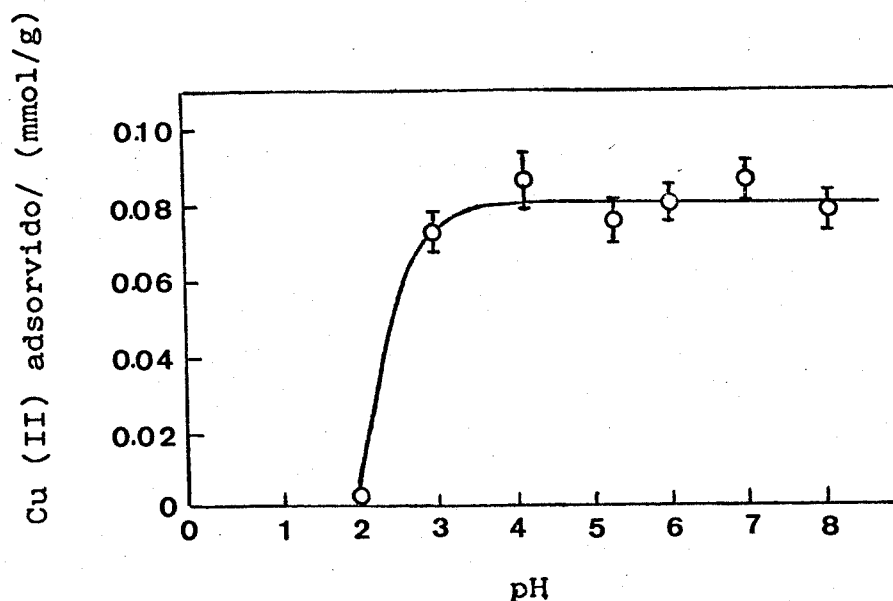


Figura 27. Adsorção de íons Cu (II) sobre ACF/MnO₂ em função do pH da solução inicial. (Temperatura de 25°C, tempo de adsorção de 26 horas).

3.3.2 Adsorção de íons Pb (II):

Quanto à adsorção de íons Pb (II) sobre ACF/MnO₂ os procedimentos utilizados na preparação das soluções de chumbo e na determinação da concentração destas soluções estão descritos a seguir.

3.3.2.1. Obtenção da bateria de soluções de íons Pb (II):

- __ preparar uma solução estoque de nitrato de chumbo (II) 0,1 M, pesando uma massa de aproximadamente 16,56 g deste sal, dissolvendo-a e diluindo-a a 500 ml com água bidestilada;
- __ medir o pH desta solução com um pHmetro e então ajustar este valor para pH 4,4 por intermédio da adição de meia gota de HNO₃ 1:3 (v/v). Obs: Não pode ser empregado H₂SO₄ neste caso pois isto

acarreta a precipitação de sulfato de chumbo (II), insolúvel em água). Como padrão para o ajuste do medidor de pH foi utilizada uma solução tampão de biftalato de potássio 0,1 M [93].

Por diluição da solução estoque de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ preparou-se um conjunto de soluções deste sal, igual àquele preparado para o ensaio de adsorção de íons cobre. A diluição das soluções foi feita utilizando-se água bidestilada cujo pH foi ajustado para $\text{pH} = 4,4$, por adição de gotas de HNO_3 1:3 (v/v).

3.3.2.2. Determinação da concentração de íons Pb (II) (inicial) por titulação espectrofotométrica:

A concentração de íons Pb (II) das soluções acima citadas foi determinada através do método de titulação espectrofotométrica com EDTA usando ériocromo T como indicador. Para isto, titulou-se a solução de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 0,01 M com EDTA 0,01 M e a partir do valor de concentração obtido, calculou-se as concentrações das demais soluções considerando-se as respectivas diluições sofridas pelas mesmas.

O método de titulação de íons Pb (II) com EDTA empregado neste ensaio está descrito a seguir:

-- preparar uma solução padrão de EDTA 0,01 M, pesando-se uma massa de 3,721 g (anotar a massa até 0,01 mg) do sal dissódico do ácido etilenodiaminotetraacético, previamente purificado [93]. Transferir esta massa para um balão de 1000 ml e diluí-la até a marca do balão;

-- preparar uma solução tampão pH= 10 (hidróxido de amônia-cloreto de amônia), adicionando 50 ml de hidróxido de amônia concentrado a 7,0 g de cloreto de amônia e diluir a solução a 100 ml;

--preparar uma dispersão sólida, a 1% , de ériocromo T em cloreto de sódio; este é o indicador utilizado nesta titulação;

-- preparar uma solução de tartarato de sódio e potássio 1,0 M, pesando-se uma massa de 28,2 g deste sal, dissolvendo-a e diluindo-a em 100 ml de água.

Foi realizada, inicialmente uma titulação visual da solução de nitrato de chumbo (II) 0,01 M com EDTA 0,01 M, usando ériocromo T como indicador [93].

Porém, devido ao fato de a mudança de coloração do indicador ser insuficientemente nítida próximo ao ponto de equivalência, não foi possível a determinação exata do mesmo pelo método visual.

Desta maneira, o ponto de equivalência da titulação de Pb (II) com EDTA foi determinado por titulação espectrofotométrica, adaptando-se o método descrito na literatura as nossas condições de trabalho.

Para isto, foram obtidos inicialmente os espectros de absorção da solução de Pb (II) com o indicador ériocromo T antes e após o ponto de equivalência com EDTA. O comprimento de onda de 660 nm foi selecionado como o melhor para esta titulação espectrofotométrica .

Efetuuou-se as titulações das soluções de nitrato de chumbo (II) 0,01 M com EDTA 0,01 M utilizando o espectrofotômetro Micronal B-382, sem adaptação para titulação. Por este motivo, a titulação foi feita em tubo de ensaio conforme o seguinte procedimento:

-- pipetar 2,0 ml da solução de $Pb(NO_3)_2$ 0,01 M e transferi-la para um tubo de ensaio;

-- adicionar 1,0 ml da solução de tartarato de sódio e potássio 1,0 M, mais duas gotas de uma solução aquosa de hidróxido de sódio 0,01 M, seguindo-se a adição de 0,4 ml de tampão NH_4OH/NH_4Cl pH= 10;

-- adicionar uma ponta de espátula da dispersão sólida do indicador ériocromo T;

-- agitar o tubo de ensaio para homogeneizar a solução obtida, que assume uma coloração violeta;

-- transferir uma fração da solução para uma cubeta de vidro e ler sua absorbância no comprimento de onda de 660 nm;

-- retornar a solução da cubeta de vidro para o tubo de ensaio e proceder a adição de aliquotas de EDTA ao tubo com uma micropipeta automática de 100 μl nas adições realizadas antes e após o ponto de equivalência. Na região de viragem do indicador empregar uma micropipeta de 20 μl ;

— após cada adição de EDTA ao tubo de ensaio, realizar a leitura da absorbância da solução.

Todas as pipetas utilizadas neste ensaio foram calibradas e os respectivos volumes obtidos foram:

pipeta de 2,0 ml : $(1,967 \pm 0,007)$ ml temp(H_2O) = $24,2^\circ C$.

pipeta de 100 μ l : $(0,0997 \pm 0,0007)$ ml temp(H_2O) = $24,2^\circ C$.

pipeta de 20 μ l : $(0,0198 \pm 0,0001)$ ml temp(H_2O) = $24,2^\circ C$.

Foram realizadas três titulações espectrofotométricas da solução de nitrato de chumbo (II) 0,01 M com EDTA 0,01 M conforme o procedimento acima descrito.

O volume de equivalência obtido a partir deste experimento foi: $(2,01 \pm 0,01)$ ml.

A concentração de EDTA empregada nestes experimentos foi: $(0,9997 \pm 0,0002) \cdot 10^{-2}$ M.

A partir destes dados, foram calculadas as concentrações nominais das soluções de nitrato de chumbo preparadas conforme mencionado anteriormente, as quais foram utilizadas nos ensaios de adsorção de ions Pb (II) em ACF/ MnO_2 . Os valores assim obtidos estão indicados na tabela 13.

A título de exemplo, a figura 28 ilustra uma das curvas de titulação obtidas com a indicação do ponto de equivalência.

desta parte experimental) aos valores de média e desvio padrão referentes aos 3 pontos que formam o patamar das isotermas obtidas em cada caso.

A média e o desvio padrão para a região do patamar da isoterma de adsorção de íons Cu (II) é $(1,7 \pm 0,2)$ e de íons Pb (II) é $(2,1 \pm 0,2)$.

Uma vez que o $t(\text{calculado}) = 2,450 < t(\text{tabelado}) = 2,776$ ao se comparar os dois patamares acima mencionados, pode-se dizer com 95 % de confiança que não há diferença significativa entre os valores de capacidade de adsorção obtidos para estes dois íons metálicos.

3.4 Determinação da área superficial do óxido de manganês (IV) suportado em acetato de celulose fibroso, via método ZIA (Zinc Ion Adsorption):

A fim de se determinar a área superficial do óxido de manganês (IV) suportado em acetato de celulose fibroso segundo o método ZIA, descrito por Kozawa [65], foi construída inicialmente uma isoterma de adsorção de zinco (II) neste composto polímero/óxido.

A sequência de operações utilizada no preparo das soluções empregadas na adsorção de zinco (II) sobre o óxido de manganês suportado foi:

-- preparar uma solução estoque de Zn^{2+} 0,11 M e NH_4Cl 2 M, pesando-se 4,5 g de óxido de zinco e 53,5 g de NH_4Cl ;

-- dissolver o NH_4Cl em 500 ml de água bidestilada aquecida a $45^\circ - 50^\circ \text{C}$ e em seguida adicionar a massa de óxido de zinco sob constante agitação a solução de cloreto de amônia;

-- manter a dispersão acima obtida sob agitação a $60^\circ - 65^\circ \text{C}$ por 30 minutos para a dissolução do ZnO ;

-- decorridos os 30 minutos, deixar a solução esfriar e transferi-la para um frasco de vidro com tampa;

-- manter a solução em repouso durante uma noite. Remover o precipitado formado após este período por filtração. O filtrado deve ser armazenado em um frasco de vidro com tampa, previamente limpo ;

-- medir o pH da solução filtrada. (O pH da solução de $\text{Zn}^{2+}/\text{NH}_4\text{Cl}$ assim obtida é aproximadamente 7,0).

De maneira semelhante a acima descrita, preparar outras três soluções de concentrações de zinco (II) iguais a $7,0 \cdot 10^{-2}$; $5,0 \cdot 10^{-2}$ e $3,0 \cdot 10^{-2}$ M em meio de NH_4Cl 2M, porém no lugar da massa de 4,5 g usar massas respectivamente iguais a: 2,85; 2,03 e 1,22 g de ZnO .

Preparar ainda uma solução estoque de NH_4Cl 4M, pesando-se 53,5 g deste sal, dissolvendo-a e diluindo-a a 250 ml.

A partir da solução de Zn^{2+} 0,11 M NH_4Cl 2 M, preparar o seguinte conjunto de soluções:

-- $1,0 \cdot 10^{-2}$ M Zn^{2+} 2M NH_4Cl (diluição de 25 ml da solução estoque $\text{Zn}^{2+}/\text{NH}_4\text{Cl}$ + 24,1 g de NH_4Cl a 250 ml em volume);

-- $7,0 \cdot 10^{-3}$ M Zn^{2+} 0,5 M NH_4Cl (diluição de 7 ml $\text{Zn}^{2+}/\text{NH}_4\text{Cl}$ estoque + 9 ml NH_4Cl 4 M a 100 ml em volume).

-- $5,0 \cdot 10^{-3}$ M Zn^{2+} 0,5 M NH_4Cl (diluição 5 ml $\text{Zn}^{2+}/\text{NH}_4\text{Cl}$ estoque + 10 ml NH_4Cl 4 M a 100 ml em volume).

-- $3,0 \cdot 10^{-3}$ M Zn^{2+} 0,5 M NH_4Cl (diluição 3 ml de $\text{Zn}^{2+}/\text{NH}_4\text{Cl}$ + 11 ml NH_4Cl 4M a 100 ml em volume).

A partir da solução $1,0 \cdot 10^{-2}$ M acima obtida preparar as seguintes soluções:

-- $1,0 \cdot 10^{-3}$ M Zn^{2+} 0,5 M NH_4Cl (diluição de 25 ml da sol. $1,0 \cdot 10^{-2}$ M Zn^{2+} + 18,75 ml de NH_4Cl 4 M a 250 ml em volume).

-- $7,0 \cdot 10^{-4}$ M Zn^{2+} 0,5 M NH_4Cl (diluição 7 ml Zn^{2+} $1,0 \cdot 10^{-2}$ M + 9 ml NH_4Cl 4M a 100 ml em volume).

-- $5,0 \cdot 10^{-4}$ M Zn^{2+} 0,5 M NH_4Cl (diluição de 5 ml Zn^{2+} $1,0 \cdot 10^{-2}$ M + 10 ml NH_4Cl 4 M a 100 ml em volume).

-- $3,0 \cdot 10^{-4}$ M Zn^{2+} 0,5 M NH_4Cl (diluição 3,0 ml Zn^{2+} $1,0 \cdot 10^{-2}$ M + 11 ml NH_4Cl 4 M a 100 ml em volume).

O ensaio de adsorção de zinco (II) sobre o óxido de manganês (IV) suportado em acetato de celulose fibroso foi realizado via método de adsorção estático, conforme descrito anteriormente a adsorção de ions Cu (II) e Pb (II). O tempo de adsorção foi de 26 horas e a temperatura foi 25°C .

3.4.1 Determinação da concentração de zinco (II) (inicial) por titulação espectrofotométrica:

A concentração de cada uma das soluções acima descritas foi determinada por titulação espectrofotométrica com EDTA usando ériocromo T como indicador.

O EDTA utilizado nestas titulações foi previamente purificado conforme procedimento recomendado pela literatura [93].

Preparou-se inicialmente uma solução de EDTA 0,11 M e a partir desta solução obteve-se duas outras soluções de concentrações iguais a: 0,011M e 0,0011 M.

Efetuamos as titulações das soluções de Zn^{2+}/NH_4Cl na faixa de concentração de $1,0 \cdot 10^{-1}$ a $3,0 \cdot 10^{-2}$ M com a solução de EDTA 0,11 M ; a titulação das soluções de zinco na faixa de concentração de: $1,0 \cdot 10^{-2}$ a $3,0 \cdot 10^{-3}$ M com EDTA 0,011 M e a titulação das soluções de zinco na faixa de concentração de: $1,0 \cdot 10^{-3}$ a $3,0 \cdot 10^{-4}$ M com EDTA 0,0011 M.

Todas as titulações foram realizadas espectro_fotometricamente utilizando-se o espectrofotômetro microns B-382, sem adaptação para titulação. Por este motivo realizou-se a titulação de zinco (II) com EDTA, conforme descrita anteriormente a titulação de íons Pb (II).

Os reagentes em ordem de adição que foram adicionados ao tubo de ensaio para o início da titulação estão indicados a seguir:

-- 2,0 ml da solução de zinco a ser analisada,

-- 3,5 ml do tampão NH_4Cl/NH_4OH pH= 10.

-- Uma ponta de espátula da dispersão sólida do indicador ériocromo T. A solução assim obtida, assume uma coloração violeta a qual vira para azul após o ponto final da titulação com EDTA. O comprimento de onda utilizado para a leitura da absorbância das

soluções foi de 660 nm. Os resultados obtidos, a partir das titulações das soluções de zinco realizadas conforme acima mencionado, estão indicados na tabela 15.

3.4.2. Determinação da concentração residual de ions zinco por espectrofotometria de absorção atômica:

A concentração de ions zinco presentes em solução após o ensaio de adsorção frente ao ACF/MnO₂ foi determinada através da técnica de espectrofotometria de absorção atômica em lugar da técnica de titulação espectrofotométrica com EDTA anteriormente utilizada basicamente devido ao seguinte fato:

-- a técnica de titulação espectrofotométrica de ions zinco com EDTA em presença de ériocromo T utilizada neste trabalho, sofre interferência de ions manganês quando estes ions estão presentes em solução. Foi observado experimentalmente uma alteração da cor do indicador ériocromo T durante a titulação das soluções de zinco obtidas após o ensaio de adsorção, a qual não fora observada durante as titulações das soluções de zinco utilizadas ao início deste ensaio.

A partir de informações obtidas da literatura [95] concluiu-se que ions manganês presentes em solução em altos estados de oxidação (por exemplo Mn (III) e Mn (IV)) eram os responsáveis pelo comportamento do indicador acima mencionado uma vez que ions manganês nestes estados de oxidação formam um

Tabela 15: "Adsorção de zinco sobre ACF/MnO₂".
(Temperatura de 25°C; tempo de adsorção: 26 h)

Massa de												
IACT + MnO ₂ / mg	501,54	504,26	494,68	498,24	500,27	504,43	501,39	480,02	488,53	498,25	491,56	494,64
Desv. Padrão/ mg	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01
Conc. de Zn II												
inicial/ mM	100,4	70,1	48,0	28,88	16,03	7,71	5,52	3,302	1,103	,767	,549	,329
Desv. Padrão/ mM	,2	,2	,2	,08	,04	,02	,01	,008	,002	,002	,001	,001
Diluição	1:50	1:50	1:50	1:50	1:50	1:50	1:50	1:50	1:50	2:25	2:25	2:25
Absorbância	,374	,262	,175	,106	,115	,503	,391	,277	,109	,264	,200	,120
	,372	,260	,177	,107	,116	,513	,406	,283	,112	,268	,203	,132
											,205	,126
Ceq= Concentração												
de Zn II final	92,0	61,9	40,0	22,0	10,0	2,50	1,96	1,33	,458	,318	,235	,135
Média/ mM												
Desvio padrão/ mM	,3	,3	,3	,2	,1	,04	,05	,02	,01	,004	,004	,008
Conc. de Zn II												
adsorvido/ mM	8,4	8,2	8,0	6,9	6,0	5,21	3,56	1,97	,65	,45	,31	,19
Desvio padrão/ mM	,4	,4	,4	,2	,1	,04	,05	,005	,003	,001	,005	,003
Massa de MnO ₂ / mg	10,0	10,1	9,9	10,0	10,0	10,1	10,0	9,6	9,8	10,0	9,8	9,9
Desvio padrão/ mg	,3	,3	,2	,2	,3	,3	,3	,2	,2	,2	,2	,2
n° de moles de Zn II												
adsorvido/ μ moles	125	122	119	103	90	77,8	53,2	29,4	9,63	6,70	4,69	2,90
Desv. padrão/ μ moles	5	5	5	3	2	,7	,8	,1	,04	,01	,07	,04
n ₂ ^s = n° de moles de												
Zn II pela massa de												
MnO ₂ / (μ moles/g)	12,5	12,1	12,1	10,3	9,0	7,7	5,3	3,07	,99	,67	,48	,29
Desv. P./ (μ moles/g)	,6	,6	,6	,4	,3	,2	,2	,08	,03	,02	,01	,01
(Ceq/n ₂ ^s)/ (g/l)	7,4	5,1	3,3	2,14	1,11	,32	,37	,43	,46	,47	,49	,46
Desv. Padrão/ (g/l)	,4	,3	,2	,09	,04	,01	,01	,01	,02	,01	,02	,03

complexo muito estável com ériocromo T, o qual bloqueia o indicador e além disto o complexo formado parece decompor rapidamente por oxidação catalítica.

A presença de ions manganês com altos estados de oxidação na solução foi atribuída em princípio à dissolução de Mn (III) do óxido ou a um processo de oxidação de ions Mn (II) presentes em solução provenientes de uma dissolução do óxido suportado em acetato, uma vez que se conhece que Mn (II) é oxidado por oxigênio do ar para maiores estados de oxidação.

Sendo assim, tornou-se necessária a utilização de um outro método que permitisse a determinação dos teores de manganês e zinco presentes em solução após o ensaio de adsorção e no caso foi escolhida a técnica de espectrofotometria de absorção atômica.

A sequência de operações adotada para a determinação da concentração residual de zinco (II) nas soluções obtidas após o ensaio de adsorção em ACF/MnO₂ está abaixo indicada:

I) Construção de curva padrão para zinco (II):

__ Preparar seis soluções de concentrações aproximadamente iguais a: 0,3; 1,0; 2,0; 3,0; 5,0 e 7,0 ppm por diluição apropriada das soluções de zinco anteriormente preparadas cujas concentrações foram previamente determinadas por titulação espectrofotométrica.

As diluições realizadas foram as que se seguem:

- __ solução 7,0 ppm de zinco: diluição de 10 ml da solução de Zn²⁺ 1,0.10⁻³ M e NH₄Cl 0,5 M mais 11,25 ml de NH₄Cl 4M a 100 ml.
- __ 5 ppm de zinco: diluição de 5 ml da solução 7,0.10⁻⁴ M Zn²⁺ e 0,5 M de NH₄Cl a 50 ml.

-- 3 ppm de zinco: diluição de 5 ml da solução de Zn^{2+} $5,0 \cdot 10^{-4}$ M e 0,5 M NH_4Cl a 50 ml.

-- 2 ppm de zinco: diluição de 10 ml da solução de Zn^{2+} $3,0 \cdot 10^{-4}$ M e 0,5 M de NH_4Cl a 100 ml.

-- 1 ppm de zinco: diluição de 10 ml da solução de Zn^{2+} $1,5 \cdot 10^{-4}$ M a 100 ml. Obs: A solução $1,5 \cdot 10^{-4}$ M utilizada foi previamente obtida de uma diluição de 25 ml da solução de Zn^{2+} $3,0 \cdot 10^{-4}$ M e NH_4Cl 0,5 M a 50 ml.

-- 0,3 ppm de zinco: diluição de 5 ml da solução 3 ppm acima indicada a 50 ml.

A concentração de cada uma das soluções acima foi calculada com base nas respectivas diluições sofridas pelas soluções de concentração nominal previamente conhecidas. A concentração calculada para cada uma destas soluções está indicada na tabela 16.

-- Ler a absorbância de cada uma das seis soluções acima descritas em um espectrofotômetro de absorção atômica. O aparelho utilizado neste experimento foi o espectrofotômetro Zeiss FMD 3 PMQ 3. Os seguintes ajustes foram realizados para a leitura da absorbância das soluções de zinco neste aparelho:

comprimento de onda: 427,7 nm. altura da chama: 8.

filtro barreira: I. gás suporte: ar.

fenda: 0,1 mm. gás combustível: acetileno.

queimador: universal. corrente da lâmpada: 10 mA.

Os valores de absorbância obtidos deste experimento

também estão indicados na tabela 16. A partir dos dados indicados na tabela 16 foi construída a curva padrão indicada na figura 33.

Obs.1: A absorbância de cada solução foi lida pelo menos duas vezes no espectrofotômetro de absorção atômica. A aspiração das soluções para a chama foi realizada sempre no sentido da solução de menor concentração para a de maior concentração e entre cada solução água bidestilada foi aspirada no queimador.

Obs.2 : Pelo fato de trabalharmos com concentrações muito baixas, para evitar problemas decorrentes de adsorção de íons nas paredes do vidro, todas as soluções foram diluídas no mesmo dia em que foi realizada a leitura da absorbância.

Tabela 16: "Absorbância versus Concentração Nominal de Zn II".
(Dados para construção da curva padrão).

Conc. nominal de Zn II/ μ M	5,39	16,14	32,44	54,4	76,0	108,8
Desvio Padrão/ μ M	.01	.04	.08	.1	.2	.2
Absorbância	.007 .072	.188 .186	.321 .323	.592 .560 .567	.751 .757	.986 .982
Média	.071	.187	.322	.573	.754	.984
Desvio padrão	.001	.001	.001	.020	.004	.003

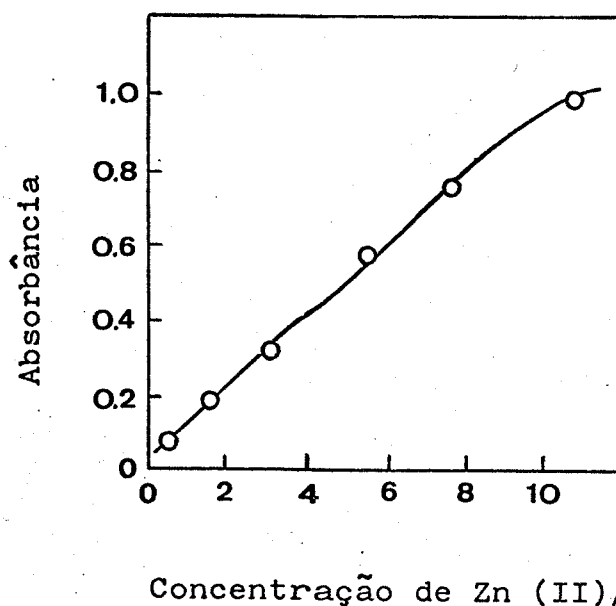


Figura 33. Curva de calibração para determinação de íons zinco.

A concentração residual de zinco (II) presente nas soluções obtidas após o ensaio de adsorção foi determinada através da leitura da absorbância destas soluções (que previamente sofreram uma diluição apropriada de modo a fornecerem valores de absorbância compreendidos na região linear da curva padrão), e utilizando a curva padrão.

Abaixo indica-se as diluições realizadas com as soluções de zinco (II) obtidas após o ensaio de adsorção frente ao ACF/MnO₂.

Para as aliquotas obtidas após o ensaio de adsorção cujas concentrações iniciais eram respectivamente: $3,0 \cdot 10^{-4}$ M, $5,0 \cdot 10^{-4}$ M e $7,0 \cdot 10^{-4}$ M realizou-se uma diluição de 2:25 ml.

Para as aliquotas cujas concentrações iniciais eram respectivamente: $1,0 \cdot 10^{-3}$ M; $3,0 \cdot 10^{-3}$ M; $5,0 \cdot 10^{-3}$ M e $7,0 \cdot 10^{-3}$ M realizou-se uma diluição de 1:50 ml. Para as aliquotas de concentrações respectivamente iguais a: $7,0 \cdot 10^{-2}$ M;

$5,0 \cdot 10^{-2}$ M e $3,0 \cdot 10^{-2}$ M foi realizada inicialmente uma diluição de 1:50 ml e em seguida foram tomados 1 ml desta solução diluída os quais foram diluídos novamente a 50 ml.

Os valores de absorbância obtidos para cada uma destas soluções estão indicados na tabela 15. Por interpolação dos valores de absorbância obtidos na curva padrão e considerando a diluição sofrida para cada solução, determinou-se as concentrações das soluções de zinco obtidas após o ensaio de adsorção, as quais também estão indicadas na tabela 15.

Obs. 1: Os valores de concentração obtidos por interpolação dos dados de absorbância na curva padrão foram obtidos por regressão linear de modo que apenas os cinco primeiros pontos indicados na tabela 16 foram empregados nesta regressão.

Uma vez determinadas as concentrações de zinco (II) utilizadas antes e após o ensaio de adsorção frente a ACF/MnO₂, foi calculada a quantidade de Zn (II) adsorvida por grama de MnO₂ para cada concentração de zinco empregada. Os resultados obtidos estão indicados na tabela 15 e nas figuras 34(a), 34 (b), 35(a) e 35 (b).

Uma vez que a isoterma obtida na adsorção de zinco sobre ACF/MnO₂ se assemelha a uma isoterma de Langmuir e sendo atingida uma região de patamar para concentrações de equilíbrio superiores a 40 mM, foi calculada a capacidade máxima de adsorção de zinco (II) em ACF/MnO₂ por intermédio da curva linearizada de Langmuir. O valor obtido foi de: 13.0 mmoles/g MnO₂ (temperatura de adsorção= 25° C e tempo de adsorção de 26 horas).

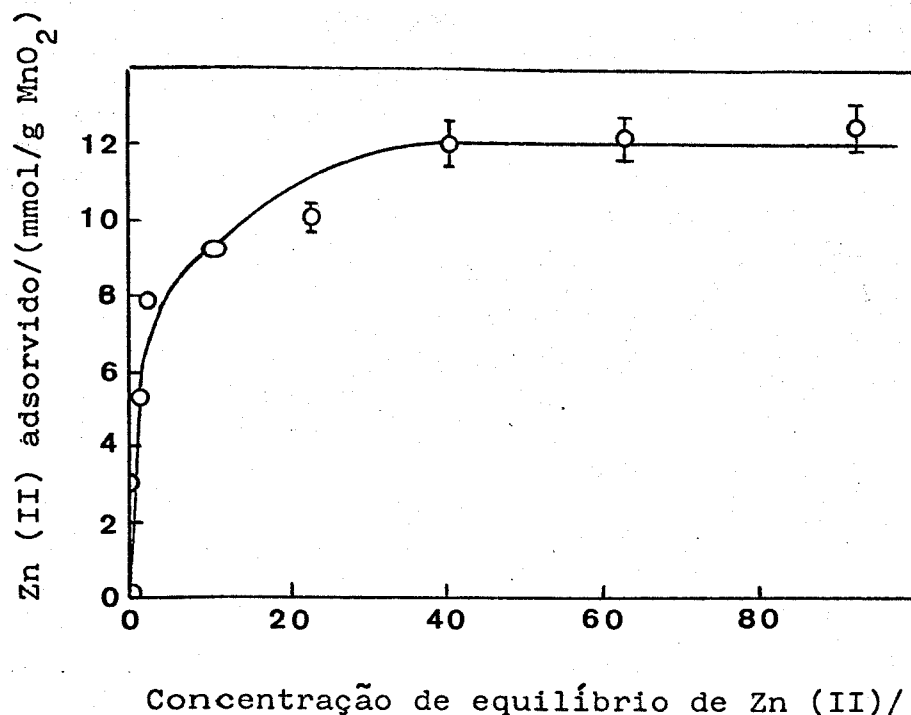


Figura 34 (a). Isotherma de adsorção de diclorozinco (II) sobre ACF/MnO₂, a temperatura de 25°C, tempo de adsorção de 26 horas e pH = 7,0.

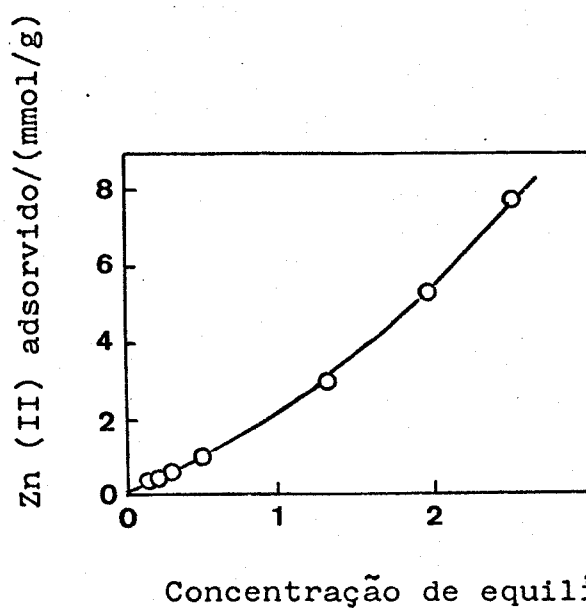


Figura 34 (b). Isotherma de adsorção de diclorozinco (II) sobre ACF/MnO₂ na região de $C_{eq} < 3$ mM.

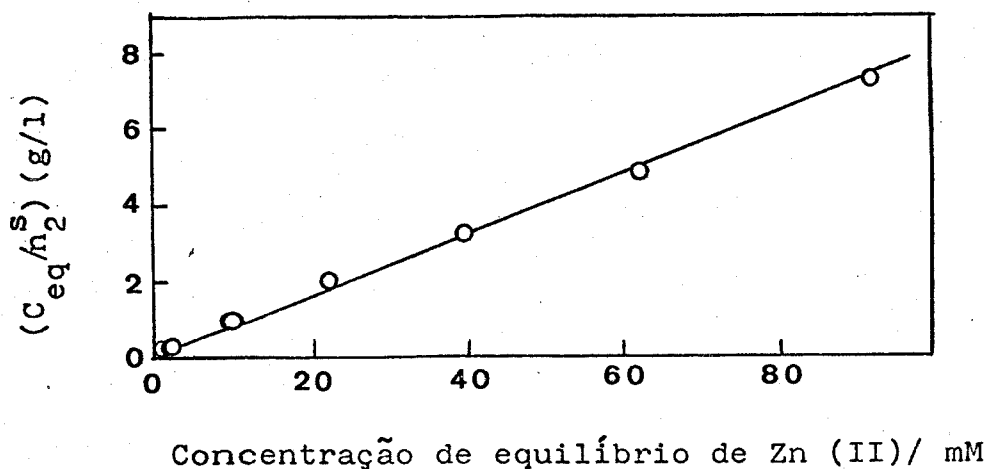


Figura 35 (a). Isoterma de Langmuir linearizada. Adsorção de diclorozinco (II) sobre ACF/MnO₂. Temperatura de 25°C, tempo de adsorção de 26 horas e pH = 7,0.

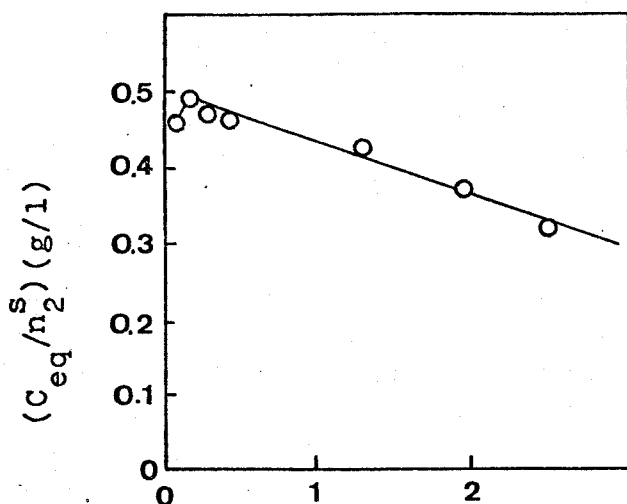


Figura 35 (b). Isoterma de Langmuir linearizada. Adsorção de diclorozinco (II) sobre ACF/MnO₂. Região de $C_{eq} < 3$ mM.

A partir do valor de capacidade máxima de adsorção acima indicado, foi calculada a área superficial do óxido de manganês suportado em acetato de celulose fibroso, utilizando-se para isto a relação entre área superficial (medida por BET) e quantidade de zinco (II) adsorvida por grama de MnO_2 estabelecida por Kozawa [45]. Esta relação é dada por: valor de adsorção específica de zinco (II) por metro quadrado = $0,7 \cdot 10^{-5}$ moles/ m^2 . O valor de área assim obtido foi de: $1857 \text{ m}^2/\text{g}$. Deve-se observar que foi admitido no cálculo desta área que a curva indicada na figura 14 mantém sua linearidade para óxidos de manganês que possuam valores de capacidade de adsorção superiores àqueles utilizados por Kozawa.

3.4.3. Influência do acetato de celulose fibroso na adsorção de zinco (II) sobre o ACF/ MnO_2 .

A contribuição do substrato polimérico (acetato de celulose fibroso) na adsorção de zinco (II) em ACF/ MnO_2 foi avaliada conforme o seguinte procedimento:

-- tomar dois tubos de ensaio contendo respectivamente 0,5 g de acetato de celulose fibroso não tratado e 0,5 g de acetato de celulose fibroso previamente impregnado com óxido de manganês (IV), do qual o óxido de manganês foi removido com metabissulfito de sódio (sendo que o acetato de celulose fibroso

assim obtido foi enxaguado com bastante água bidestilada e seco em estufa por 2 horas a 60°C antes de ser submetido ao ensaio de adsorção);

-- adicionar a cada um dos tubos de ensaio acima citados 15 ml de uma solução de concentração $7,0 \cdot 10^{-3}$ M de $\text{Zn}^{2+} / 2\text{M NH}_4\text{Cl}$;

-- realizar o ensaio de adsorção de zinco (II) nestes substratos conforme procedimento descrito no item 3.4 desta parte experimental;

-- após o ensaio de adsorção, realizado a temperatura de 25°C e tempo de adsorção de 26 horas, retirar alíquotas das soluções de zinco obtidas e titulá-las com EDTA (0,11 M) utilizando ériocromo T como indicador, conforme procedimento descrito no item 3.4.1 desta parte experimental;

-- titular desta mesma maneira a solução de concentração $7,0 \cdot 10^{-3}$ M $\text{Zn}^{2+} / 2\text{M NH}_4\text{Cl}$ utilizada antes do ensaio de adsorção.

Os volumes de equivalência obtidos em cada caso foram os que se seguem:

-- solução antes da adsorção: $(1,41 \pm 0,01)$ ml.

-- solução após o ensaio de adsorção em contacto com o acetato de celulose fibroso não tratado: $(1,40 \pm 0,01)$ ml.

-- solução após o ensaio de adsorção em contacto com o acetato de celulose sem MnO_2 (porém previamente impregnado com este óxido): $(1,395 \pm 0,009)$ ml.

Sendo a concentração da solução de EDTA utilizada neste experimento igual a $(0,1101 \pm 0,0003)$ M, foi calculada a concentração de cada uma das soluções de zinco acima indicadas. Os valores de concentração obtidos foram:

- _ solução antes da adsorção: $(0,0788 \pm 0,0006)$ M.
- _ solução após adsorção em contacto com ACF não tratado: $(0,0783 \pm 0,0006)$ M.
- _ solução após adsorção em contacto com ACF sem MnO_2 (porém previamente impregnado com este óxido): $(0,0780 \pm 0,0006)$.

Uma vez que os valores de concentração obtidos após o ensaio de adsorção não são significativamente diferentes do valor de concentração utilizado no início deste ensaio tanto para o ACF não tratado quanto para o acetato sem MnO_2 (que sofreu uma prévia impregnação com este óxido) conclui-se que o substrato polimérico na ausência de óxido de manganês não está contribuindo na adsorção de zinco (II) presente em solução.

3.4.4. Determinação da quantidade de ions manganês liberados para a solução durante o ensaio de adsorção de zinco II.

Nesta determinação foi utilizada a técnica de espectrofotometria de absorção atômica. Sequência de operações empregadas:

I) construção da curva padrão:

- _ preparar uma solução estoque de sulfato de manganês monoidratado 0,05 M;
- _ determinar a concentração desta solução por titulação espectrofotométrica com EDTA utilizando ériocromo T [93];
- _ preparar em seguida seis soluções de sulfato de manganês

monoidratado de concentrações aproximadamente iguais a: 0,3; 0,5; 1,0; 3,0; 5,0 e 8,0 ppm por diluição apropriada da solução estoque preparada conforme acima indicado.

A preparação das soluções 8,0; 5,0 e 3,0 ppm envolveu uma diluição inicial de 10 ml da solução estoque para 100 ml, que deu origem a uma solução 0,005 M. Em seguida foram tomados os seguintes volumes da solução de sulfato de manganês monoidratado 0,005 M: 1,0; 1,0 e 3,0 ml os quais foram diluídos respectivamente a 100; 50 e 100 ml dando origem as soluções 3,0; 5,0 e 8,0 ppm.

As soluções 0,3; 0,5 e 1,0 ppm foram obtidas por diluição de 1,0 ml da solução estoque a 100 ml dando origem a uma solução $5,0 \cdot 10^{-4}$ M de sulfato de manganês monoidratado e em seguida foram tomados respectivamente os seguintes volumes desta solução: 1,0; 1,0 e 3,0 ml os quais foram diluídos em ordem a : 100; 50 e 100 ml.

A concentração de cada uma das soluções acima indicadas foi calculada com base nas respectivas diluições sofridas em cada caso, pela solução estoque de concentração previamente determinada. Os valores de concentração obtidos estão indicados na tabela 17.

Tabela 17: "Absorbância versus Concentração Nominal de Mn II".
(Dados para construção da curva padrão).

Conc. nominal de Mn II/ μ M	4,75	9,50	14,17	47,2	94,3	140,6
Desvio Padrão/ μ M	,02	,05	,06	,2	,4	,6
Absorbância	,014 ,010	,031 ,030	,047 ,044	,175 ,173	,353 ,354	,512 ,508
Média	,012	,031	,046	,174	,354	,510
Desvio padrão	,003	,0007	,002	,001	,001	,003

ler os valores de absorbância de cada uma das soluções acima em um espectrofotômetro de absorção atômica. Os seguintes ajustes foram realizados para a leitura da absorbância das soluções de manganês preparadas:

comprimento de onda: 559 nm. gás suporte: ar
filtro barreira: II. gás combustível: acetileno.
fenda: 0,08 mm. corrente da lâmpada: 15 mA.
queimador: universal. altura da chama: 8.

Os valores de absorbância obtidos também estão indicados na tabela 17, a partir da qual construiu-se a curva padrão indicada na figura 36.

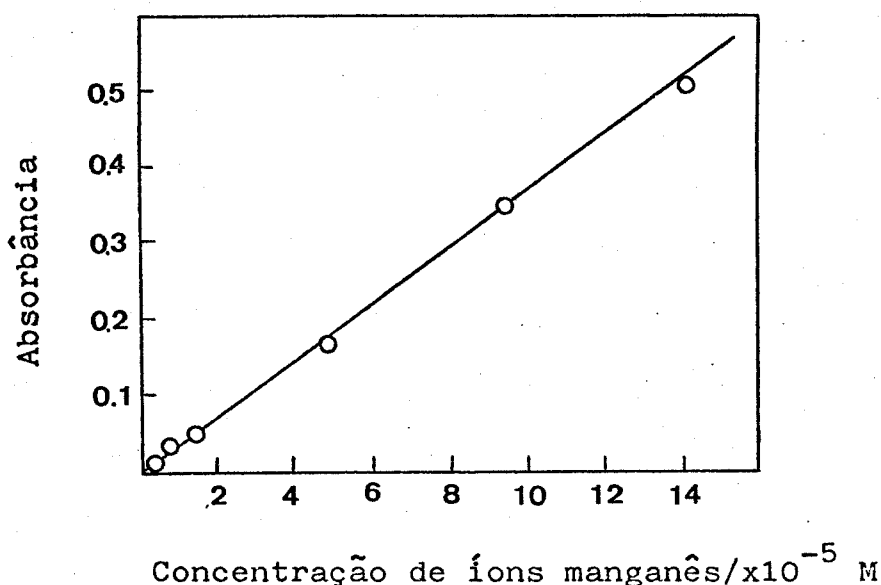


Figura 36. Curva de calibração para determinação de íons manganês. [Absorção atômica].

A concentração de íons manganês liberados para a solução foi determinada através da leitura da absorbância das soluções obtidas após a adsorção no aparelho de absorção atômica previamente ajustado para detectar íons manganês.

Nesta determinação foram utilizadas as mesmas soluções após a adsorção de zinco em ACF/MnO₂. Obs: Para as soluções de concentração inicial de zinco igual a: $7,0 \cdot 10^{-3}$ M; $5,0 \cdot 10^{-3}$ M e $3,0 \cdot 10^{-3}$ M realizou-se apenas uma diluição de 1:50 ml em volume a fim de se determinar a concentração de íons manganês nestas soluções.

Os valores de absorbância obtidos estão indicados na tabela 18. Por interpolação destes valores na curva padrão e considerando a diluição realizada

para cada solução, foi determinada a concentração de íons manganês liberados para as soluções de zinco. Os valores de concentração assim obtidos também estão indicados na tabela 18.

Para se avaliar como a concentração de íons manganês varia em função da concentração de zinco (II), foram construídas as figuras 37(a) e 37(b).

Tabela 18: "Teor de íons manganês liberados para a solução após o ensaio de adsorção de íons zinco sobre ACF/MnO₂.

Conc. de Zn II	.135	.235	.318	.46	1.33	1.96	2.50	22.0	40.0	61.9
final /mM										
desvio padrão /mM	.008	.004	.004	.01	.02	.05	.04	.2	.3	.3
diluição	2:25	2:25	2:25	2:25	2:25	2:25	2:25	2:25	2:25	2:25
Absorbância	.434 .453 .445	.436 .441	.436 .458	.115 .116	.100 .098	.087 .089	.067 .069	.052 .054	.037 .036	.025 .026
Conc. de Mn II	118	119	119	32.1	28.1	24.6	19.1	15.1	11.0	7.79
liberado /μM	123	120	125	32.4	27.5	25.1	19.7	15.6	10.8	8.06
(diluído)	121									
média	121	120	122	32.3	27.8	24.9	19.4	15.4	10.9	7.9
desvio padrão /μM	3	1	4	.2	.4	.4	.4	.4	.1	.2
Conc. de Mn II	1.54	1.53	1.55	1.62	1.40	1.25	.98	.77	.548	.40
liberado /mM										
desvio padrão /mM	.04	.01	.05	.01	.02	.02	.02	.02	.005	.01

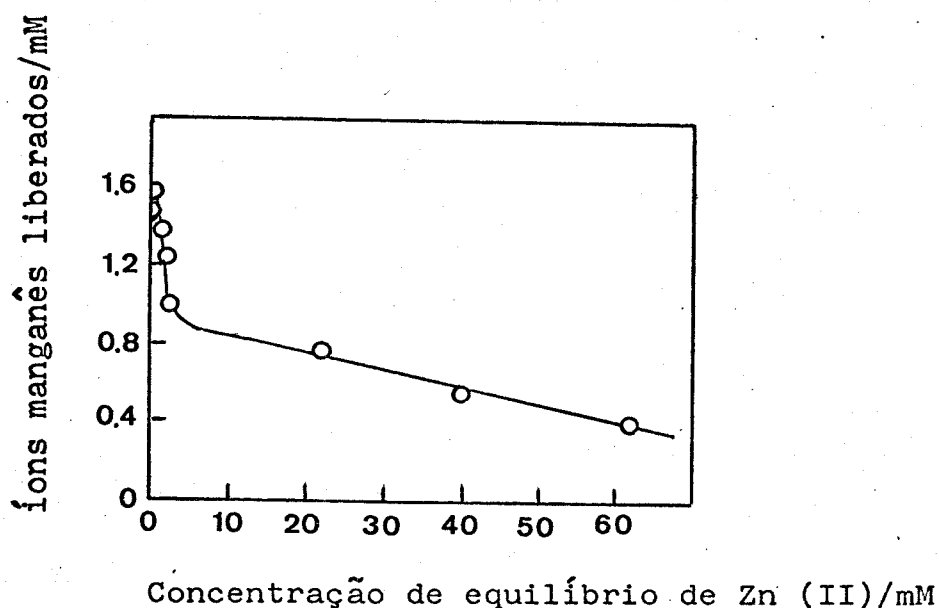


Figura 37(a). Teor de íons manganês liberados para a solução após a adsorção de dicloro-zinco sobre o ACF/MnO₂ em função da concentração de Zn(II). Tempo de adsorção de 26 horas, temperatura 25°C e pH ≈ 7,0.

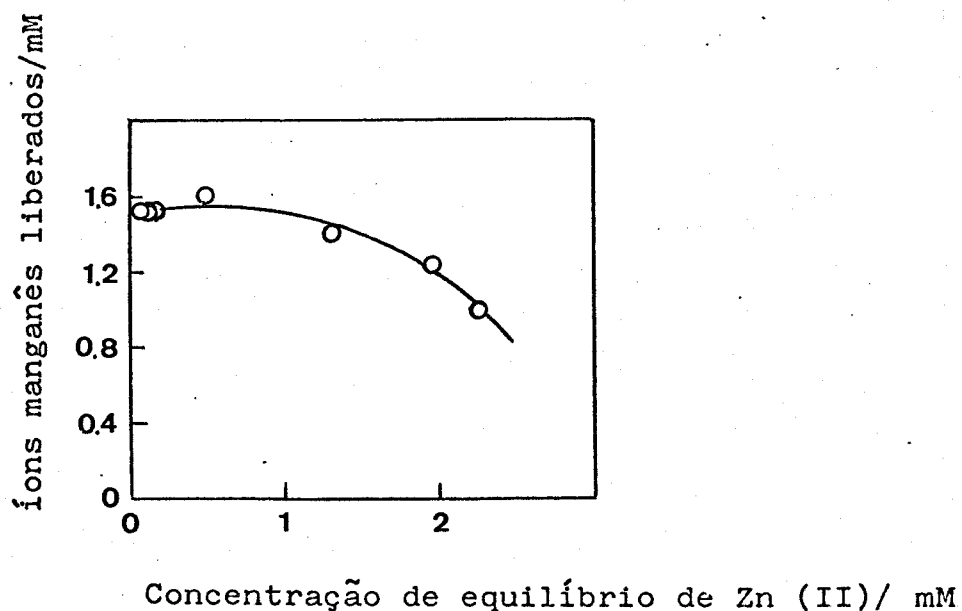


Figura 37(b). Concentração de íons manganês liberados para a solução em função da concentração de equilíbrio de Zn (II). Região de $C_{eq} < 3\text{mM}$.

3.5. Avaliação da capacidade adsorvente do ACF/MnO₂, via método de adsorção dinâmico.

Desde que foi observado que o ACF/MnO₂ apresenta a capacidade de adsorver ions metálicos (Cu (II) e Pb (II)) a partir de solução aquosa e uma vez que este compósito polímero-óxido apresenta características que o tornam um material interessante para ser utilizado como um filtro na descontaminação de metais pesados de água, tornou-se importante a realização de ensaios com objetivo de estudar o comportamento de adsorção do óxido suportado sob um regime de fluxo constante de solução "contaminada" (ou seja aquela que contém ions a serem adsorvidos).

Dentre os diversos métodos descritos na literatura [18] (método de imersão, método de circulação, método cromatográfico, método da lama, método nulo, entre outros), empregados em estudos de adsorção na interface sólido-solução, foi escolhido o método cromatográfico para se estudar o comportamento de adsorção de ions metálicos sobre o ACF/MnO₂ em um regime de adsorção dinâmico.

A técnica de análise frontal empregada para avaliar a capacidade de adsorção do compósito polímero-óxido preparado frente a ions Cu (II) consiste basicamente em:

- 1) empacotar uma coluna de vidro com o adsorvente sólido (no caso o ACF/MnO₂).

- 2) promover a passagem de uma solução de concentração conhecida ao longo da coluna;
- 3) medir o fluxo de líquido que passa pela coluna (ou seja o volume de líquido que passa em função do tempo);
- 4) monitorar a concentração da solução que sai da coluna em função do tempo de eluição e medir a concentração da solução de entrada. O experimento termina quando a concentração da solução de entrada e a da solução de saída são iguais. O número de moles de íons adsorvidos nesta concentração é dado pela equação (42) indicada no item 7.3 da introdução deste trabalho.

3.5.1 Adsorção de íons Cu (II), via método cromatográfico (cromatografia de análise frontal):

O procedimento adotado na determinação da capacidade de adsorção de íons Cu (II) em ACF/MnO₂ via cromatografia de análise frontal está descrito a seguir:

a) empacotamento da coluna e determinação do volume morto:

-- tomar uma coluna de vidro, de comprimento e diâmetro definidos;

-- adaptar as extremidades da coluna de vidro duas rolhas de borracha previamente furadas no centro. Pelo interior do furo de cada uma das rolhas inserir um pedaço de tubo de polietileno;

__ fechar as extremidades abertas dos tubos de polietileno por intermédio de tubos de silicone contendo uma das extremidades vedadas com cola de silicone;

__ pesar o conjunto acima (ou seja coluna de vidro + rolhas de borracha + tubos de polietileno e de silicone), (= massa da coluna);

__ pesar uma massa de 3 a 4 g de ACF/MnO_2 , recentemente preparado , exaustivamente lavado (conforme mencionado anteriormente no item 3.1 desta parte experimental) e seco em estufa por 8 horas a temperatura de 60°C (= massa de ACF/MnO_2);

__ molhar o acetato de celulose fibroso impregnado acima pesado com água bidestilada (obs: medir e anotar a temperatura da água previamente com um termômetro) e em seguida inserir o adsorvente molhado, mais a quantidade necessária de água, no interior da coluna de modo a evitar deixar espaços vazios e bolhas de ar ao longo da coluna empacotada;

__ quando a coluna estiver empacotada, readaptar a rolha de borracha e vedá-la com o tubo de silicone;

__ pesar agora a coluna empacotada contendo o adsorvente molhado (= massa de coluna + H_2O + ACF/MnO_2).

Obs: Em cada uma das pesagens acima citadas foi utilizada a balança semi-analítica Marte AM 5500.

A partir das massas anteriormente pesadas e conhecendo-se a temperatura da água bidestilada utilizada no empacotamento da coluna de vidro com o óxido de manganês (IV) suportado, o volume morto da coluna foi calculado conforme:

$\text{massa}(\text{coluna} + \text{H}_2\text{O} + \text{ACF/MnO}_2) - \text{massa}(\text{coluna}) - \text{massa}(\text{ACF/MnO}_2) =$
 $\text{massa}(\text{H}_2\text{O}).$

De posse do valor de massa de água presente na coluna e determinando-se o valor da densidade desta água a partir do valor da temperatura da água previamente medido [96], calculou-se o volume da coluna ocupado por água. Este volume corresponde ao volume morto da coluna.

b) Ensaio de adsorção de íons Cu (II) (método dinâmico).

Nos ensaios de adsorção dinâmica de íons Cu (II) em ACF/MnO₂ foram utilizadas soluções de diferentes concentrações de sulfato de cobre pentaidratado, de concentrações aproximadamente iguais a : $1,0 \cdot 10^{-3}$ M; $5,0 \cdot 10^{-4}$ M e $1,0 \cdot 10^{-4}$ M.

As soluções acima citadas foram preparadas a partir de diluições de uma solução estoque de sulfato de cobre pentaidratado aproximadamente $1,0 \cdot 10^{-2}$ M. Esta solução estoque foi preparada da seguinte maneira:

__ pesar 1,25 g de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, dissolver e diluir a 500 ml com água bidestilada.

As soluções $1,0 \cdot 10^{-3}$ M; $5,0 \cdot 10^{-4}$ M e $1,0 \cdot 10^{-4}$ M foram preparadas fazendo as diluições que se seguem: 100:1000 ml, 50:1000 ml e 10:1000 ml. O método espectrofotométrico de determinação de íons Cu (II) com dietilditioicarbamato de sódio,

descrito no item 3.3.2 desta parte experimental, foi utilizado na determinação da concentração de cada uma das soluções acima indicadas.

A sequência de operações utilizadas no ensaio de adsorção de íons Cu (II) sobre ACF/MnO₂ via método cromatográfico é a que se segue:

-- montar o sistema de eluição e detecção de íons metálicos conforme indicado na figura 38 a seguir:

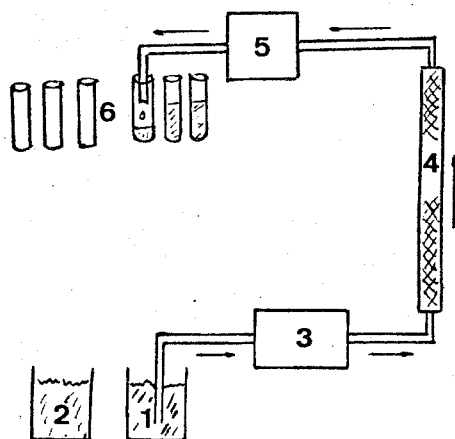


Figura 38. Sistema de eluição e detecção utilizado no ensaio de adsorção de íons Cu (II) em ACF/MnO₂ via método de adsorção dinâmico. (1) e (2) frascos reservatórios, (3) bomba peristáltica, (4) coluna cromatográfica, (5) condutivímetro, (6) tubos de ensaio para coleta das frações eluídas da coluna.

- empacotar a coluna com o material adsorvente;
- acoplar a coluna empacotada ao sistema de eluição e coleta de solução;
- colocar em um tanque reservatório 1 (no caso um bequer de 1000 ml) água bidestilada;

-- preparar a solução contendo o íon metálico de interesse e colocá-la em um tanque reservatório 2;

-- bombear água bidestilada ao longo da coluna contendo o óxido de manganês (IV) suportado como material adsorvente a partir do reservatório 1, através de uma bomba peristáltica (foi utilizada uma bomba peristáltica Micronal B-332);

-- ler a condutividade da água que sai da coluna em função do tempo. Quando esta condutividade atingir um valor constante, tomar uma alíquota de 7,0 ml desta solução. Posteriormente, determinar a quantidade de íons manganês e de íons cobre nesta alíquota;

-- medir a vazão (ou seja, o volume de líquido que passa através da coluna por unidade de tempo);

-- parar o bombeamento da água, trocar o reservatório da água pelo reservatório contendo a solução de íons Cu (II) e então bombear esta solução ao longo da coluna. Esta troca de reservatórios foi feita o mais rápido possível ($t < 0,5$ min);

-- ler a condutividade da solução de Cu (II) que sai da coluna em função do tempo. Obs.1: O condutivímetro utilizado foi o Radelkis tipo Ok 102 e a cela de condutividade empregada foi Ingold tipo: 982- k2 (constante da cela = $0,999 \text{ cm}^{-1}$).

Obs.2: O instante do início do bombeamento de íons Cu (II) ao longo da coluna define o ponto $t = 0$ segundos.

-- Coletar sucessivas alíquotas de volume aproximadamente igual a 7,0 ml da solução que sai da coluna ao longo do tempo de eluição e anotar o instante em que cada alíquota é tomada;

-- bombear a solução de íons Cu (II) pela coluna durante um intervalo de tempo igual a 3 horas. Decorridas as 3 horas trocar o reservatório da solução contendo o íon metálico novamente pelo da água bidestilada. Anotar o instante "t" em que se iniciou o bombeamento de água pela coluna;

-- continuar a ler a condutividade da solução que sai da coluna em função do tempo. Quando a condutividade da solução que sai da coluna voltar a um valor constante, próximo ao valor da condutividade da água bidestilada que deixava a coluna no início do experimento de adsorção, o ensaio é dado por terminado;

-- determinar a concentração de íons Cu (II) da solução de entrada da coluna e de cada uma das alíquotas coletadas ao longo do tempo de eluição do íon metálico pela coluna. Determinar ainda a concentração de íons manganês liberados para a solução em cada uma das alíquotas tomadas e o pH destas soluções.

As condições experimentais utilizadas em cada um dos experimentos de adsorção dinâmicos realizados estão indicadas na tabela 19.

A concentração de íons Cu (II) em cada uma das alíquotas coletadas nos ensaios de adsorção dinâmicos foi determinada utilizando a técnica espectrofotométrica, com dietilditio carbamato de sódio (experimentos 1 e 2), ou através de espectrofotometria de absorção atômica (experimentos 3, 4 e 5).

Na determinação da concentração de íons manganês liberados para a solução foi utilizado o método colorimétrico de oxidação de íons manganês a permanganato com periodato de potássio.

Tabela 19 : Condições experimentais empregadas nos ensaios de adsorção dinâmica.

Dimensões da coluna	Experimento 1		Experimento 2		Experimento 3		Experimento 4		Experimento 5	
	Comprimento	Diâmetro	Comprimento	Diâmetro	Comprimento	Diâmetro	Comprimento	Diâmetro	Comprimento	Diâmetro
/ cm	18,0	1,1	18,0	1,1	18,0	1,1	18,0	1,1	65,0	1,1
massa (col. + H ₂ O + ACF/MnO ₂)/g	44,75		44,90		49,15		49,15		147,38	
massa (coluna)/ g	28,41		28,42		32,69		32,60		84,26	
massa (ACF/MnO ₂)/ g	3,00		3,15		3,00		3,02		11,19	
massa H ₂ O (calculada)/ g	13,34		13,33		13,46		13,33		51,93	
temperatura da água/ ° C	27,0		24,7		30,1		24,4		25,4	
densidade da água / (g/ cm ³)	.99651		.99712		.99561		.99719		.99694	
volume morto da coluna/ ml	13,39		13,37		13,52		13,57		52,09	
vazão da solução/ (ml/ min)	(1,98 ± 0,05)		(1,98 ± 0,05)		(3,7 ± 0,1)		(5,6 ± 0,3)		(3,42 ± 0,09)	
conc. de Cu II inicial / mM	0,962 (61,13 ppm)		0,504 (32,02 ppm)		0,098 (6,23 ppm)		0,098 (6,23 ppm)		0,098 (6,23 ppm)	
pH sol. de Cu II inicial	5,37		5,53		5,76		5,76		5,76	
condutividade da sol. de Cu II inicial/(μS/ cm)	206		103		25,5		25,5		25,5	
pH da água	6,05		6,05		6,05		6,05		6,05	
condutividade da água/(μS/ cm)	1,40		1,40		1,30		1,30		1,30	
temperatura ambiente/ ° C	25,0		25,6		26,0		24,0		24,0	
massa de MnO ₂ / g	(0,090 ± 0,006)		(0,095 ± 0,006)		(0,105 ± 0,009)		(0,106 ± 0,009)		(0,39 ± 0,03)	

A capacidade de adsorção de íons Cu (II), nestes ensaios, foi examinada em função das seguintes variáveis:

- a) concentração inicial de íons Cu (II), em uma coluna de dimensão definida a uma vazão constante (experimentos 1 e 2);
- b) dimensão da coluna cromatográfica utilizada, mantendo-se vazão e concentração de solução de Cu (II) constantes (experimentos 3 e 5);
- c) vazão da solução de íons Cu (II) por uma coluna de dimensão constante a uma determinada concentração de íons Cu (II) (experimentos 3 e 4).

Nas tabelas 20, 21, 22, 23, e 24 estão indicados respectivamente os resultados obtidos nos experimentos 1, 2, 3, 4 e 5 descritos na tabela 19.

A partir dos resultados indicados nestas tabelas, foi construída uma série de figuras, que ilustram os resultados obtidos.

Na figura 39 construída a partir da tabela 20 estão indicadas três curvas:

- a curva 1 fornece a variação da concentração de íons Cu (II) eluídos em função de volume, ao longo do ensaio 1;
- a curva 2 fornece a variação da concentração de íons manganês que foram liberados para a solução, em função de volume;

Tabela 20: Adsorção de íons Cu II sobre ACF/MnO₂ (método dinâmico).
Experimento - 1

tempo/min	Volume/ml	condutividade/(μ S/cm)	Absorbância (Cu II)	Concentração (CuII)/ μ M	% Adsorção (Cu II)	Absorbância (Mn II)	Concentração (Mn II)/ μ M	pH
0	0	3	.001	10.0	98.96	.001	.10	6.95
5	10	3						
6	12	8	.001	10.0	98.96	.001	.10	6.95
7	14	40						
8	16	100						
9	18	160	.014	19.6	97.96	.001	.10	6.74
10	20	190						
11	22	210						
13	26	225	.253	144.7	84.96	.050	176.10	6.52
15	30	225						
17	34	225						
18	36	225	1.004	537.6	44.12	.027	91.40	6.34
19	38	225						
20	40	225						
21	42	225	1.344	715.5	25.62	.017	55.17	6.10
25	50	225						
26	51	225	1.529	812.3	15.56	.015	47.93	5.85
30	59	225	1.546	821.1	14.65			5.50
36	71	225	1.612	855.7	11.05			5.33
40	79	225	1.670	886.0	7.90			5.05
48	95	225	1.676	889.2	7.57	.011	33.80	4.97
61	121	225	1.690	896.5	6.81			4.90
78	154	225	1.709	906.4	5.78	.007	19.20	
89	176	225	1.740	922.6	4.10			4.83
102	202	225	1.749	927.3	3.61	.008	22.80	
120	238	225	1.759	932.6	3.06			4.75
140	277	225	1.764	935.2	2.79	.008	22.80	4.85
160	317	225	1.764	935.2	2.79	.006	15.50	4.79
181	358	225	1.764	935.2	2.79	.006	15.50	4.79
185	366	225						
188	372	200						
189	374	160						
190	376	105	1.580	838.9		.003	4.50	4.81
191	378	70						
192	380	38						
193	382	25						
194	384	19						
195	386	9	.476	261.4		.002	.84	5.11
196	388	6						
197	390	4						
198	392	4						
199	394	3						
200	396	3	.057	42.1		.002	.84	5.65
202	400	3						
204	404	3						
206	408	2						
208	412	2	.020	22.8				5.91
210	416	2						
212	420	2						
217	430	2						
221	438	2	.008	16.5		.001	.10	6.01
225	446	2						
230	455	2						
235	465	2	.001	10.0		.001	.10	6.06

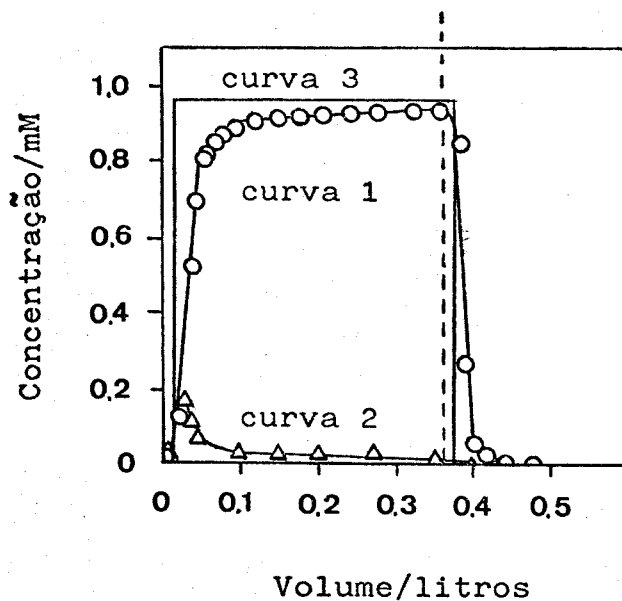


Figura 39. Variação da concentração de (O) íons Cu (II) eluidos e de (Δ) íons manganês liberados para a solução em função do volume de eluição. (Experimento 1).

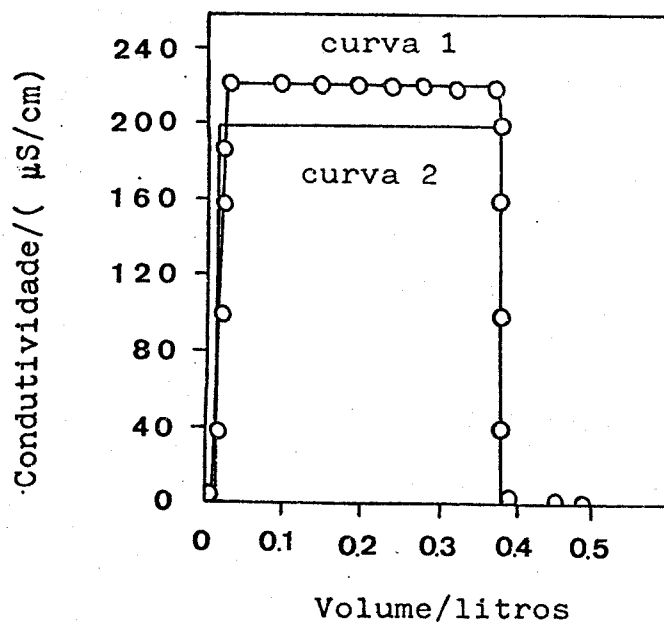


Figura 40. Variação da condutividade da solução ao longo do ensaio de adsorção dinâmica de íons Cu (II) sobre ACF/MnO₂. (Experimento 1).

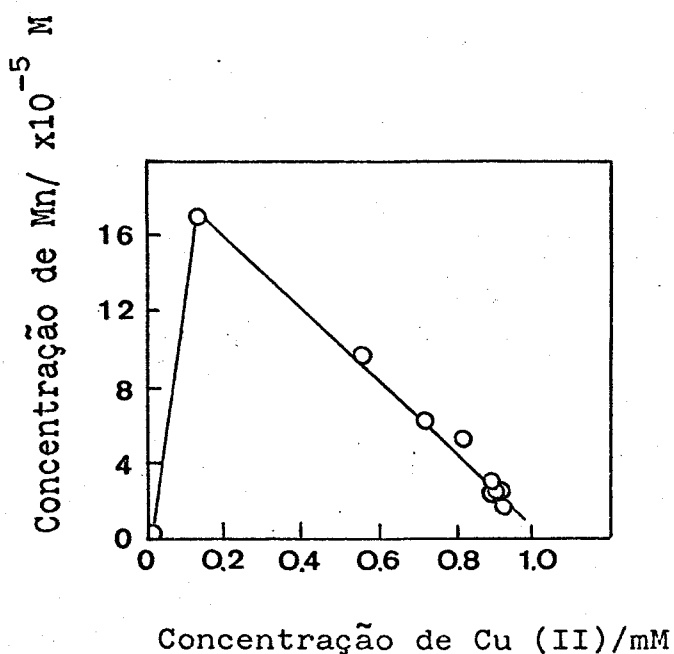


Figura 41. Variação da concentração de íons manganês liberados para a solução durante o ensaio de adsorção de íons Cu (II) em função da concentração de Cu (II) eluído da coluna. (Experimento 1).

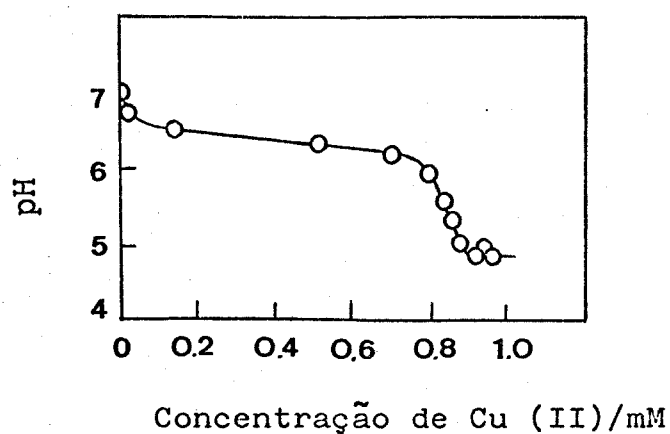


Figura 42. Variação do pH da solução eluída durante o ensaio de adsorção de íons Cu (II) em ACF/MnO₂ em função da concentração de íons Cu (II) eluídos da coluna. (Experimento 1).

Tabela 21: Adsorção de íons Cu II sobre ACF/MnO₂ (método dinâmico),
Experimento - 2

Tempo/min	Volume/ml	condutividade/(μ S/cm)	Absorbância (Cu II)	Concentração (CuII)/ μ M	% Adsorção (Cu II)	Absorbância (Mn II)	Concentração (Mn II)/ μ M	pH
0	0	5	.001	10.0	98.02	.001	.10	6.72
5	10	5						
6	12	10	.001	10.0	98.02	.001	.10	6.71
7	14	39						
8	16	70						
9	18	95	.010	10.0	98.01	.001	.10	6.32
10	20	110						
11	22	120						
13	26	125	.004	14.4	97.14			
15	30	125	.042	34.3	93.19	.073	261	6.20
17	34	125						
18	36	125	.175	103.9	79.38			5.92
19	38	125						
20	40	120						
21	42	120	.327	183.4	63.61	.050	176.70	5.78
25	50	120						
26	51	120	.486	266.5	47.12			5.50
27	53	120						
28	55	120						
29	57	120						
30	59	120						
35	69	120	.648	351.3	30.30	.029	99.80	5.45
48		120	.765	412.5	18.15			5.50
60	119	120	.777	418.8	16.90	.015	48.50	5.39
81	160	120	.807	434.5	13.79	.014	44.80	5.52
97	192	120	.828	445.5	11.61	.011	33.80	5.45
138	273	120	.847	455.5	9.62	.008	22.80	5.43
180	356	120	.860	462.3	8.27	.008	22.80	5.60
230	455	120	.876	470.6	6.63	.007	19.20	5.78
235	465	120						
240	475	120						
242	479	110						
243	481	80	.832	447.6		.006	15.50	5.97
244	483	50						
245	485	35						
246	487	16						
247	489	9						
248	491	6	.209	121.7		.004	8.17	6.12
249	493	4						
250	495	3						
255	505	3	.037	31.7		.002	.84	6.28
275	545	3	.012	18.6		.001	.10	6.40
285	564	3	.006	15.5		.001	.10	6.40
300	594	3	.001	10.0		.001	.10	6.40

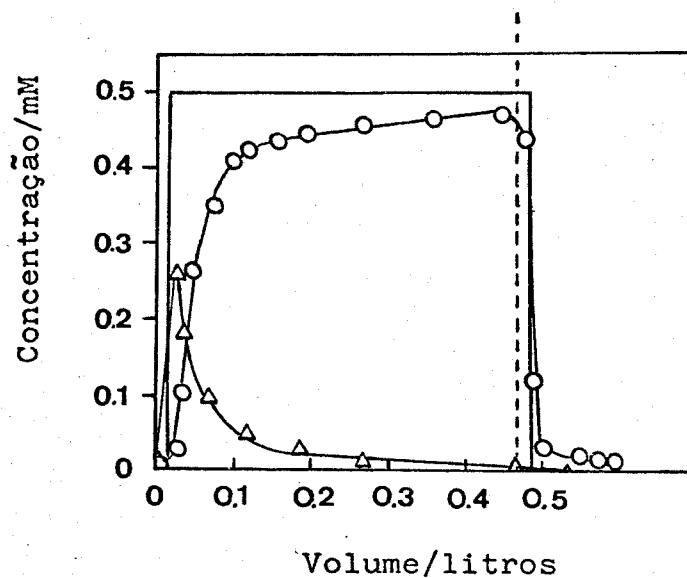


Figura 43. Variação da concentração de (O) íons Cu (II) eluidos e de (Δ) íons manganês liberados para a solução em função do volume de eluição. (Experimento 2).

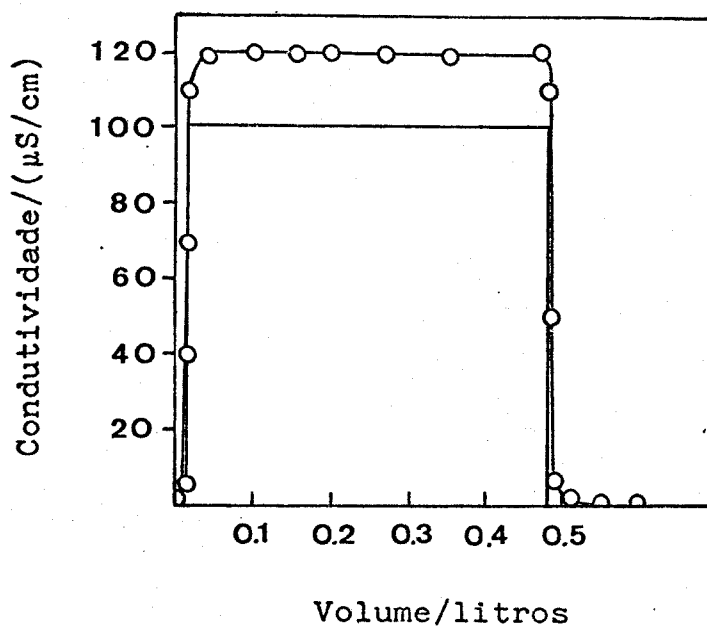


Figura 44. Variação da condutividade da solução ao longo do ensaio de adsorção dinâmico de íons Cu (II) sobre ACF/MnO₂. (Experimento 2).

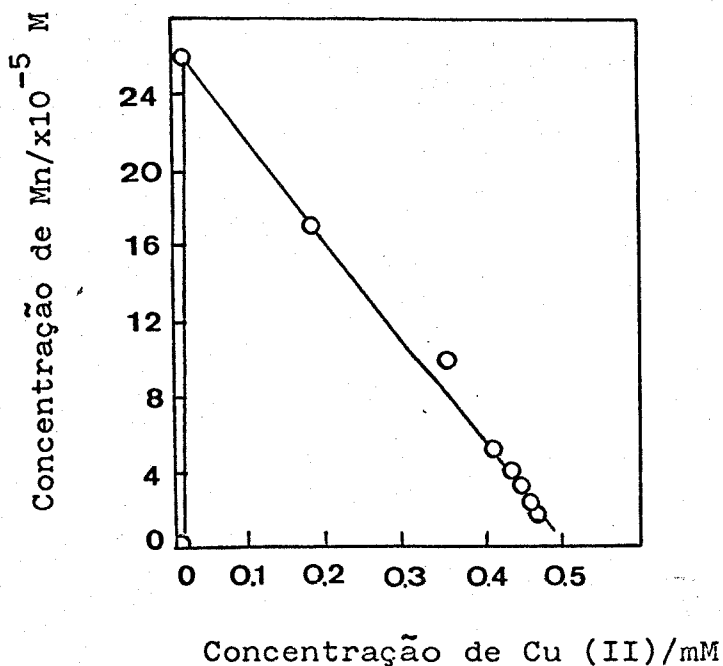


Figura 45. Variação da concentração de íons manganês liberados para a solução durante o ensaio de adsorção de íons Cu (II) em função da concentração de Cu (II) eluído da coluna. (Experimento 2).

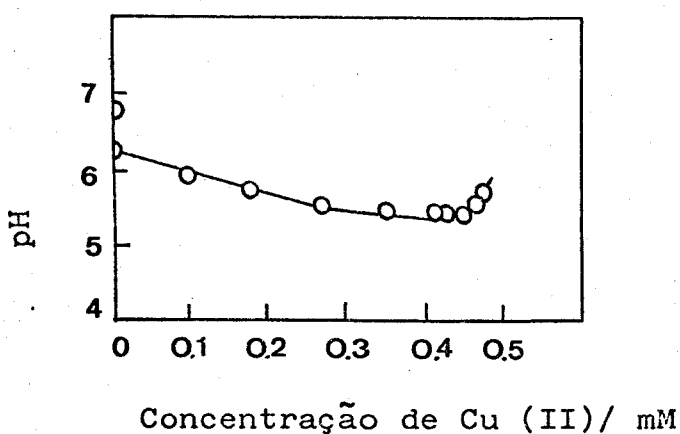


Figura 46. Variação do pH da solução eluída durante o ensaio de adsorção de íons Cu (II) em ACF/MnO₂ em função da concentração de íons Cu (II) eluídos da coluna. (Experimento 2).

Tabela 22: Adsorção de íons Cu II sobre ACF/MnO₂ (método dinâmico),
Experimento - 3

- 172 -

tempo/min	Volume/ml	condutividade/(μ S/cm)	Absorbância (Cu II)	Concentração (Cu II)/ μ M	% Adsorção (Cu II)	Absorbância (Mn II)	Concentração (Mn II)/ μ M	pH
0	0	3	.001	3.5	96.5	.001	.10	6.24
3	11	3	.001	3.5	96.5	.001	.10	
5	19	13						
6	22	22						
7	26	27	.001	3.5	96.5	.001	.10	6.61
8	30	28						
11	41	28	.001	3.5	96.5	.001	.10	
15	56	28	.001	3.5	96.5	.001	.10	
19	70	28	.001	3.5	96.5			
24	89	28	.001	3.5	96.5	.001	.10	6.62
28	104	28	.001	3.5	96.5			
32	118	28	.001	3.5	96.5	.001	.10	6.59
40	148	28	.001	3.5	96.5	.001	.10	6.65
52	192	28	.001	3.5	96.5			
56	207	28	.001	3.5	96.5	.002	.83	6.76
60	222	28	.001	3.5	96.5			
69	255	28	.003	5.1	94.7			
73	270	28	.002	4.3	95.6			6.72
81	300	28	.001	3.5	96.5			6.72
93	344	28	.001	3.5	96.5	.080	22.60	6.76
97	359	28	.001	3.5	96.5			
106	392	28	.001	3.5	96.5			
110	407	28	.001	3.5	96.5	.014	44.30	6.72
114	422	28	.001	3.5	96.5			
118	437	28	.001	3.5	96.5			6.71
122	451	28	.001	3.5	96.5			
127	470	28	.002	4.3	95.6	.018	58.80	6.76
131	485	28	.001	3.5	96.5			
136	503	28	.001	3.5	96.5			6.68
140	518	28	.001	3.5	96.5			
144	533	28	.001	3.5	96.5			6.63
149	551	28	.001	3.5	96.5			
153	566	28	.001	3.5	96.5			6.73
157	581	28	.002	4.3	95.6			
162	599	28	.003	5.1	94.7			
166	614	28	.004	6.0	93.9	.020	66.01	6.60
170	629	28	.009	9.4	90.4			6.52
174	644	28	.013	13.6	86.1			
178	659	28	.011	11.9	87.8			6.46
180	666	28						
182	673	28	.011	11.9		.021	69.70	
184	681	28	.012	12.8		.019	62.42	
185	685	21						
186	688	13	.012	12.8		.010	29.81	6.54
187	692	7						
188	696	4	.007	8.5		.002	.83	
189	699	3						
190	703	3	.003	5.1		.001	.10	
191	707	3						
192	710	3						
194	718	3	.001	3.5		.001	.10	6.92
198	733	3	.001	3.5		.001	.10	
202	747	3	.001	3.5		.001	.10	
206	762	3	.001	3.5		.001	.10	7.01
210	777	3	.001	3.5		.001	.10	

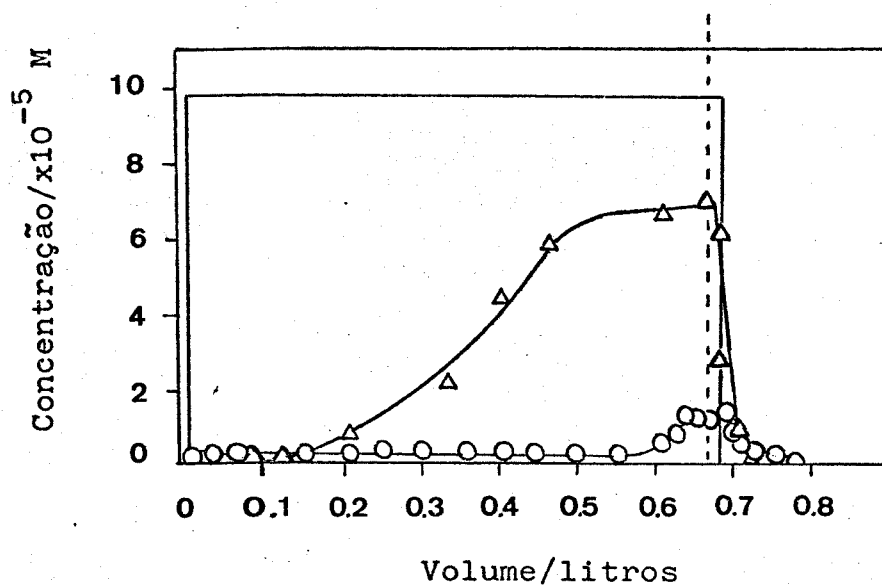


Figura 47 . Variação da concentração de (O) íons Cu (II) eluidos e de (Δ) íons manganês liberados para a solução em função do volume de eluição. (Experimento 3).

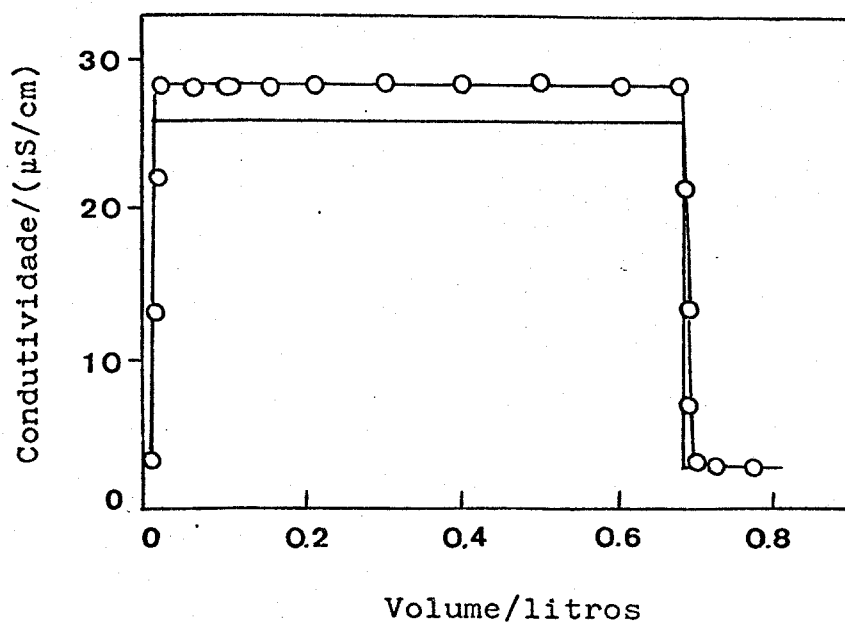


Figura 48 . Variação da condutividade da solução ao longo do ensaio de adsorção dinâmica de íons Cu (II) sobre ACF/MnO₂. (Experimento 3).

Tabela 23: Adsorção de íons Cu II sobre ACF/MnO₂ (método dinâmico).
Experimento - 4

Tempo/min	Volume/ml	condutividade/(μ S/cm)	Absorbância (Cu II)	Concentração (CuII)/ μ M	% Adsorção (Cu II)	Absorbância (Mn II)	Concentração (Mn II)/ μ M	pH
0	0	3	.000 $\pm$.001	<3.5	>96.4	.001	.10	
1	6	3	.000 $\pm$.001	<3.5	>96.4	.001	.10	6.90
3	17	8	.001 $\pm$.001	<3.5	>96.4			
4	22	19	.000 $\pm$.001	<3.5	>96.4	.001	.10	6.85
5	28	25						
7	39	28	.000 $\pm$.001	<3.5	>96.4	.001	.10	6.72
10	56	28	.000 $\pm$.001	<3.5	>96.4			6.76
13	73	28	.000 $\pm$.001	<3.5	>96.4			6.85
18	101	28	.001 $\pm$.001	3.5	96.4	.001	.10	6.83
20	112	28	.001 $\pm$.001	3.5	96.4			
23	129	28	.001 $\pm$.001	3.5	96.4	.001	.10	6.89
28	157	28	.001 $\pm$.001	3.5	96.5			6.89
34	190	28	.001 $\pm$.001	3.5	96.5			6.85
38	213	28	.002 $\pm$.001	4.3	95.6	.001	.10	6.83
43	241	28	.001 $\pm$.001	3.5	96.4			6.91
48	269	28	.001 $\pm$.001	3.5	96.4			6.83
54	302	28	.002 $\pm$.001	4.3	95.6	.005	11.70	6.86
60	336	28	.002 $\pm$.001	4.3	95.6			6.86
66	370	28	.001 $\pm$.001	3.5	96.4			6.85
72	403	28	.004 $\pm$.001	6.0	93.9			
78	437	28	.004 $\pm$.001	6.0	93.9	.010	29.80	6.86
83	465	28	.003 $\pm$.001	5.1	94.7			6.86
89	498	28	.003 $\pm$.001	5.1	94.7			
100	560	28	.004 $\pm$.001	6.0	93.9	.014	44.35	6.76
112	627	28	.003 $\pm$.001	5.1	94.7			6.76
118	661	28	.003 $\pm$.001	5.1	94.7			6.57
124	694	28	.006 $\pm$.001	7.7	92.2			
130	728	28	.007 $\pm$.001	8.5	91.3	.020	66.04	6.52
136	762	28	.008 $\pm$.001	9.4	90.4			
141	790	28	.009 $\pm$.001	10.2	89.6			6.52
147	823	28	.014 $\pm$.001	14.5	85.3			
153	857	28	.016 $\pm$.001	16.1	83.5	.024	80.54	
158	885	28	.021 $\pm$.001	20.4	79.2			6.52
164	918	28	.023 $\pm$.001	22.1	77.5	.024	80.54	
169	946	28	.027 $\pm$.001	25.5	74.0	.025	84.16	6.53
175	980	28	.026 $\pm$.001	24.6	74.9			
178	997	28	.026 $\pm$.001	24.6	74.9	.023	79.92	6.65
180	1008	28						
181	1014	28	.026 $\pm$.001	24.6		.020	66.04	
184	1030	28	.022 $\pm$.001	21.2		.018	58.80	6.62
185	1036	17						
186	1042	7						
187	1047	3	.001 $\pm$.001	3.5		.005	11.70	6.82
190	1064	3	.001 $\pm$.001	3.5		.003	4.45	
193	1081	3	.000 $\pm$.001	3.5		.001	.10	6.82
196	1098	3	.000 $\pm$.001	3.5		.002	.82	
202	1131	3	.000 $\pm$.001	3.5				
208	1165	3	.000 $\pm$.001	3.5		.001	.10	6.88

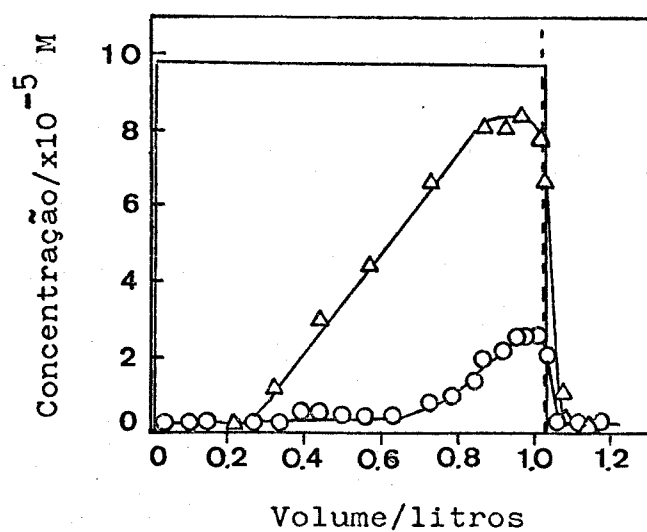


Figura 49. Variação da concentração de íons (O) Cu (II) eluídos e de (Δ) íons manganês liberados para a solução em função do volume de eluição. (Experimento 4).

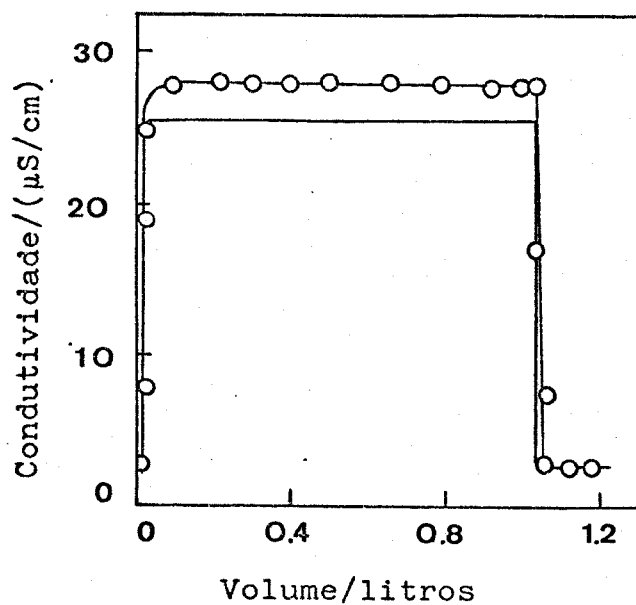


Figura 50. Variação da condutividade da solução ao longo do ensaio de adsorção dinâmica de íons Cu (II) sobre ACF/MnO₂. (Experimento 4).

Tabela 24: Adsorção de íons Cu II sobre ACF/MnO₂ (método dinâmico).
Experimento - 5

Tempo/min	Volume/ml	condutividade/(μ S/cm)	Absorbância (Cu II)	Concentração (CuII)/ μ M	% Adsorção (Cu II)	Absorbância (Mn II)	Concentração (Mn II)/ μ M	pH
0	0	4						
2	7	4	.000 $\pm$.001	<3,5	>96,5	.001	.10	6,85
4	14	4						
6	21	4	.000 $\pm$.001	<3,5	>96,5	.001	.10	
8	27	4						
10	34	4	.000 $\pm$.001	<3,5	>96,5	.001	.10	6,74
12	41	4						
13	44	5						
14	48	7	.000 $\pm$.001	<3,5	>96,5	.001	.10	6,62
16	55	16	.000 $\pm$.001	<3,5	>96,5	.001	.10	
17	58	20						
18	62	23	.001 $\pm$.001	3,5	96,5	.001	.10	6,51
19	65	26						
20	68	27						
23	79	28	.000 $\pm$.001	<3,5	>96,5			
28	96	28	.000 $\pm$.001	<3,5	>96,5	.001	.10	6,47
37	127	28	.000 $\pm$.001	<3,5	>96,5			6,61
46	157	28	.001 $\pm$.001	3,5	96,5			6,53
56	192	28	.000 $\pm$.001	<3,5	>96,5			6,42
64	219	28	.000 $\pm$.001	<3,5	>96,5	.002	.83	6,57
73	250	28	.000 $\pm$.001	<3,5	>96,5			6,61
82	280	29	.000 $\pm$.001	<3,5	>96,5			6,57
90	308	28	.000 $\pm$.001	<3,5	>96,5			6,45
98	335	28	.000 $\pm$.001	<3,5	>96,5			6,45
108	369	28	.000 $\pm$.001	<3,5	>96,5			6,69
117	400	28	.000 $\pm$.001	<3,5	>96,5	.008	22,60	6,68
125	428	28	.001 $\pm$.001	3,5	96,5			6,50
135	462	28	.001 $\pm$.001	3,5	96,5			6,52
145	496	28	.000 $\pm$.001	<3,5	>96,5			6,76
158	540	28	.000 $\pm$.001	<3,5	>96,5			6,74
165	564	28	.000 $\pm$.001	<3,5	>96,5	.010	29,80	6,73
176	602	28	.000 $\pm$.001	<3,5	>96,5			
180	616	28	.000 $\pm$.001	<3,5	>96,5	.009	26,20	6,78
186	636	28	.000 $\pm$.001	<3,5		.005	11,70	
195	667	24						
196	670	21	.000 $\pm$.001	<3,5		.002	.82	6,82
197	674	17						
198	677	12						
199	681	10						
200	684	8	.000 $\pm$.001	<3,5		.001	.10	6,85
202	691	6						
204	698	5	.000 $\pm$.001	<3,5				
208	711	4	.000 $\pm$.001	<3,5		.001	.10	6,84
212	725	4	.000 $\pm$.001	<3,5				
234	800	4	.001 $\pm$.001	3,5		.001	.10	6,84

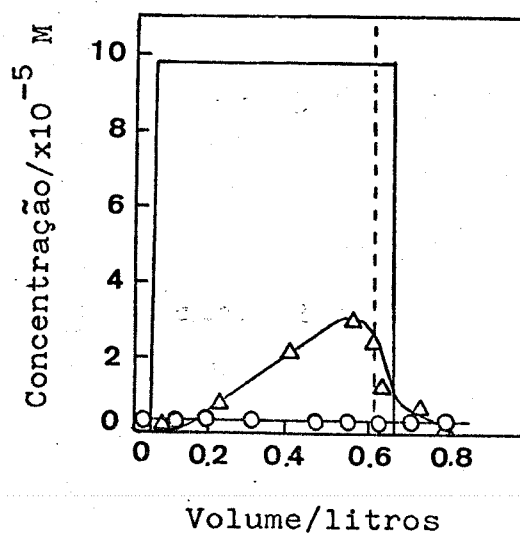


Figura 51. Variação da concentração de íons (O) Cu (II) eluídos e de (Δ) íons manganês liberados para a solução em função do volume de eluição. (Experimento 5).

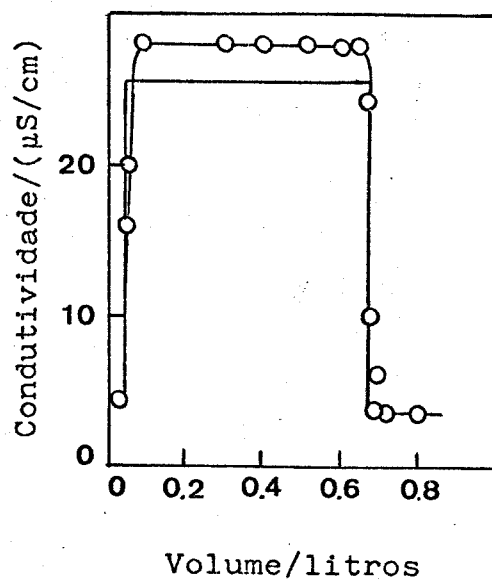


Figura 52. Variação da condutividade da solução ao longo do ensaio de adsorção dinâmica de íons Cu (II) sobre ACF/MnO₂. (Experimento 5).

-- a curva 3 representa o comportamento esperado teoricamente para a variação da concentração em função do volume, no caso de nenhuma adsorção de ions Cu (II) ocorrer sobre o compósito polímero-óxido. As seguintes considerações foram realizadas ao traçarmos esta curva:

- a) concentração de ions Cu (II) na solução que sai da coluna é zero a partir do instante $t = 0$ min até o momento "t" referente ao tempo necessário para que haja uma troca total da água presente no volume morto da coluna pela solução de ions Cu (II);
- b) decorrido este tempo, que no caso se refere a um volume morto da coluna, a concentração de ions Cu (II) que saem da coluna passa a ser a concentração da solução de entrada;
- c) em seguida, a concentração da solução que sai da coluna mantém-se neste valor até o instante " $t = 180$ min" referente ao tempo em que é reiniciado o bombeamento de água pela coluna;
- d) reiniciado o bombeamento de água, a concentração da solução que sai da coluna mantém-se igual aquela bombeada inicialmente pela mesma por mais um intervalo de tempo, suficiente para ocorrer a troca total da solução de ions Cu (II) presente no volume morto pela água bidestilada;
- e) após esta nova troca a concentração de Cu (II) da solução que deixa a coluna passa a ser nula.

Obs: Deve-se ressaltar que as discontinuidades abruptas acima consideradas (com relação a variação da concentração de Cu (II) nos instantes em que é cessado o bombeamento de água pela coluna e iniciada a passagem de ions Cu (II) e vice-e-versa)

correspondem a um caso ideal diferente do que ocorre na realidade com este sistema, uma vez que a difusão de uma solução pela outra implicaria em uma diluição das soluções provocando curvas mais suaves nas regiões de discontinuidade.

A figura 40 fornece a variação da condutividade da solução de íons Cu (II) em função do volume de eluição para o experimento 1. Nesta figura estão indicadas duas curvas: a curva 1 foi traçada a partir de valores fornecidos na tabela 20 e a curva 2 representa o comportamento esperado para a variação da condutividade em função do tempo, no caso de um adsorvente inerte.

Obs.: O instante "t" em que foram coletadas as alíquotas da solução de íons Cu (II) na saída da coluna está defasado de aproximadamente 3 min em relação ao instante em que foi lida a condutividade das soluções.

As figuras 41 e 42 fornecem respectivamente a variação da concentração de íons manganês liberados e a variação do pH nas alíquotas coletadas no experimento 1 em função da concentração de íons Cu (II) presentes em solução.

Obs. 1: Procedeu-se de maneira semelhante com os resultados obtidos nos experimentos 2, 3, 4 e 5 a partir dos quais foram obtidas as figuras 43 a 52.

Obs. 2: Como a concentração de íons Cu (II) detectada em solução nos experimentos 3, 4 e 5 variou muito pouco, mantendo-se praticamente nos limites de detecção das técnicas analíticas utilizadas, não foram traçadas figuras referentes a variação da concentração de íons manganês e nem referentes a

variação do pH em função de concentração de Cu (II) nestes casos, uma vez que isto não forneceria muita informação sobre o processo de adsorção.

A capacidade de adsorção de ions Cu (II) em ACF/MnO₂ foi determinada para o experimento 1 de acordo com o seguinte procedimento: calcular a área entre as curvas 1 e 3 da figura 39, a partir do instante $t = 0$ até o instante $t = 180$ minutos (este último corresponde ao instante em que foi iniciada a lavagem da coluna com água). Esta área foi determinada geometricamente. Em seguida, dividir o valor de área assim obtido, pela massa de MnO₂ utilizada no empacotamento da coluna.

Já a quantidade de ions Cu (II) que permaneceram adsorvidos após a lavagem da coluna com água em função da massa de MnO₂ utilizada no experimento 1 foi obtida pela diferença entre as áreas das curvas 3 e 1 da figura 39, seguindo-se uma divisão do valor assim obtido pela massa de óxido utilizada no empacotamento da coluna. Neste caso, o intervalo de tempo considerado foi de $t=0$ min até o instante em que o experimento deu-se por terminado após a lavagem da coluna com água. Os valores de capacidade de adsorção e quantidade de ions Cu (II) adsorvidos irreversivelmente por grama de MnO₂ assim obtidos estão indicados na tabela 25.

Procedeu-se de maneira semelhante com os experimentos 2, 3, 4 e 5 e os resultados obtidos também estão indicados na tabela 25.

Tabela 25 : Resultados dos ensaios experimentais
de Adsorção Dinâmica realizados.

Dimensões da coluna / cm	Experimento 1		Experimento 2		Experimento 3		Experimento 4		Experimento 5	
	Comprimento	Diâmetro	Comprimento	Diâmetro	Comprimento	Diâmetro	Comprimento	Diâmetro	Comprimento	Diâmetro
	18.0	1.1	18.0	1.1	18.0	1.1	18.0	1.1	65.0	1.1
[(n ^o de moles de Cu II ads.)/ (g MnO ₂)]/(mmol/g)	(0.40 ± 0.03)		(0.38 ± 0.03)		(0.59 ± 0.05)		(0.85 ± 0.07)		(0.14 ± 0.01)	
[(n ^o de moles de CuII ads. irreversivelmente)/ g MnO ₂] /(mmol/g)	(0.33 ± 0.03)		(0.35 ± 0.03)		(0.59 ± 0.05)		(0.85 ± 0.07)		(0.15 ± 0.01)	

Obs. 1: Embora no segundo experimento o bombeamento de água foi iniciado no instante $t = 230$ min, a fim de se comparar este experimento de adsorção com os demais realizados, a capacidade de adsorção neste ensaio foi calculada para o intervalo de tempo de 0 a 180 minutos.

Com relação a eficiência do ACF/MnO₂ na remoção de íons Cu (II) de água, para simplificar a interpretação dos resultados obtidos foi construída a tabela 26 na qual estão indicados os volumes de solução que podem ser recuperados na saída da coluna em função da porcentagem de purificação obtida para as soluções de Cu (II) dos experimentos 1 a 5.

3.6 Análise termogravimétrica do acetato de celulose fibroso e do acetato de celulose fibroso impregnado com óxido de manganês (IV):

Foram realizados experimentos a fim de se comparar as propriedades do acetato de celulose fibroso em relação às daquelas do ACF/MnO₂. O procedimento experimental empregado neste ensaio é o que se segue:

-- pesar aproximadamente 0,2 - 0,3 g de acetato de celulose fibroso em um pesa-filtro, e em outro pesar aproximadamente esta mesma massa de ACF/MnO₂;

-- colocar as amostras acima pesadas em uma estufa a 70°C por duas horas;

Tabela 26: Eficiência do ACF/MnO₂ na remoção de ions Cu (II) de água nos ensaios de adsorção dinâmicos realizados.

Experimento	Volume inicial coletado após adsorção/ml	Concentração de Cu (II) em solução/ppm	% purificação	Concentração de manganês em solução/ ppm
1	12	0,6	99	0,005
	26	9	85	10
	36	35	43	10
2	18	0,6	98	0,005
	40	7	80	14
	52	17	50	14
3	600	0,3	95	3
	660	0,9	86	4
4	660	0,4	94	3
	790	0,6	90	4
	1000	1,6	74	5
5				
	620	0,2	97	2

-- decorrido este tempo retirar as amostras da estufa e colocá-las em um dessecador para esfriarem. As amostras foram mantidas em dessecador até a realização da análise termogravimétrica;

A finalidade da etapa acima descrita, preliminar a análise termogravimétrica foi a de se deixar o acetato de celulose fibroso tratado e o não tratado nas mesmas condições de umidade.

Para a obtenção do termograma das amostras foi utilizado o analisador termogravimétrico (TGA) 951 da DuPont acoplado ao registrador termogravimétrico (TGA) 1090 da DuPont. O procedimento utilizado está descrito a seguir:

-- zerar a Balança termogravimétrica, em seguida colocar uma barquinha de platina suspensa no braço da balança e tará-la;

-- pesar aproximadamente 4,0 mg de acetato de celulose fibroso (ou ACF/MnO₂) diretamente na barquinha de platina suspensa no braço da balança termogravimétrica já tarada e registrar a massa da amostra;

-- aquecer a amostra a uma velocidade de 10° C/min e registrar o termograma (ou seja registrar a variação da massa da amostra em função do aumento da temperatura a qual a amostra é submetida), no intervalo de temperatura de 20° a 620° C.

Obs.1: Nestas análises foi utilizada atmosfera de gás nitrogênio (gás inerte) sob um fluxo de 150 ml/min.

Obs.2: Realizou-se a análise termogravimétrica para duas bateladas diferentes de compósito ACF/MnO₂. Uma batelada recentemente preparada e outra preparada a seis meses, a fim de verificar algum efeito de envelhecimento.

Os termogramas obtidos estão indicados na figura 53.

3.7. Difração de raios X do acetato de celulose fibroso não tratado e do ACF/MnO₂.

A fim de se determinar o grau de cristalinidade do acetato de celulose fibroso e a forma cristalina do óxido de manganês (IV) suportado no acetato, foram obtidos os difratogramas de raios X de : a) uma amostra de acetato de celulose fibroso e b) de uma amostra de ACF/MnO₂.

O procedimento empregado consiste basicamente em: colocar cada amostra a ser analisada sobre uma lâmina de vidro escavada e em seguida expor a amostra a radiação de Co K α empregando-se uma velocidade de (2 θ)/min no goniômetro.

Os difratogramas obtidos estão indicados na figura 54.

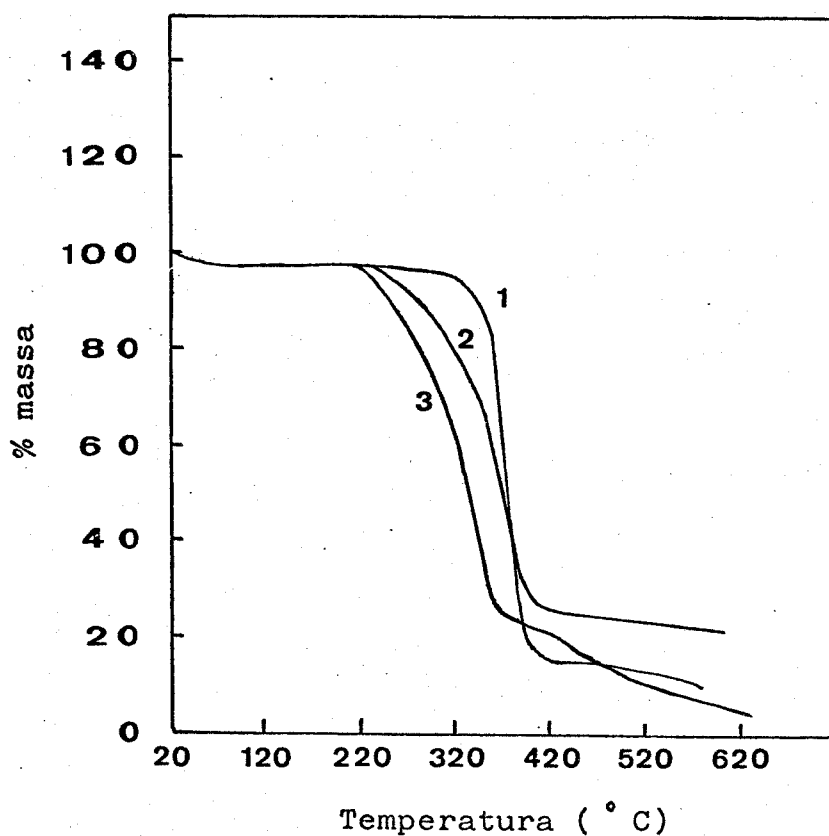


Figura 53. Termogramas de: (1) acetato de celulose fibroso, massa inicial= 3,71 mg; (2) ACF/MnO₂, massa inicial 4,39 mg e (3) ACF/MnO₂ (com 6 meses), massa inicial= 3,72 mg. Velocidade de aquecimento = 10°C/min..

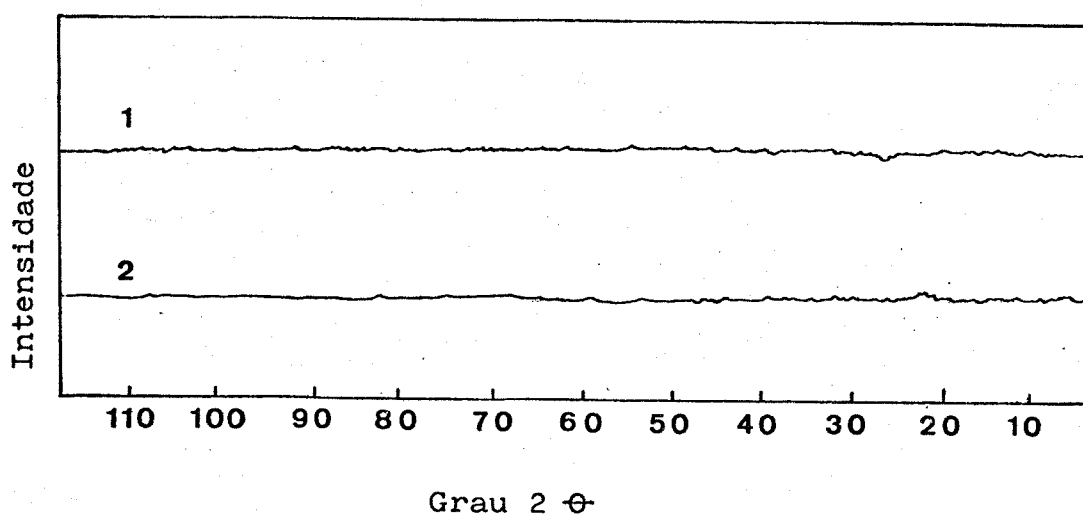


Figura 54. Difratogramas de raios X de : (1) acetato de celulose fibroso e de (2) ACF/MnO₂. Radiação de Co Kα gerada a 36 Kv e corrente de 20 mA.

IV. DISCUSSÃO E CONCLUSÕES:

1. Características das isotermas de adsorção:

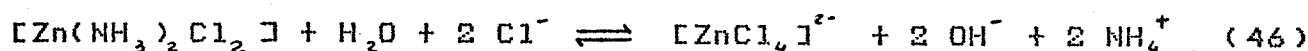
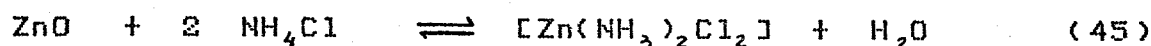
As isotermas de adsorção de íons Cu (II) e Pb (II) em ACF/MnO₂ (figuras 23 e 31) apresentaram características de alta afinidade a baixas concentrações, com saturação em concentração de equilíbrio da ordem de 2,0 mM.

Estas isotermas podem ser descritas como isotermas de Langmuir (figuras 24 e 32) na faixa de concentração de equilíbrio de 0,03 a 5 mM. Mas, uma vez que os pontos do patamar de uma isoterma de adsorção sempre se ajustam às curvas obtidas a partir da equação linearizada de Langmuir, o fato de se observar um comportamento linear dos pontos experimentais não necessariamente implica que as condições básicas do modelo (de Langmuir) estejam satisfeitas. Esta ressalva se deve ao fato de grande parte das curvas linearizadas (indicadas nas figuras 24 e 32) ser formada por pontos experimentais que fazem parte do patamar das isotermas de adsorção obtidas.

Utilizando-se o método ZIA [45], foi obtida uma isoterma de adsorção de diclorozinco (II) sobre ACF/MnO₂. Os pontos experimentais desta isoterma não se ajustam a uma isoterma linearizada de Langmuir, a baixas concentrações (< 3 mM) de espécies zinco (II), presentes em solução na forma de complexos cloroaminzinco (II).

Segundo Kozawa, em soluções de zinco (II) contendo as seguintes concentrações analíticas: NH_4Cl , 2M e ZnO , 0,1 M, estão presentes em solução as espécies $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$, $[\text{Zn}(\text{NH}_3)\text{Cl}_3]^-$, $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$, $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]^+$ e $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ sendo que a espécie predominante a $\text{pH}=7$ é o $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ (diamindiclorozinco (II)).

As equações que descrevem a formação e a dissociação destes íons complexos (sem considerar espécies intermediárias) são:



A adição de ácido à solução desloca a equação (46) para a direita e há transformação de $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ em $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$.

De acordo com o mecanismo de adsorção proposto por Kozawa, indicado na figura 15, o autor considera que ocorre a adsorção de diclorozinco (II) na superfície do MnO_2 , com a concomitante dessorção de íons H^+ . Sendo a espécie $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ predominante em solução a $\text{pH}=7$, a adsorção ocorre com a substituição dos ligantes NH_3 (que são os mais fracamente ligados ao zinco) pelos oxigênios presentes na superfície do óxido de manganês. Portanto, ao se utilizar o método ZIA, zinco (II) é adsorvido na forma de diclorozinco (II).

Gabano et al [46] observaram um comportamento semelhante ao que foi descrito nesta tese, durante o estudo do poder adsorvente do $\gamma\text{-MnO}_2$ frente a diclorozinco (II) (a $\text{pH } 7,0$ e

25 °C mas usando tempo de adsorção de 15 horas). Estes autores notaram que para concentrações de equilíbrio maiores que $1,0 \cdot 10^{-2}$ iong Zn (II)/l a equação de Langmuir linearizada é satisfeita enquanto para concentrações abaixo deste valor a equação deixa de ser obedecida. Para explicar tal comportamento, estes autores admitiram que o calor de adsorção não é constante, mas sim, depende do grau de recobrimento, particularmente nas concentrações de equilíbrio inferiores a $1,0 \cdot 10^{-2}$ iong Zn (II)/l.

Nos ensaios de adsorção de ions Cu (II) em ACF/MnO₂, descritos nesta tese, também foi observado um desvio dos pontos experimentais da equação linearizada de Langmuir, a baixas concentrações (< 0,03 mM).

Com relação ao desvio da expressão de Langmuir linearizada, observado na adsorção de diclorozinco (II) em ACF/MnO₂, este comportamento pode ser entendido admitindo-se que haja uma diferença nas características dos sítios de adsorção que são utilizados nas diferentes regiões de concentração de espécies cloroaminzinco (II) presentes em solução (ou seja acima ou abaixo de 3 mM). Da mesma maneira pode ser interpretado o desvio observado nas isotermas linearizadas de Langmuir obtidas para a adsorção de ions Cu (II) em ACF/MnO₂.

Lognathan e Bureau [75] mostraram que ions Zn (II) e Co (III), podem sofrer troca iônica não apenas com sítios H⁺ da superfície do óxido de manganês hidratado (δ -MnO₂) mas também com ions Mn (II) e Mn (III) presentes nas camadas desordenadas deste óxido. Segundo estes autores, a troca de ions Mn (II) por

ions Zn (II) deve-se ao fato destes dois ions possuirem uma energia de estabilização do campo cristalino igual a zero. É importante salientar, que estes autores realizaram seus ensaios de adsorção de ions zinco em condições experimentais diferentes daquelas utilizadas neste trabalho, uma vez que foram empregadas soluções de nitrato de zinco e nitrato de cobalto (III) a $\text{pH} = 4,0$; e portanto as espécies adsorvidas foram ions Zn (II) e Co (III). No trabalho de Lognathan e Bureau foi observado ainda que a quantidade de ions manganês desorvida aumenta com a concentração de equilíbrio de ions Zn (II) e Co (III).

Nesta tese, observa-se que nos sítios de adsorção do ACF/MnO_2 utilizados em baixa concentração de espécies cloroaminzinco (II), a adsorção ocorre com concomitante desorção de ions manganês (II). Já nos sítios utilizados a concentração mais elevada, diclorozinco (II) é adsorvido, ions H^+ são desorvidos e há também desorção de ions manganês para a solução, porém em quantidade menor que aquela observada em baixa concentração de equilíbrio do adsorbato, conforme demonstram as figuras 37(a) e 37(b).

Este comportamento é bastante inesperado, e mostra que a adsorção nos sítios de mais alta afinidade envolve a desorção de manganês (II); por outro lado, estes mesmos sítios parecem ser modificados quando há adsorção de maiores quantidades de diclorozinco (II) e desorção de H^+ , inibindo a saída de Mn (II). A complexidade do comportamento observado indica que deve haver uma forte interdependência entre os diferentes sítios de adsorção. Esta interdependência talvez torne a própria noção

de sítio de adsorção (discreto) inaplicável a este sistema. Esta complexidade e a originalidade deste comportamento impedem, neste momento, a elaboração de um modelo detalhado para a adsorção de diclorozinco (II) neste substrato. Um outro fator que complica a elaboração de tal modelo é a complexidade da espécie adsorvida. Kozawa [45] indicou que ocorre, nestes ensaios, adsorção de diclorozinco (II). Por outro lado, não é impossível que haja uma mudança na própria natureza das espécies adsorvidas, em função da concentração; esta mudança implicaria em mudanças nas características das espécies adsorvidas e portanto, nos produtos da adsorção.

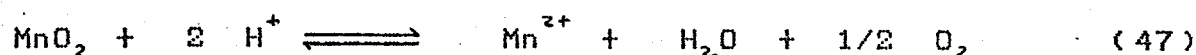
2. Liberação de íons manganês:

No ensaio de adsorção de diclorozinco (II) (método de imersão) houve dessorção de íons manganês do ACF/MnO₂, atingindo concentrações entre 0,4 e 1,6 mM, conforme indicado na figura 37(a). O mesmo se verificou nos ensaios efetuados com Cu (II) (método cromatográfico), nos quais a concentração de íons manganês no efluente situou-se entre 0,02 e 0,3 mM.

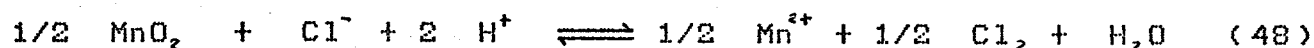
Com relação a liberação de íons manganês para as soluções de Cu (II) ao longo dos ensaios de adsorção dinâmicos observa-se a partir dos experimentos 1 e 2 (figuras 41 e 45) que a concentração de íons manganês dessorvidos aumenta com a concentração de íons Cu (II), passa por um máximo e decresce, tendendo a zero.

Três eventos podem ser os responsáveis pelo aparecimento de íons manganês em solução: a) dissolução de íons manganês presentes em baixos estados de oxidação, no óxido suportado; b) hidrólise do óxido de manganês (IV); c) troca iônica entre íons manganês (II) com íons Cu (II), conforme foi proposto no trabalho de Lognathan e Bureau [75].

No primeiro caso, a dissolução de íons Mn (II) poderia ser explicada segundo Pascal [69]; os dados termodinâmicos mostram que o óxido de manganês (IV) é instável em relação a íons manganês (II) em meio ácido ($\text{pH} < 3,5$). A redução do óxido (equação (47)) é portanto espontânea:



Contudo, a adsorção de diclorozinco (II) foi realizada a $\text{pH}=7,0$, tornando-se este mecanismo pouco provável. Entretanto o óxido de manganês (IV) é instável (solubiliza) em presença de íons cloreto em solução, conforme a reação:



Neste trabalho, a concentração inicial de íons cloreto chega a concentração de 2 M ; podendo assim contribuir para a solubilização parcial do óxido durante a adsorção de diclorozinco (II) segundo a reação indicada pela equação (48).

Atribui-se também a presença de íons manganês em solução nos estados de oxidação (III) e (IV) à dissolução ou hidrólise de íons Mn (III) presentes no próprio óxido ou a um processo de oxidação de íons Mn (II) presentes em solução, uma vez que se conhece que Mn (II) é oxidado em solução amoniaca por oxigênio [95].

A presença de íons manganês em solução com estados de oxidação (III) e (IV) foi percebida neste trabalho, em decorrência da observação de uma mudança na cor do indicador ériocromo T durante a titulação de soluções contendo espécies cloroaminzínco (II), após o ensaio de adsorção de diclorozínco (II) em ACF/MnO₂. Segundo informações obtidas da literatura [95], íons manganês nestes estados de oxidação formam um complexo muito estável com ériocromo T, o qual bloqueia o indicador e além disto o complexo formado decompõe rapidamente por oxidação catalítica causando a mudança de coloração observada experimentalmente.

A simples dissolução de íons Mn (IV) a partir de MnO₂ é considerada desprezível uma vez que a solubilidade deste íons em água a 25° C é muito pequena ($< 1,0 \cdot 10^{-26}$ M) o que pode ser calculado a partir do produto de solubilidade deste óxido, que é da ordem de 10^{-56} [49].

3. Caracterização do óxido de manganês (IV) suportado. Estrutura cristalina e área superficial:

Os difratogramas de raios X do acetato de celulose fibroso e do ACF/MnO₂ (figura 54) não apresentaram nenhuma linha de difração. Disto conclui-se que o acetato de celulose fibroso e o óxido de manganês (IV) suportado em acetato são não-cristalinos.

O valor de área superficial obtido para o óxido de manganês (IV) suportado em acetato de celulose fibroso foi bastante elevado, ou seja 1857 m²/g, e pode ser avaliado com um exemplo hipotético:

— se o MnO₂ fosse formado por partículas esféricas, o raio destas partículas poderia ser assim calculado:

sendo s (área de 1 partícula) = $4\pi r^2$ e $N = 1/(\rho \cdot V)$

onde ρ = densidade (g/cm³) e $V = (4/3)\pi r^3$ (cm³);

S (área de 1 partícula /g) = $s \cdot N$ portanto:

$$S = 4\pi r^2 \cdot [3/(4\pi r^3 \rho)] = 3/(r \cdot \rho)$$

sendo a densidade de óxidos de manganês amorfos $\approx 3,0$ g/cm³ [96], a área de uma partícula por grama será:

$$1/r \text{ (cm}^3/\text{g)} = 1857 \cdot 10^4 \text{ (cm}^3/\text{g)}$$

assim o raio das partículas será igual a 5,4 Å.

Pode-se concluir a partir do alto valor de área superficial obtido neste trabalho, que o óxido de manganês (IV) suportado em acetato de celulose fibroso é um material bastante poroso.

De trabalho realizado neste laboratório por Oliveira, M.G. [91] foram obtidas micrografias eletrônicas do óxido de manganês (IV) suportado em polímeros, as quais indicaram que este óxido se constitui em um gel poroso, o que concorda com o alto

valor de área superficial obtido neste trabalho, que é muito superior mesmo àquele obtido para MnO_2 suportado em polietileno (de alta e baixa densidade) e polietileno tereftalato [91].

A partir do valor de capacidade máxima de adsorção de diclorozinco (II) em ACF/MnO_2 , calculou-se ainda a razão molar $\text{Zn}^{2+}/\text{Mn}^{2+}$ no óxido suportado como segue:

— sendo a capacidade máxima de adsorção $\text{ZnCl}_2/\text{MnO}_2 = 13 \text{ mmol/g}$ e sabendo-se que a massa molar do $\text{MnO}_2 = 86,93$, a razão molar $\text{Zn/Mn} = [13 \cdot 10^{-3} \text{ mol Zn} / (1/86,93) \text{ mol Mn}] = 1,1$.

O valor de razão molar acima obtido, ou seja 1:1 Zn/Mn , indica que não ocorre uma simples adsorção de diclorozinco (II) na superfície do óxido de manganês (IV) suportado, mas sim sugere que ocorra uma adsorção acompanhada por absorção com a formação de uma nova substância, na qual há quantidades praticamente estequiométricas de Zn e Mn, podendo-se sugerir a formação de um novo composto no caso um sólido de fórmula igual a $[\text{ZnMnCl}_2\text{O}_2]$. Em face a estas considerações o termo sorção pode ser mais adequado para descrever o processo observado, que até agora foi denominado por "adsorção". Desta forma o termo mais geral "sorção" passará a ser adotado a partir deste momento.

Uma analogia que pode ser utilizada neste caso, é a seguinte: admitindo-se que o óxido de manganês (IV) suportado em acetato de celulose seja um gel altamente poroso, este material poderia atuar como uma esponja, na qual o diclorozinco (II) seria sorvido de maneira bastante uniforme, ou seja de forma a se obter uma razão molar Zn/Mn 1:1. Sob esta consideração não é de

se estranhar que o comportamento do ACF/MnO₂ seja diferenciado quando este óxido é submetido a diferentes concentrações de cloroaminzínco presentes em solução. Da mesma forma que uma esponja muda de forma, ao encharcar com água, o óxido de manganês (IV) suportado apresenta mudanças nas suas características ao sorver uma maior ou menor quantidade de diclorozínco (II) ou de íons Cu (II) .

4. Efeito da temperatura, pH inicial e avaliação da cinética de sorção de íons Cu (II) sobre o ACF/MnO₂.

Dos ensaios de adsorção de estáticos, a capacidade de sorção máxima do ACF/MnO₂ situou-se em torno de 2,0 mmol/g MnO₂ , tanto para íons Cu (II) como para íons Pb (II). A razão molar Cu/Mn obtida a partir deste valor é 0,17.

Concluiu-se que ocorre quimissorção de íons Cu (II) em ACF/MnO₂ , visto que a cinética de sorção é lenta (24 horas conforme indica a figura 25) e que quanto a maior a temperatura, maior é a capacidade de sorção (figura 23(a)).

A capacidade de sorção de íons Cu (II) em ACF/MnO₂ é afetada pelo pH inicial da solução, conforme mostra a figura 27. Abaixo de pH 2, não há sorção. Porém, para valores de pH inicial superiores ao valor 3 a quantidade de íons Cu (II) sorvida, tornou-se praticamente independente do pH inicial da solução. Em face a estes resultados, conclui-se que provavelmente o pH(PCZ) do óxido de manganês (IV) suportado em acetato de celulose se

situando na faixa $2 < \text{pH} < 3$. Observa-se que esta é a faixa de pH na qual grande parte dos óxidos de manganês amorfos descritos na literatura apresentam seus valores de $\text{pH}(\text{PCZ})$ [65, 71, 77 e 78].

5. Comparações entre os ensaios de adsorção estático e dinâmico:

A tabela 7 mostra a capacidade de sorção de íons Cu (II) em ACF/MnO_2 , a diferentes valores de concentração inicial de Cu (II) . A partir das concentrações iniciais aproximadamente iguais a: 1,0 ; 0,5 e 0,1 mM, observa-se respectivamente os seguintes valores de capacidade máxima de sorção de íons Cu (II) : 0,84, 0,61 e 0,04 mmol/g MnO_2 . Deve ser lembrado que estes dados foram obtidos com um tempo de adsorção de 26 horas, temperatura de 25°C e $\text{pH} = 4,4$.

Dos ensaios de adsorção dinâmicos, a tabela 25 mostra valores de n° de íons Cu (II) sorvidos por grama de MnO_2 iguais a: 0,40 e 0,38 mmol/g MnO_2 respectivamente, para as concentrações de Cu (II) iniciais de 1,0 e 0,5 mM. Já para a concentração de 0,1 mM, foram feitos três ensaios de adsorção dinâmicos a diferentes condições (experimentos 3, 4 e 5) a partir dos quais os valores de n° de íons Cu (II) sorvidos /g MnO_2 foram respectivamente: 0,59 , 0,85 e 0,14 mmol/g MnO_2 . Os ensaios dinâmicos foram realizados a temperatura de 25°C , tempo de adsorção de 3 horas e pH da solução $\approx 5,5$.

Observando-se estes resultados, nota-se que as quantidades de ions Cu (II) sorvidas por grama de MnO_2 obtidas nos ensaios estáticos ao se utilizar concentrações de Cu (II) iniciais > 0,5 mM foram maiores que aquelas obtidas sob um regime dinâmico. Isto foi atribuído ao fato de não ter sido atingida uma saturação do óxido de manganês (IV) suportado nos ensaios de adsorção dinâmicos. Pode-se notar que o tempo de 3 horas não foi suficiente para promover o atingimento da saturação, uma vez que o valor de concentração da solução de ions Cu (II) coletado na saída da coluna cromatográfica no instante $t = 180$ min ainda é menor que o valor da concentração da solução de alimentação. Porém, quando foram empregadas soluções de Cu (II) de concentração inicial aproximadamente igual a 1,0 mM foi observado que o nº de ions Cu (II) sorvidos por grama de MnO_2 obtidos sob regime de adsorção dinâmico foi sempre maior que aquele obtido através do método estático, embora também neste caso o tempo de 3 horas não tenha sido suficiente para saturar o ACP/ MnO_2 .

Os resultados acima indicados, podem ser interpretados segundo a hipótese da existência de uma diferença nas características dos sítios ocupados pelos ions Cu (II), nas diferentes regiões de concentração, de maneira analoga ao que já foi comentado para a adsorção de $ZnCl_2$. Esta diferença pode decorrer de uma reacomodação do óxido de manganês (IV), ao se realizar o ensaio de adsorção a tempos longos e baixas concentrações de ions Cu (II), de modo que sítios inicialmente

ativos, ou seja ativos em presença de baixas concentrações de Cu (II), sejam modificados acarretando uma diminuição na capacidade de adsorção do ACF/MnO₂.

Nas concentrações de íons Cu (II) superiores a 0,5 mM, a reacomodação do óxido de manganês não deve ocorrer, supondo-se que a maioria dos sítios ativos sejam preenchidos por íons Cu (II), antes de haver tempo para a reacomodação se processar.

6. Reversibilidade da sorção de íons Cu (II) em ACF/MnO₂

A sorção de íons Cu (II) sobre o ACF/MnO₂ é pouco reversível. Isto é observado ao se comparar os resultados indicados na tabela 25. Desta tabela nota-se que nos experimentos 2, 3, 4 e 5 não ocorreu nenhuma dessorção de íons Cu (II) após a lavagem da coluna empacotada com ACF/MnO₂ com água bidestilada por 30 min. Já com relação ao experimento 1 nota-se que aproximadamente 3 % dos íons Cu (II) inicialmente adsorvidos, foram dessorvidos durante a lavagem da coluna.

A dessorção de íons Cu (II) no caso do experimento 1 pode estar relacionada com os seguintes fatos: neste ensaio a sorção de íons Cu (II) em ACF/MnO₂ deve ter envolvido sítios do óxido de manganês (IV) de alta e baixa afinidade por íons Cu (II), uma vez que neste experimento foi utilizada uma alta concentração de Cu (II). Ao se lavar o ACF/MnO₂ com água bidestilada, íons Cu (II) podem ter sido dessorvidos de alguns

sítios de mais baixa afinidade. Além disto, observa-se que neste ensaio o óxido de manganês suportado, já encontra-se próximo da saturação; de maneira que o adsorvente está em uma situação na qual a dessorção de parte dos íons mais fracamente sorvidos é favorecida.

Nos ensaios dinâmicos 2, 3, 4 e 5 não foi observada dessorção de íons Cu (II) possivelmente porque nestes casos, foram empregadas soluções de baixas concentrações de íons Cu (II), sendo utilizados na sorção os sítios de mais alta afinidade. Nestes ensaios o adsorvente encontra-se longe de uma saturação.

A baixa quantidade de íons Cu (II) dessorvidos, observada nestes ensaios, se constitui em mais uma evidência de que a sorção de íons Cu (II) em ACF/MnO₂ é de natureza química.

Dos ensaios de adsorção estáticos e dinâmicos pode-se concluir que o ACF/MnO₂ é um material com propriedades adsorventes bastante interessantes, que poderia ser utilizado como um filtro na remoção de metais pesados de água, a baixas concentrações destes íons em solução. Deve-se observar contudo, que associada à sorção do metal pesado há dessorção de íons manganês para a solução.

7. Análise termogravimétrica:

Dos resultados da análise termogravimétrica do ACF/ MnO_2 e do acetato não impregnado (figura 53) pode-se concluir que a incorporação de óxido de manganês ao acetato de celulose acarreta uma diminuição na temperatura de decomposição do acetato, de aproximadamente 100°C .

Este comportamento pode ser entendido de pelo menos duas maneiras: 1) quando o acetato de celulose é submetido a solução ácida de permanganato de potássio, provavelmente ocorre uma oxidação das fibras a qual acarreta a diminuição na temperatura de decomposição observada; 2) a diminuição na temperatura de decomposição do acetato de celulose quando este polímero está impregnado com óxido de manganês pode decorrer simplesmente do fato de que nestas condições o acetato de celulose é aquecido na presença de um agente oxidante (o MnO_2) o qual facilita a degradação das fibras.

V . REFERÊNCIAS:

- [1] DIXON, D.R.. Interaction of Alkaline-Earth-Metal Ions with Magnetite. Colloids and Surfaces, **13**: 273-286 (1985).
- [2] LITTLE, B.J. & ZSOLNAY, A. Chemical Fingerprinting of Adsorbed Organic Materials on Metal Surfaces. Journal of Colloid and Interface Science, **104**(1): 79-86 (1985).
- [3] GEBHARDT, J.E. & FUERSTENAU, D.W.. The Effect of Trace Surfactant Impurities on the Adsorption of Sodium Dodecylsulfonate. Journal of Colloid and Interface Science, **101**(1): 278-279 (1984).
- [4] GEBHARDT, J.E. & FUERSTENAU, D.W.. Adsorption of Polyacrylic Acid at Oxide/Water Interfaces. Colloids and Surfaces, **7**: 221-231 (1983).
- [5] JACOBASCH, H.. Characterization of the Adhesion Properties of Polymers by Electrokinetic Measurements. Die Angewandte Makromolekulare Chemie, **128**: 47-69 (1984).
- [6] MPANDOU, A. & SIFFERT, B.. Sodium Carboxylat Adsorption onto TiO₂ : Shortest Chain Length Allowing Hemicelle Formation and Shear Plane Position in the Electric Double Layer. Journal of Colloid and Interface Science, **102**(1): 139-145 (1984).

- [7] GIROD, G. et alii. Adsorption of Partially Hydrolyzed Polyacrylamides on Titanium Dioxide. Journal of Colloid and Interface Science, 121(1): 265-272 (1988).
- [8] VORDONIS, L. et alii. Determination of the Point of Zero Charge, Surface Acidity Constants, and Relative Concentration of the Charged Surface Groups of γ -Aluminas Used as Carriers. Langmuir, 2: 281-283 (1986).
- [9] ELTEKOVA, N.A. et alii. Adsorption of Aromatic Compounds from Solutions on Titanium Dioxide and Silica. Langmuir, 3: 951-957 (1987).
- [10] GREILING, H.D. & LIESER, K.H.. Properties of ThO_2 , UO_2 and PuO_2 as Function of Pretreatment and their Dissolution in HNO_3 . Radiochimica Acta, 35: 79-89 (1984).
- [11] KLEIJN, J.M. & LYKLEMA, J.. The Electrical Double Layer on Oxides: Specific Adsorption of Chloride and Methylviologen on Ruthenium Dioxide. Journal of Colloid and Interface Science, 120(2): 510-521 (1987).
- [12] OOI, K. et alii.. Recovery of Lithium from Seawater by Manganese Oxide Adsorbent. Separation Science and Technology, 21(8): 755-766 (1986).

- [13] DING, T. et alii.. A Generalized Treatment of Adsorption of Methane onto Various Zeolites. Langmuir, 4: 392-396 (1988).
- [14] SEVENICH, G.J. & FRITZ, J.S.. Metal Ion Selectivity on Sulfonated Cation-Exchange Resins of Low Capacity. Journal of Chromatography, 371: 361-372 (1986).
- [15] EVERETT, D.H.. Adsorption from Solution. In: GOODWIN, J.W. (editor). Colloidal Dispersions. The Royal Society of Chemistry Burlington House, London (1982), p. 71-95 .
- [16] ADAMSON, A.W., Physical Chemistry of Surfaces. 4 ed.. John Wiley & Sons, New York , (1982), cap. V, XI, XVI, e XVII.
- [17] EVERETT, D.H.. Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units; Apendix II, Part I, Definitions, Terminology and Symbols, in Colloid and Surface Chemistry. Pure and Applied Chemistry, 31: 579-638 (1972).
- [18] EVERETT, D.H.. Reporting Data on Adsorption from Solution at the Solid/Solution Interface. Pure and Applied Chemistry, 58(7): 967-984 (1986).

- [19] GILES, C.H. et alii. Studies in Adsorption. Part XI. A System of Classification of Solution Adsorption Isotherms, and its Use in Diagnosis of Adsorption Mechanisms and in Measurement of Specific Surface Areas of Solids. Journal of the Chemical Society, 3973-3993 (1960).
- [20] CONNOR, P. & OTTEWILL, R.H.. The Adsorption of Cationic Surface Active Agents on Polystyrene Surfaces. Journal Colloid and Interface Science, 37: 642-651 (1971).
- [21] LANGMUIR, I.. The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum. Journal of the American Society, 40: 1361-1403 (1918).
- [22] VAN RIEMSDIJK, W.H. et alii.. Metal Ion Adsorption on Heterogeneous Surfaces: Adsorption Models. Journal of Colloid and Interface Science, 116(2): 511-522 (1987).
- [23] RAKOTONARIVO, E. et alii.. Study of the Adsorption of Long Chain Alkylsulfonates from Aqueous Solutions on Aluminum Hydroxide Gels. Colloids and Surfaces, 9: 273-292 (1984).

- [24] SUDA, Y. et alii. Adsorption of Alcohols on Titanium Dioxide (Rutile) Surface. Langmuir, 3: 99-104 (1987).
- [25] ZHANG, Y. et alii. Interactions of Metal Hydrous Oxides with Chelating Agents. 7. Hematite-Oxalic Acid and -Citric Acid Systems. Langmuir, 1: 201-206 (1985).
- [26] HANSEN, R.S. & CRAIG, R.P.. The Adsorption of Aliphatic Alcohols and Acids from Aqueous Solutions by Non-Porous Carbons. Journal of Physical Chemistry, 58: 211-215 (1954).
- [27] BRUNAUER, S. et alii. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. Journal of the American Chemical Society, 60: 311-319 (1938).
- [28] ADAMSON, A.W. & DORMANT, L.. Adsorption of Nitrogen on Ice at 78 K. Journal of the American Chemical Society, 88: 2055 -2057 (1966).
- [29] MANES, M. & HOFER, L.J.E.. Application of the Polanyi Adsorption from Solution on Activated Carbon. The Journal of Physical Chemistry, 73(3): 584-590 (1969).

- [30] LIKLEMA, J.. Fundamentals of Electrical Double Layers in Colloidal Systems. In: GOODWIN, J.W. (editor). Colloidal Dispersions. The Royal Society of Chemistry Burlington House, London (1982), p. 47-70.
- [31] STERN, O.. Zur Theorie der Elektrolytischen Doppelschicht. Zeitschrift fur Elektrochemie, 30: 508-516 (1924).
- [32] PARFITT, G.D. & ROCHESTER, C.H.. Adsorption from Solution at the Solid/Liquid Interface, Academic Press Inc, Ltd. London, (1983), cap. 1 e 5.
- [33] GRAHAME, D.C.. The Electrical Double Layer and the Theory of Electrocapillarity. Chemical Reviews, 41: 441-501 (1947).
- [34] GRAHAME, D.C.. Discreteness-of-Charge-Effects in the Inner Region of the Electrical Double Layer. Zeitschrift fur Elektrochemie, 63(3): 264-274 (1958).
- [35] LEVINE, S. & BELL, G.M. An Extension to the Stability Theory of Lyophobic Colloids. Journal of Colloid Science, 17: 838-856 (1962).
- [36] HELFFERICH, F.. Ion Exchange. McGraw-Hill Book Company, Inc. New York; (1962), p. 11-25.

- [37] BRECK, D.W.. Crystalline Molecular Sieves. Journal of Chemical Education, 41(12): 678-689 (1964).
- [38] MILLER, J.D. et alii.. Dextrin Adsorption by Oxidized Coal. Colloids and Surfaces, 8: 137-151 (1983).
- [39] CILENSE, M. et alii. Impregnação de carvão com Metal. I. Sorção de Prata no Carvão Vegetal e Mineral. Eclética Química, São Paulo, 9: 1-12 (1984).
- [40] STACH, H.. Chemische Struktur und Einsatzmöglichkeiten der Ionenaustauscher aus Kohlen. Angewandte Chemie, 65: 564 (1953).
- [41] KRAUS, K. A. & PHILLIPS, H.O.. Anion Exchange Studies. XIX. Anion Exchange Properties of Hydrrous Zirconium Oxide. Journal of the American Chemical Society, 78: 249 (1956).
- [42] DONALDSON, J. D. & FULLER, M. J.. Ion Exchange Properties of Tin (IV) Materials - I. Hydrrous Tin (IV) Oxide and Its Cation Exchange Properties. Journal of Inorganic & Nuclear Chemistry, 30: 1083 (1968).

- [43] FULLER, M.J.. Inorganic Ion Exchange Chromatography on Oxides and Hydrous Oxides. Chromatographic Reviews, 14: 45-76 (1971).
- [44] GIRARDI, F. et alii. Radiochemical Separations by Retention on Ionic Precipitate Adsorption Tests on 11 Materials. Journal of Radioanalytical Chemistry, 5: 141-171 (1970).
- [45] KOZAWA, A.. On an Ion-Exchange Property of Manganese Dioxide. Journal of the Electrochemical Society, 106: 552-556 (1959).
- [46] GABANO, J.P. et alii. Etude des Proprietes de Surface du Bioxyde de Manganese. Eletrochimica Acta, 10: 947-963 (1965).
- [47] TAMURA, H. et alii. Acid-Base Properties of MnO₂ with and without Heat Treatment. Proceedings of the 2nd Batteries Symposium, Graz, (1985), V. 2.
- [48] DONALDSON, J. D. & FULLER, M. J. Ion Exchange Properties of Tin (IV) Materials -III. Anion Exchange and further Cation Exchange Studies on Hydrous Tin (IV) Oxide. Journal of Inorganic & Nuclear Chemistry, 32: 1703 (1970).

- [49] MURRAY, J.W. The Surface Chemistry of Hydrous Manganese Dioxide. Journal of Colloid and Interface Science, 46 (3): 357 - 371 (1974).
- [50] KORSHUNOV, S. P. & VERESHCHAGIN, L.I.. Oxidation of Organic Compounds with Active Manganese Dioxide. Russian Chemical Reviews, 35(12): 942-957 (1966).
- [51] METH-COHN, O. & SUSCHITZKY, H.. Manganese Dioxide Oxidation of Organic Nitrogen Compounds in Neutral Media. Chemistry and Industry, 5: 443-450 (1969).
- [52] Encyclopedia of Chemical Technology, HAY, J.O.. 2 ed., John Wiley & Sons, Inc.; New York, (1963), V. 13, p. 1-55.
- [53] WELLS, A.F.. Structural Inorganic Chemistry. 5 ed.. Clarendon Press, London, (1984), p. 553-557.
- [54] KEMMETT, R.D.W.. Manganese. In: BAILAR Jr. J.C. (editor) Comprehensive Inorganic Chemistry, 1 ed., Pergamon Press, New York, (1973), v.3, p. 798-805.
- [55] BALISTRIERI, L.S. & Murray, J. W. The Surface Chemistry of Sediments from the Panama Basin: The Influence of Mn oxides on metal adsorption. Geochimica et Cosmochimica Acta, 50: 2235-2243 (1986).

- [56] MURRAY, J. W.. The Interaction of Metal Ions at the Manganese Dioxide-Solution Interface. Geochimica et Cosmochimica Acta, 39: 505-519 (1975).
- [57] MURRAY, D.J. et alii. The Adsorption of Aqueous Metal on Colloidal Hydrous Manganese Oxide. Advanced Chemical Series, 79: 74-81 (1968).
- [58] GOLDBERG, E.D.. Marine Geochemistry 1. Chemical Scavengers of the Sea. Journal of Geology, 62: 249-265 (1954).
- [59] KRAUSKOPF, K.B.. Factors Controlling the Concentration of thirteen rare metals in sea water. Geochimica et Cosmochimica Acta, 9: 1-32b (1956).
- [60] KANUNGO, S.B.. Physicochemical Properties of MnO₂ and MnO₂-CuO and Their Relationship with the Catalytic Activity for H₂O₂ Decomposition and CO Oxidation. Journal of Catalysis, 58: 419-435 (1979).
- [61] VOSBURG, W.C.. The Manganese Dioxide Electrode. Journal of the Electrochemical Society, 106: 839-845 (1959).

- [62] MAXWELL, K.H. & THIRSK, H.R.. Structural Properties and the Relative Electrode Potentials of Synthetic Manganese Dioxides. Part II. The Characterization and the Relative Electrode Potentials of the α -, γ -, and δ - Oxides. Journal of the Chemical Society **40**: 54-67 (1955).
- [63] HUBER, R. Leclanché Batteries. In: KORDESCH, K.V.. Batteries, Manganese Dioxide. Marcel Dekker, Inc, New York ,(1974), V.1.
- [64] RUBIRA, A.F. & GALEMBECK, F.. Surface Modification of Polyolefins and Fluorocarbons: Catalytic Activity of the Modified Polymers. IV Japan-Brazil Symposium on Science and Technology, Vol. I : 341-348 (1984).
- [65] KANUNGO, S. B. & PARIDA, K.M.. Adsorption of Cu on Various Crystalline Modifications of MnO₂ at 300 K. Journal of Colloid and Interface Science, **98**: 245-251 (1984).
- [66] JOHNSON, R.S. & VOSBURG, C.. The Reproducibility of the Manganese Dioxide Electrode to the Discharge Characteristics. Journal of the Electrochemical Society, **106**: 317-322 (1952).

- [67] KORDIESCH, K. et alii. The Rechargeability of Manganese Dioxide in Alkaline Electrolyte. Electrochimica Acta, 26(10): 1495-1504 (1981).
- [68] VOINOV, M.. On the Stoichiometry of Lithium Insertion in Manganese Dioxide. Electrochimica Acta, 26(10): 1373-1376 (1981).
- [69] PASCAL, P.. Nouveau Traité de Chimie Minérale. Masson et c^{ie} éditeurs, (1960), Tome XVI, p. 1009- 1024.
- [70] WADSLEY, A.D. & WALKLEY, B.A.. The Structure and Reactivity of the Oxides of Manganese. Review of Pure and Applied Chemistry, 1(4): 203-213 (1951).
- [71] KANUNGO, S. B. & PARIDA, K.M.. Interfacial Behavior of Some Synthetic MnO₂ Samples during Their Adsorption of Cu⁺⁺ and Ba²⁺ from Aqueous Solution at 300 K. Journal of Colloid and Interface Science, 98(1): 252-260 (1984).
- [72] TAYLOR, R.M.. The Association of Mn and Co in Solid - further Observations. Journal of Soil Science, 19: 77-80 (1968).

- [73] TAYLOR, R.M. & McKenzie, R.M. The Association of Trace Elements with Manganese Minerals in Australian Soils. Australian Journal of Soil Research, 4: 29-39 (1966).
- [74] JENNE, E.A.. Controls on Mn, Fe, Co, Ni, Cu and Zn Concentrations in Solid and Water; the Significant Role of hydrous Mn and Fe oxides. Advanced Chemical Series, 73: 337-387 (1968).
- [75] LOGANATHAN, P. & BURAU, R.G.. Sorption of Heavy Metal Ions by a Hydrous Manganese Oxide. Geochimica Acta, 37: 1277-1293 (1973).
- [76] BURNS, R.G.. The Uptake of Cobalt into Ferromanganese Nodules Soils and Synthetic Manganese (IV) Oxides. Geochimica Cosmochimica Acta, 40: 95 (1976).
- [77] MORGAN, J.J. & STUMM, W.. Colloid-Chemical Properties of Manganese Dioxide. Journal of Colloid Science, 19: 347- 359 (1964).
- [78] HEALY, T.W. et alii. The Effect of Crystal Structure on the Surface Properties of a Series of Manganese Oxides. Journal of Colloid and Interface Science, 21: 435-444 (1966).

- [79] POSSELT, H.S. et alii. Cation Sorption on Colloidal Hydrous Manganese Dioxide. Environmental Science and Technology, 2(12): 1087-1093 (1968).
- [80] ASH, S.G. et alii. A High-Precision Apparatus for the Determination of Adsorption at the Interface between a Solid and a Solution. The Journal of Chemical Thermodynamics, 5: 239-246 (1973).
- [81] SHARMA, S.C. & FORT Jr, T.. Adsorption from Solution via Continuous Flow Frontal Analysis Solid-Liquid Chromatography. Journal of Colloid and Interface Science, 43(1): 36-42 (1973).
- [82] SCHAY, G. et alii.. Simplified Modes of Determination of Sorption Isotherms by Frontal Chromatography. Acta Chimica Academiae Scientiarum Hungaricae, 71(1): 23-30 (1972).
- [83] WANG, H.L. et alii.. Solution Adsorption from Liquid Chromatography. Journal of Colloid and Interface Science, 66(1): 152-165 (1978).
- [84] NUNN, C.C. et alii.. A Direct Method for Measuring Adsorption from Solution onto Solids. Journal of the Colloid and Interface Science, 80 (2): 598-605 (1981).

- [85] NUNN, C.C. & EVERETT, D.H.. A Note on the Determination of Adsorption from Solution. Journal Chemical Society Faraday Transation I, 79: 2953-2954 (1983).
- [86] Encyclopedia of Chemical Technology, SPRAGUE, S.B. & HORNER, L.I.. 2 ed. John Wiley & Sons, Inc. New York. (1963), V.3, p. 419-454.
- [87] COSTA, A.C.. Modificação de Superfície de Poliolefinas. Tese de Mestrado - Campinas (1982).
- [88] RUBIRA, A.F. et alii. Polyethylene and Polypropilene Surface. Modification by Impregnation with Manganese (IV) Oxide. Colloids anf Surfaces, 15: 63-73 (1985).
- [89] RUBIRA, A.F. et alii. Polymer-Supported MnO . Properties of a Polymer Metal Oxide Surface Composite. 4th International Meeting on Polymer Science and Technology, 373 -379 (1985).
- [90] COSTA, R.A. et alii. Adesão de Polietileno: Pré-Tratamento com Permanganato de Potássio. Anais do 2 Encontro sobre materiais na indústria eletrônica e de telecomunicações. CPqD/Telebrás-Campinas-SP, (1986), p. 21 - 36.

- [91] OLIVEIRA, M.G.. Caracterização de óxidos de Manganês (IV) Suportados em Polietileno. Tese de Mestrado - Campinas (1986).
- [92] COSTA, R.A.. Polietileno pré-tratado para adesão, caracterização das superfícies tratadas e obtenção de juntas adesivas. Tese de Mestrado - Campinas (1987).
- [93] VOGEL, A.I.. A Text Book of Quantitative Inorganic Analysis. 3 ed., Longman, London, (1961), p. 787, 282, 1160, 348, 358, 901, 432.
- [94] HINCHEM, J.D.. Practical Statistics for Chemical Research. Methuen & Co Ltd, Missouri (1969), p. 17-32.
- [95] FLASCHKA, H.A.. EDTA Titrations. 2nd ed. Pergamon Press, London, (1964), p. 42 e 81.
- [96] CRC Handbook of Chemistry and Physics, 60 ed., WEAST, C.R. (editor), CRC Press Inc., Florida, (1979-1980), B-130, F- 11.