UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA
Programa de Pós-Graduação em Química

FLÁVIA ALVES FERREIRA

**Estudos da modificação da resina não-iônica
Amberlite XAD-7 com monoetanolamina (MEA)
para retenção de espécies de S(IV)**

São Paulo
03/08/2007

FLÁVIA ALVES FERREIRA

**Estudos da modificação da resina não-iônica
Amberlite XAD-7 com monoetanolamina (MEA)
para retenção de espécies de S(IV)**

Dissertação apresentada ao Instituto
de Química da Universidade de São Paulo
para obtenção do Título de Mestre em
Química (Química Analítica)

Orientadora: Profa. Dra. Maria Encarnación Vázquez Suárez Iha

São Paulo
2007

Flávia Alves Ferreira

Estudos da modificação da resina não-iônica Amberlite XAD-7 com
monoetanolamina (MEA) para retenção de espécies de S(IV)

Dissertação apresentada ao Instituto
de Química da Universidade de São Paulo
para obtenção do Título de Mestre em
Química (Química Analítica)

Aprovado em: _____

Banca Examinadora

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

*“...De tudo ao meu amor, serei atento antes,
e com tal zelo e sempre e tanto,
que mesmo em face do maior encanto,
dele se encante mais meu pensamento...”*

*Ao meu querido e amado esposo
Cleber Gonçalves Ferreira, por seu amor
inigualável, dedicação, companheirismo
e pelos maravilhosos momentos vividos.
Ser humano raro, de ações e pensamentos nobres.*

*Aos meus queridos pais, **Lia e José Carlos**,
por todo o amor, carinho, apoio e sabedoria
nos momentos de dificuldade e por saber que
sempre estarão ao meu lado, me apoiando e
torcendo por mim.*

*Aos meus queridos irmãos e familiares Adna, Hosana,
Júnior, Rodrigo, Eduardo, Luiz, Terezinha, Silmara,
Cláudia e Mauro pelo carinho, amizade, companheirismo
e pelos deliciosos momentos de felicidade.*

*À minha querida orientadora **Profa. Maria Encarnación, Nita**, por toda a sua dedicação e empenho sem limites em todas as etapas de realização deste trabalho. Agradeço a oportunidade e confiança em mim depositadas, assim como toda a amizade, companheirismo e carinho. Exemplo a ser seguido tanto em relação a atuação profissional, quanto em sua conduta pessoal. Humildade e sabedoria são duas de suas várias qualidades, que eu mais admiro. Nita, muito obrigada por tudo!*

AGRADECIMENTOS

Aos amigos do LABEQ Patrícia, Wanessa, Mariana, Grazi, Sidnei e Carlos pelo apoio, amizade e auxílio nos momentos difíceis.

Ao Prof. Luiz Carlos Salomão (in memoriam), pela autorização para a realização deste curso.

Aos amigos da UPM Eva Cristina, Danielle Polidório, Simone, Liuba, Iara, Cris, Rafa, Domingos, José Carlos, Adailson, Silvio, Luiz Henrique, André e Édson pela amizade, incentivo, companheirismo e pelo apoio na realização deste trabalho e amizade.

RESUMO

Ferreira, F. A. **Estudos da modificação da resina não-iônica Amberlite XAD-7 com monoetanolamina (MEA) para retenção de espécies de S(IV)**. 2007. 87p. Dissertação de Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

A monoetanolamina (MEA) é um composto bifuncional pertencente à classe dos amino-álcoois, muito utilizado em processos industriais envolvendo a remoção de gases ácidos como SO_2 , CO_2 e H_2S . A resina Amberlite XAD-7 é uma resina não-iônica de polaridade intermediária muito utilizada em procedimentos de pré-concentração de compostos orgânicos e íons metálicos.

Neste trabalho, estudou-se a interação entre a superfície da resina XAD-7 e a MEA. Massas conhecidas da resina foram colocadas em contato com soluções de MEA em concentrações conhecidas, sob agitação durante certo intervalo de tempo. A quantidade de MEA adsorvida foi calculada considerando-se a diferença entre a concentração inicial e a concentração remanescente no sobrenadante, ambas obtidas a partir de medidas de absorvância, com utilização da reação de Berthelot modificada.

Modelos cinéticos de pseudo-primeira e -segunda ordens, além do modelo de difusão intra-partícula, foram aplicados aos dados experimentais obtidos no estudo cinético. Entre estes modelos aplicados, o de pseudo-segunda ordem apresentou excelente ajuste aos dados experimentais. O estudo realizado em um determinado tempo de contato e variando-se a concentração inicial de MEA forneceu resultados experimentais que foram aplicados a três modelos de isotermas (Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich). Destes ajustes, que mostraram excelente concordância, foram obtidos diferentes parâmetros termodinâmicos que definiram algumas características do processo de adsorção.

Finalmente, estudos preliminares evidenciaram a retenção de SO_3^{2-} na superfície da resina XAD-7 modificada com MEA, mostrando a possibilidade da utilização da XAD-7/MEA para extração de SO_3^{2-} presente em soluções ou de SO_2 recolhido em solução alcalina.

Palavras-chave: Monoetanolamina, XAD-7, reação de Berthelot, cinética, isotermas, Enxofre(IV).

ABSTRACT

Ferreira, F. A. **Studies about the loading of monoethanolamine (MEA) onto the non-ionic Amberlite XAD-7 resin for retention of S(IV) species.** 2007. 87p. Masters Thesis - Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Monoethanolamine (MEA) is a bifunctional compound which belongs to the amino-alcohol group, and it is widely used in industrial “sweetening process”, which is based on the acidic gas (such as SO₂, CO₂ and H₂S) absorption. Amberlite XAD-7 is a non-polar resin with an intermediate polarity used to pre-concentrate organic compounds and transition metals.

In this work, the interaction between the resin surface and MEA was studied. Known amounts of the resin were kept in contact with aqueous solutions of MEA and shaken under a constant rotation and during some defined intervals of time. The amount of adsorbed MEA was calculated as the difference between the initial concentration and remained concentration in the supernatant solution, which was determined applying the Berthelot’s reaction and the spectrophotometry.

Kinetic models of pseudo-first and -second orders and intra-particle diffusion model were applied on experimental data collected from the kinetic study. Among these methods, the pseudo-second order model fulfilled fit on those experimental data. The experiments carried out under a constant time, but by changing the initial MEA concentration, led to other experimental data which were applied to three different isotherm models (Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich). Each model showed a good fit, and for each one, different thermodynamic parameters were calculated and used to describe some adsorption characteristics.

Finally, preliminary studies on the retention of SO₃²⁻ onto the resin surface, previously modified with MEA, showed the possibility to extract SO₃²⁻ found in aqueous solutions or SO₂ recovered in alkaline media.

Keywords: Monoethanolamine, XAD-7, Berthelot reaction, kinetic, isotherms, Sulphur(IV)

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1	Estrutura química do polímero adsorvente Amberlite XAD-7.....	06
Figura 2	Processamento de gás para remoção de CO ₂ e H ₂ S com solução de monoetanolamina 2,46 mol L ⁻¹ , 15% (m/v).....	17
Figura 3	Classificação de Brunauer de isothermas. Na ordenada está relacionada a massa adsorvida do adsorbato dividida pela massa do adsorvente e na abscissa tem-se a concentração de equilíbrio do adsorbato em contato com o adsorvente.....	31
Figura 4	Variação da condutividade vs volume de titulante. Curvas de titulação condutimétrica da solução de MEA, em excesso de HCl 0,1019 mol L ⁻¹ , com solução de NaOH 0,1046 mol L ⁻¹	45
Figura 5	Espectro da solução de MEA 6,98 x 10 ⁻⁵ mol L ⁻¹ depois de tratada por Berthelot modificada.....	51
Figura 6	Valores de absorbância do composto colorido com as soluções de MEA (a) 3,64 x 10 ⁻⁵ mol L ⁻¹ e (b) 9,50 x 10 ⁻⁵ mol L ⁻¹ obtidas com a reação de Berthelot modificada a 25°C e λ = 700 nm, em função do tempo.....	54
Figura 7	Espectros de absorção da MEA, submetida à reação de Berthelot modificada, em meio aquoso, (a) 1,99 x 10 ⁻⁵ mol L ⁻¹ ; (b) 2,98 x 10 ⁻⁵ mol L ⁻¹ ; (c) 3,97 x 10 ⁻⁵ mol L ⁻¹ ; (d) 4,97 x 10 ⁻⁵ mol L ⁻¹ ; (e) 6,21 x 10 ⁻⁵ mol L ⁻¹ ; (f) 7,45 x 10 ⁻⁵ mol L ⁻¹ ; caminho óptico de 1,00 cm e cubetas de quartzo.....	55
Figura 8	Curva analítica da MEA, obtida com a reação de Berthelot modificada, caminho óptico de 1,00 cm, λ _{analítico} = 700 nm e cubetas de quartzo.....	55
Figura 9	Espectros de absorção da solução de MEA (reação de Berthelot) 5,05 x 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ , após os tempos de contato com a resina (1 a 300) min.....	56
Figura 10	Variação da massa de MEA adsorvida por massa de XAD-7 (g/g) em função do tempo. Concentração de MEA 5,05 x 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ , m XAD-7 ≅ 0,2 g.....	57

Figura 11	Variação da massa de MEA adsorvida por massa de XAD-7 (g/g) em função do tempo. Concentrações de MEA: $1,99 \times 10^{-4}$ mol L ⁻¹ (■); $5,05 \times 10^{-4}$ mol L ⁻¹ (▲); $6,96 \times 10^{-4}$ mol L ⁻¹ (●) e $9,93 \times 10^{-4}$ mol L ⁻¹ (◆); m XAD-7 $\cong 0,2$ g.....	58
Figura 12	Variação de $\log (q_{\max} - q_t)$ em função do tempo (equação do modelo de pseudo-primeira ordem). Concentrações iniciais de MEA (a) $1,99 \times 10^{-4}$; (b) $5,05 \times 10^{-4}$; (c) $6,96 \times 10^{-4}$ e (d) $9,93 \times 10^{-4}$ mol L ⁻¹ ; m XAD-7 $\cong 0,2$ g.....	60
Figura 13	Variação de t/q_t em função do tempo (equação do modelo de pseudo-segunda ordem). Concentrações de MEA (a) $1,99 \times 10^{-4}$; (b) $5,05 \times 10^{-4}$; (c) $6,96 \times 10^{-4}$ e (d) $9,93 \times 10^{-4}$ mol L ⁻¹ ; m XAD-7 $\cong 0,2$ g.....	61
Figura 14	Valores da massa de MEA adsorvida versus raiz quadrada do tempo (equação do modelo de difusão intrapartícula). Concentrações de MEA: (a) $1,99 \times 10^{-4}$; (b) $5,05 \times 10^{-4}$; (c) $6,96 \times 10^{-4}$ e (d) $9,93 \times 10^{-4}$ mol L ⁻¹ ; m XAD-7 $\cong 0,2$ g.....	64
Figura 15	(a) isoterma de Langmuir; (b) isoterma de Langmuir linearizada. Concentrações de MEA $(2,98 \text{ a } 9,93) \times 10^{-4}$ mol L ⁻¹ , massa da resina Amberlite XAD-7 $\cong 0,2$ g e tempo de contato de 60 minutos. (c) (c) dados experimentais mostrados na figura (a) acrescidos do valor de massa máxima adsorvida calculada pelo modelo de Langmuir. A curva traçada foi calculada com os parâmetros obtidos com o modelo de Langmuir.....	66
Figura 16	Isoterma de Freundlich linearizada; concentrações de MEA $(2,98 \text{ a } 9,93) \times 10^{-4}$ mol L ⁻¹ , massa da resina Amberlite XAD-7 $\cong 0,2$ g e tempo de contato de 60 minutos.....	67
Figura 17	Isoterma de Dubinin-Radushkevich (D-R); concentrações de MEA $(2,98 \text{ a } 9,93) \times 10^{-4}$ mol L ⁻¹ , massa da resina Amberlite XAD-7 $\cong 0,2$ g e tempo de contato de 60 minutos.....	68
Figura 18	Massa de SO_3^{2-} adsorvida por grama de resina modificada, XAD-7/MEA, no modo dinâmico, SO_3^{2-} $1,76 \times 10^{-3}$ mol L ⁻¹ (10,0 mL), massa de XAD-7/MEA $\cong 0,2$ g e tempo de contato 10, 20 e 60 minutos.....	72

- Figura 19 Porcentagem de SO_3^{2-} adsorvido na resina modificada, XAD-7/MEA, no modo dinâmico, SO_3^{2-} $1,76 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, massa de (XAD-7/MEA) $\cong 0,2 \text{ g}$ e tempo de contato 10, 20 e 60 minutos.. 73
- Figura 20 Massa de SO_3^{2-} adsorvida por grama de resina modificada, XAD-7/MEA, no modo estático, SO_3^{2-} $1,76 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, massa de XAD-7/MEA $\cong 0,2 \text{ g}$ e tempo de contato 1, 2, 3 e 4 horas..... 74
- Figura 21 Porcentagem de adsorção de SO_3^{2-} em resina modificada (XAD-7/MEA) no modo estático, SO_3^{2-} $1,76 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, massa de (XAD-7/MEA) $\cong 0,2 \text{ g}$ e tempo de contato 1, 2, 3 e 4 horas..... 75

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Condições ótimas para sorção e dessorção dos íons metálicos frente a Amberlite XAD-7 modificada com alaranjado de xilenol.....	09
Tabela 2	Algumas propriedades físicas da monoetanolamina.....	15
Tabela 3	Faixas de linearidade e limites de detecção determinados para a quantificação de amônia utilizando a reação de Berthelot ou sua versão modificada.....	26
Tabela 4	Dados termodinâmicos para a adsorção de azinfosmetil em biosorvente.....	28
Tabela 5	Principais diferenças entre adsorção física e química.....	30
Tabela 6	Classificação de Brunauer e descrição das isotermas.....	31
Tabela 7	Parâmetros calculados pelo modelo de isoterma de Langmuir para o sistema lodo-corante (RB-5).....	34
Tabela 8	Parâmetros calculados do modelo de isoterma de Freundlich...	36
Tabela 9	Parâmetros obtidos da equação de Freundlich.....	37
Tabela 10	Parâmetros obtidos da equação de Dubinin-Radushkevich.....	40
Tabela 11	Propriedades e especificações da resina Amberlite XAD-7	43
Tabela 12	Concentrações dos reagentes das soluções A, B e C, utilizadas para formar o diazo composto com a monoetanolamina $6,98 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$	52

Tabela 13	Valores de comprimento de onda (λ_{max}) de absorbância máxima e absorbância (A) obtidos com uma solução de MEA $7,45 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ após reação de Berthelot modificada a 6°C e 25°C	53
Tabela 14	Valores de k_2 (constante cinética do modelo de pseudo-segunda ordem), $q_{\text{calc}}^{\text{max}}$ (massa máxima de MEA adsorvida/massa de XAD-7 calculada), $q_{\text{exp}}^{\text{max}}$ (massa máxima de MEA adsorvida/massa de XAD-7 experimental) e r^2 (coeficiente de correlação) obtidos para diferentes concentrações de MEA.....	62
Tabela 15	Parâmetros calculados a partir das equações de Langmuir, Freundlich e Dubinin - Radushkevich (D-R) para a adsorção de MEA em Amberlite XAD-7.....	69
Tabela 16	Parâmetros calculados a partir das equações de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich (D-R) para a adsorção de DPKSH e MEA em Amberlite XAD-7.....	70

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

g	grama
mg	miligrama
Å	Angstrom
nm	nanometro
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
m ² g ⁻¹	metro quadrado por grama (área específica do sólido)
cm ³ g ⁻¹	centímetro cúbico por grama (volume do poro)
h	hora
min	minuto
t	tempo
J	joule
cal	caloria
Φ	diâmetro do poro
T	temperatura em Kelvin
°C	graus Celsius
K	graus Kelvin
R	constante dos gases (8,314 J K ⁻¹ mol ⁻¹)
λ	comprimento de onda (nm)
r ²	coeficiente de correlação
<i>m_{ads}</i>	massa de adsorbato adsorvida por massa de adsorvente (g/g)
MEA	monoetanolamina
C _{MEA}	concentração de monoetanolamina (mol L ⁻¹)
C _{eq}	concentração do adsorbato em equilíbrio com o adsorvente (mol L ⁻¹)
C _{ads}	concentração de adsorbato adsorvida por massa de adsorvente (mol L ⁻¹ g ⁻¹)

A	absorbância
k_1	constante cinética de pseudo primeira-ordem
$q_{\max}$	massa máxima adsorvida por grama de XAD-7
q_t	massa adsorvida de MEA/g XAD-7 no tempo (t)
$q_{calc}^{\max}$	valor calculado da massa máxima adsorvida de MEA/g XAD-7
k_2	constante cinética de pseudo segunda-ordem
k_p	constante cinética de difusão intrapartícula
n	heterogeneidade energética dos sítios de adsorção
K_F	constante de Freundlich
$m_{ads}^{\max}$	massa máxima de adsorbato adsorvida por massa de adsorvente (g/g)
K_L	constante de Langmuir
K_{DR}	constante de Dubinin-Radushkevich
D-R	Dubinin-Radushkevich
β	constante energética
ε	Potencial de Polanyi
E	variação de energia livre quando 1 mol de soluto é transferido da solução para a superfície do adsorvente
ΔG	energia livre de Gibbs
ΔH	variação de entalpia
ΔS	variação de entropia

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	01
2. RESINA AMBERLITE XAD-7.....	04
2.1. RESINA AMBERLITE XAD-7 - ASPECTOS GERAIS E APLICAÇÕES.....	05
3. MONOETANOLAMINA (MEA).....	13
3.1. MONOETANOLAMINA.....	14
3.2. ASPECTOS GERAIS.....	14
4. REAÇÃO DE BERTHELOT.....	19
4.1. REAÇÃO DE BERTHELOT.....	20
4.2. ASPECTOS GERAIS E APLICAÇÕES.....	20
5. ADSORÇÃO.....	27
5.1. ADSORÇÃO.....	28
5.2. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO.....	30
5.3. MODELOS DE ISOTERMAS DE ADSORÇÃO.....	32
5.3.1. MODELO DE LANGMUIR.....	32
5.3.2. MODELO DE FREUNDLICH.....	34
5.3.3. MODELO DE DUBININ-RADUSHKEVICH.....	37
6. PARTE EXPERIMENTAL.....	41
6.1. APARELHOS E ACESSÓRIOS.....	42
6.2. REAGENTES E SOLUÇÕES.....	42
6.3. CONDICIONAMENTO DA RESINA, ELIMINAÇÃO DE IMPUREZAS E SAIS.....	44
6.4. PADRONIZAÇÃO DA SOLUÇÃO ESTOQUE DE MEA.....	44
6.5. CURVA ANALÍTICA DA MEA.....	45

6.6 ESTUDO CINÉTICO DA MODIFICAÇÃO DA RESINA AMBERLITE XAD-7 COM MEA.....	46
6.7. OBTENÇÃO DAS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DE MEA NA RESINA XAD-7.....	46
6.8. ESTUDOS DE RETENÇÃO DE S(IV) NA RESINA MODIFCADA.....	47
7. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	49
7.1. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	50
7.2. APLICAÇÃO DA REAÇÃO DE BERTHELOT MODIFICADA NA QUANTIFICAÇÃO DE MEA.....	50
7.3. CURVA ANALÍTICA DA MEA.....	54
7.4. ESTUDO DA CINÉTICA DE ADSORÇÃO DA MEA NA RESINA AMBERLITE XAD-7.....	56
7.5. APLICAÇÃO DOS MODELOS CINÉTICOS DE PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM, PSEUDO-SEGUNDA ORDEM E DIFUSÃO INTRAPARTÍCULA.....	58
7.5.1. MODELO DE PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM.....	59
7.5.2. MODELO DE PSEUDO-SEGUNDA ORDEM.....	60
7.5.3. MODELO DE DIFUSÃO INTRAPARTÍCULA.....	63
7.6. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DA MEA NA RESINA AMBERLITE XAD-7.....	65
7.6.1. ISOTERMA DE LANGMUIR.....	65
7.6.2. ISOTERMA DE FREUNDLICH.....	67
7.6.3. ISOTERMA DE DUBININ-RADUSHKEVICH.....	67
7.7. ESTUDO DA RETENÇÃO DE ESPÉCIES DE S(IV), SO_3^{2-} E HSO_3^- NA RESINA MODIFICADA (XAD-7/MEA.....	71
8. CONCLUSÕES.....	77
9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	81

1 - INTRODUÇÃO

A Extração em Fase Sólida (SPE) é uma técnica de separação líquido-sólido ou gás-sólido que tem como base processos de adsorção, partição, troca iônica e/ou exclusão por tamanho. A SPE consiste do uso de um material sólido, fase estacionária, e de uma fase líquida ou gasosa, móvel. A SPE tem sido acoplada a sistemas de análise em fluxo (FIA) apresentando vantagens como a automação, aumento de sensibilidade e melhoria de seletividade. Nas últimas décadas, o uso de resinas aplicadas à retenção de espécies inorgânicas e orgânicas vem aumentando significativamente. As principais vantagens das resinas utilizadas são uma ótima seletividade, baixa energia de ligação entre o suporte (resina) e o sorbato, boa estabilidade química e mecânica e uma fácil regeneração quando utilizada em múltiplos ciclos de adsorção-dessorção. Entre as resinas amplamente utilizadas, tem-se a Amberlite XAD-7, uma resina macroreticular acrílica com grande área superficial que interage favoravelmente com compostos de massa molar baixa e polaridade intermediária.

A monoetanolamina, MEA, é utilizada mundialmente, em solução, em indústrias petroquímicas e análises ambientais para absorver e/ou estabilizar gases como H_2S , CO_2 e SO_2 .

Considerando as vantagens da extração em fase sólida (SPE) e a intensa aplicação da MEA em solução para retenção e estabilização de H_2S , CO_2 e compostos de S(IV) , fez-se um estudo sobre a possibilidade de utilizar a MEA como substância absorvedora e estabilizadora de espécies de S(IV) numa fase sólida.

Fez-se um estudo inicial sobre a cinética da adsorção de MEA na resina XAD-7. Os dados obtidos foram aplicados a três modelos cinéticos, pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula, com o objetivo de identificar o mecanismo de interação entre o adsorbato e o adsorvente. Uma vez definido o tempo necessário para obter uma adsorção máxima (saturação), fez-se um estudo quantitativo sobre a adsorção da MEA na

resina XAD-7. Aos modelos de isothermas de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich foram aplicados os dados experimentais e diversos parâmetros quantitativos foram obtidos.

Finalmente, realizou-se um estudo preliminar para verificar se a fase modificada, XAD-7/MEA, interage com as espécies de S(IV) SO_3^{2-} e HSO_3^- .

2 – RESINA AMBERLITE XAD-7

2.1. Resina Amberlite XAD-7 – Aspectos gerais e Aplicações

A resina Amberlite XAD-7 pertence ao grupo das resinas macro-reticulares Amberlite XAD-7. A primeira indústria produtora deste tipo de resina foi a Rohm and Haas. Em 1962, esta indústria anunciou a preparação das resinas e cinco anos mais tarde passou a comercializar o primeiro adsorvente polimérico macro-reticular, chamado Amberlite (HUBBARD et al., 1998).

Resinas Amberlite XAD são esferas poliméricas porosas que diferem entre si na composição química, grau de polaridade, porosidade e área da superfície (VOLPÉ et al., 1979). Estas resinas apresentam propriedades físicas como distribuição uniforme dos poros e grande área superficial, além de estrutura química não-iônica (MOYANO et al., 2001; VICENTE et al., 1998).

Atualmente a Rohm and Haas fabrica as resinas Amberlite XAD-4, XAD-7 e XAD-16. A maior parte das resinas XAD são não-polares, somente a XAD-7 é moderadamente polar (SIGMA ALDRICH, 2007).

O primeiro uso analítico das resinas Amberlite XAD foi para pré-concentração de pequenas quantidades de compostos orgânicos presentes na água. Outra aplicação destes adsorventes foi a análise de compostos orgânicos do ar e presentes em amostras biológicas (ANDERSSON; ANDERSSON, 1982).

Resinas Amberlite XAD têm sido física ou quimicamente modificadas com vários ligantes, para preparar novas resinas quelantes, e exploradas extensivamente para a pré-concentração e/ou separação de metais (SANTOS, et al., 2002; TEWARI; SINGH, 2000). Suas características atrativas são a fácil regeneração para múltiplos ciclos de sorção-dessorção (TEWARI; SINGH, 2000, 2002), boa estabilidade química, características de sorção reprodutíveis (TEWARI; SINGH, 2000), boa seletividade, estabilidade mecânica e bom fator de pré-concentração, (TEWARI; SINGH, 2002).

Entre os parâmetros que afetam a capacidade de uma resina se ligar a um determinado material estão o tamanho do poro e a área superficial. Existe uma relação inversa entre área da superfície e tamanho do poro; quanto menor o tamanho do poro maior será a área da superfície. E, quanto maior a área superficial do adsorvente maior será sua capacidade de adsorção (SIGMA ALDRICH, 2007). O material a ser adsorvido deve ser capaz de migrar através dos poros da superfície do adsorvente.

A resina amberlite XAD-7 é um polímero acrílico, alifático, não-iônico e adsorvente, formado como esferas brancas insolúveis. Suas propriedades adsorptivas são provenientes de sua estrutura macro-reticular, constituída de uma fase polimérica e uma fase porosa, grande área superficial e uma superfície de natureza alifática. A estrutura macro-reticular também confere à XAD-7 excelente estabilidade física e térmica. Em função de sua natureza alifática, a Amberlite XAD-7 pode adsorver compostos não-polares de sistemas aquosos, assim como compostos polares de solventes apolares (ROHM AND HAAS COMPANY, 2001). A XAD-7 pode ser utilizada na faixa de pH 0 a 14 e no máximo a 100°C. A Figura 1 apresenta a estrutura da Amberlite XAD-7.

Figura 1. Estrutura química do polímero adsorvente Amberlite XAD-7.

A XAD-7 é comercializada úmida e contendo os sais cloreto de sódio e carbonato de sódio para evitar o crescimento de bactérias. Estes sais devem ser removidos antes da

utilização do adsorvente (ROHM AND HAAS COMPANY, 2001; SIGMA ALDRICH, 2007), assim a limpeza e ativação do suporte sólido constituem uma etapa de purificação que visa eliminar possíveis interferentes e/ou contaminantes presentes na resina, assim como garantir que os sítios ativos estejam livres para que ocorra o processo de adsorção (ANDERSSON; ANDERSSON, 1982).

O adsorvente XAD-7 tem sido muito utilizado em procedimentos de pré-concentração de metais e de compostos orgânicos presentes em amostras ambientais e biológicas.

Procedimentos de separação e pré-concentração são muitas vezes necessários na etapa de preparo de determinadas amostras, antes da aplicação da técnica analítica de interesse. Dentre os métodos utilizados, destaca-se a extração líquido-sólido, que se baseia no uso de suportes sólidos modificados por agentes complexantes, com aplicações de processos em coluna ou batelada (SANTOS et al., 2002).

Duas maneiras podem ser utilizadas para a separação/pré-concentração de íons metálicos numa fase sólida. Na primeira o íon metálico já complexado é adsorvido na resina e posteriormente eluído. Na segunda, a resina é previamente modificada com um reagente e, em seguida o íon metálico é adsorvido na resina modificada.

A resina Amberlite XAD-7 foi utilizada para a determinação dos metais lantânio (VICENTE et al., 1998) e bismuto (MOYANO et al., 2001) em urina. A importância na determinação de La^{3+} está no fato que traços deste metal no organismo, assim como o Ca^{2+} , estimulam a formação de cálculo renal. O bismuto é utilizado em medicamentos para tratamento de doenças do aparelho digestivo como gastrites e úlceras. O sistema analítico utilizado foi FIA-ICP-AES para o La^{3+} e FIA-ICP-AES com geração de hidreto para o Bi^{3+} . A baixa concentração destes íons em fluidos biológicos não permite sua quantificação direta por ICP devido ao limite de detecção da técnica. Sendo assim, técnicas de pré-concentração e separação são necessárias.

As amostras de urina foram tratadas com o intuito de extrair os metais do fluido biológico para soluções aquosas. Às soluções de La^{3+} (pH=9,5; $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$) e Bi^{3+} (pH=4,5; $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{NaCH}_3\text{COO}$) adicionou-se o agente complexante hidroxiquinoleína. Cada solução resultante foi passada pela coluna de XAD-7 para retenção dos complexos formados. A eluição dos mesmos foi feita com solução de HNO_3 2,0 mol L^{-1} e 2,4 mol L^{-1} , respectivamente para o La^{3+} e Bi^{3+} , e as leituras foram feitas usando a técnica de FIA-ICP-AES.

A utilização do sistema em linha aumenta a velocidade de pré-concentração e o processo de análise, além de reduzir o consumo de amostra e os riscos de contaminação. Com o sistema proposto foi possível determinar concentrações de La^{3+} e Bi^{3+} na faixa de ng mL^{-1} .

Procedimentos de separação e/ou pré-concentração de íons metálicos são também necessários para análise de amostras em matrizes com alto teor salino devido à alta concentração de eletrólitos. Com o objetivo de quantificar os íons metálicos Mn^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} em solução fisiológica e água do mar, (SANTOS et al., 2002), utilizaram uma metodologia de extração líquido-sólido, onde o reagente 1,2-dihidroxiantraquinona-3-sulfonato de sódio, Vermelho de Alizarina S (VAS) foi usado como agente complexante e a resina não-iônica Amberlite XAD-7, como suporte sólido. Neste estudo, primeiramente, a resina foi modificada com o complexante e, em seguida, a fase sólida modificada foi colocada em contato com a amostra contendo o metal a ser retido pelo VAS adsorvido pela resina. A quantificação dos íons foi realizada por espectrofotometria de absorção atômica com chama. Após a obtenção da fase sólida modificada, parâmetros como pH, tempo de complexação, natureza e concentração do eluente, quantidade de VAS impregnado no suporte sólido, caracterização do material, capacidade da fase sólida e efeito de íons estranhos foram estudados. O sistema mostrou-se eficiente para a separação e pré-concentração dos íons metálicos Mn^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} , em matrizes salinas, apresentando uma rápida cinética de reação

para complexação dos íons metálicos (5 min), um consumo baixo de eluente e reagentes e maior estabilidade frente aos eletrólitos interferentes estudados. Os fatores de pré-concentração obtidos foram 50, 10 e 10, respectivamente para Zn, Cu e Mn.

O adsorvente não-iônico Amberlite XAD-7 foi também modificado com alaranjado de xilenol para o estudo da pré-concentração de Cd^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , e Zn^{2+} em amostras de água de rio e para determinação de Co^{2+} em tablete vitamínico (TEWARI; SINGH, 2000). O estudo da retenção dos íons metálicos foi realizado em colunas de vidro de 1 cm de diâmetro contendo a fase sólida modificada (1 g). As soluções dos íons metálicos foram passadas pela resina a uma vazão de $2 - 3 \text{ mL min}^{-1}$, controlada por uma bomba peristáltica. A dessorção foi realizada com solução de HCl e a determinação foi feita utilizando a espectrofotometria de absorção atômica com chama. Os diversos parâmetros otimizados encontram-se na Tabela 1.

Tabela 1 - Condições ótimas para sorção e dessorção dos íons metálicos frente a Amberlite XAD-7 modificada com alaranjado de xilenol (TEWARI; SINGH, 2000).

Parâmetro	Íon metálico					
	Cd(II)	Co(II)	Cu(II)	Fe(III)	Ni(II)	Zn(II)
pH (sorção)	4,5 – 5,0	4,5	4,0 – 5,0	4,0	5,0	5,0 – 7,0
Tempo de contato para retenção (min)	10,6	5,8	6,4	6,6	5	5,2
Eluente HCl (mol L^{-1})	2,0	1,0	2,0	2,0	2,0	1,0
Vazão do eluente (mL min^{-1})	3 - 5	2 - 4	2 - 4	2 - 4	2 - 5	2 - 5
Capacidade de sorção da resina (mg g^{-1})	2,0	2,6	1,6	1,6	2,6	1,8

O fator de pré-concentração obtido foi entre 50 e 200. O desvio padrão relativo obtido na aplicação da metodologia desenvolvida na determinação dos íons Cd^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} ,

Ni^{2+} , e Zn^{2+} em água de rio foi menor que 8%, com exceção do Cd, cujo valor foi 12,6%. Na determinação de Co^{2+} em tablete vitamínico o desvio calculado foi aproximadamente 3,0%.

Hoshi et al. (1997), modificaram a resina Amberlite XAD-7 com a substância dimetilglioxal bis (4-fenil-3-tiosemicarbazona) ou DMBS e a aplicaram na pré-concentração de Pt (II) e Pd (II) de soluções aquosas. Uma massa conhecida da resina foi colocada em contato com uma solução de DMBS e a mistura foi agitada à temperatura ambiente por 2h. A resina já modificada (DMBS/XAD-7), limpa e seca foi utilizada para pré-concentração, em batelada. A uma solução ácida, pH=2, dos íons Pd (II) e Pt (II), adicionou-se massa conhecida da resina modificada (DMBS/XAD-7) e a mistura foi agitada por 30 minutos. Em seguida, a mistura foi colocada em uma coluna de polietileno (65 x 9) mm e os metais adsorvidos foram eluídos da resina na forma de quelato de DMBS e determinados por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC), usando detecção espectrofotométrica.

Balaji e Matsunaga (2002), utilizaram a Amberlite XAD-7 modificada com TiO_2 para adsorver As(V) e As(III). A resina foi preparada por impregnação de tetraetóxido de titânio, $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$. Com a resina modificada, limpa e seca, realizaram experimentos de adsorção em batelada e em coluna. Parâmetros como pH, tempo de agitação e concentração de As(V) e As(III) foram estudados. A resina modificada (Ti-XAD-7) mostrou forte adsorção para As(V) em pH 1 a 5 e para As(III) em pH 5 a 10. Os dados da isoterma de adsorção para As(V) a pH 4 se ajustaram bem ao modelo de Langmuir e a respectiva constante determinada foi 59 L mol^{-1} . A capacidade de retenção calculada foi de $0,063 \text{ mmol g}^{-1}$ de resina modificada (Ti-XAD-7). Os dados para As(III) a pH 7 também se ajustaram bem ao modelo de Langmuir com uma constante igual a $5,4 \text{ L mol}^{-1}$ e capacidade de retenção $0,13 \text{ mmol g}^{-1}$ de (Ti-XAD-7). Experimentos realizados em coluna mostraram que a adsorção de As(III) é mais favorável que a adsorção de As(V), em relação à velocidade de adsorção e maior quantidade do íon retido pela resina modificada (Ti-XAD-7).

Outros tipos de aplicações da XAD-7 referem-se à purificação, isolamento e pré-concentração de compostos orgânicos. Pode-se destacar sua utilização em etapas de purificação de extratos de produtos naturais. Colunas de Amberlite XAD-7 foram utilizadas para purificar extratos metanólicos das folhas de *Costus spicatus* (SILVA et al., 2000), das flores (FOSSEN; ANDERSEN, 1999a) e das pétalas (FOSSEN et al., 1999) de *Nymphaea caerulea*, das folhas de *Acer platanoides* ((FOSSEN; ANDERSEN, 1999b), para purificar pigmentos extraídos da *Tulipa* “Queen Wilhelmina” (TORSKANGER POLL et al., 1999), para isolar nove flavonóides de um extrato aquoso de acetonitrila contendo 0,5% de ácido trifluoracético de *Crocus speciosus* e *Crocus antalyensis* (NORBAEK; KONDO, 1999) e para purificar oito flavonóides de um extrato aquoso de acetonitrila contendo 0,5% de ácido trifluoracético de flores de *Crocus chrysanthus* e *Crocus biflorus* ((NORBAEK et al., 1999).

Andersson et al.(1983), testaram os adsorventes carvão ativado, XAD-2 e XAD-7 como amostradores dos compostos nitrometano, nitroetano, 2-nitropropano, nitrobenzeno, m-dinitrobenzeno e 2, 4, 6 – trinitrotolueno no ar. Para tanto realizaram testes de recuperação dos nitrocompostos com os três adsorventes, sendo a dessorção realizada com éter dietílico e para a quantificação utilizou-se Cromatografia gasosa. O carvão ativado apresentou resultados de recuperação muito baixos para compostos alifáticos e aromáticos. Os adsorventes XAD-2 e XAD-7 apresentaram-se como boas opções para amostragem de nitro compostos aromáticos e alifáticos do ar, respectivamente. Este fato pode ser explicado com base na polaridade das resinas. A resina XAD-2 é apolar e a resina XAD-7 apresenta polaridade intermediária. Os compostos adsorvidos nas resinas XAD-2 e XAD-7 apresentaram estabilidade após vários dias de amostragem.

Outro estudo com os adsorventes carvão ativado, XAD-2 e XAD-7 foi realizado com o intuito de avaliar o desempenho de cada um dos materiais em relação à adsorção de epicloridrina e etileno cloridrina do ar (ANDERSSON et al., 1981). Estudos de recuperação

foram realizados com os três adsorventes. A dessorção dos dois compostos no carvão ativado foi realizada com CS_2 e CH_2Cl_2 na XAD-2 e XAD-7, respectivamente, e a quantificação dos compostos dessorvidos foi realizada por cromatografia gasosa. O carvão ativado apresentou desvantagens como decomposição dos compostos amostrados e baixa recuperação. A XAD-2 apresentou valores de recuperação muito baixos para ambos os compostos. Dentre os três adsorventes estudados, o que apresentou melhor desempenho foi a XAD-7, pois se obteve altos valores de recuperação e estabilidade dos compostos amostrados.

Kyriakopoulos et al. (2005) estudaram a adsorção dos herbicidas alaclor, amitrol, trifluralin e prometrin em dois adsorventes poliméricos, Amberlite XAD-4 (altamente hidrofóbico) e Amberlite XAD-7 (mais hidrofílico). Experimentos de equilíbrio de adsorção usando soluções aquosas tamponadas foram realizados para estimar o tipo de isoterma e seus parâmetros; aplicaram-se os modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich. As faixas de pH e temperatura estudadas foram, respectivamente, de 3 - 6.5 e (15 a 30)°C. A resina XAD-4 foi mais efetiva na adsorção de herbicidas hidrofóbicos, como alaclor, prometrin e trifluralin, enquanto a XAD-7 é preferível para moléculas mais hidrofílicas, como o amitrol. Valores baixos de pH mostraram-se positivos na adsorção dos herbicidas em ambas as resinas, revelando a formação de pontes de hidrogênio e interações polares na interface resina-herbicida.

3 – MONOETANOLAMINA MEA

3.1. Monoetanolamina

A monoetanolamina (MEA), $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, é um composto bifuncional pertencente à classe dos amino-álcoois (GUEKEZIAN, 1996). Este reagente, em função de suas propriedades ácidas/básicas e de complexante, foi selecionado para o estudo da modificação da superfície da resina XAD-7. A seguir serão apresentados os aspectos gerais e aplicações da MEA.

3.2. Aspectos gerais

A monoetanolamina passou a ser produzida em escala industrial em 1931, a partir da reação do óxido de etileno com amônia, conforme Equação 1 (GUEKEZIAN, 1996). A Tabela 3 apresenta algumas propriedades físicas da MEA.

A monoetanolamina é um líquido incolor, viscoso e pouco volátil (SUPAP et al., 2006). É solúvel em água, álcoois e acetona, porém pouco solúvel em solventes apolares e apresenta odor amoniacal (GUEKEZIAN, 1996). As alcanolaminas apresentam no mínimo uma hidroxila, fato que ajuda a reduzir a pressão de vapor e a aumentar sua solubilidade em solução aquosa (SUPAP et al., 2006).

A absorção de gases utilizando líquidos absorvedores é uma das operações de transferência de massa mais comum usada mundialmente em indústrias para separar gases que são espécies úteis, tóxicas ou ambientalmente indesejáveis (AKANKSHA et al., 2007). A remoção de gases ácidos como CO_2 e H_2S é uma operação muito importante em indústrias de processamento de gases como petroquímicas, refinarias de óleo e indústrias de produção de amônia (AL-BAGHLI et al., 2001; JAMAL et al., 2006; KAEWSICHAN et al., 2001; MANDAL et al., 2001; SHIH et al., 2002; XIAO et al., 2000). A remoção de dióxido de carbono é de grande interesse já que este gás contribui com os efeitos do aquecimento global (SONG et al., 1997).

Tabela 2 - Algumas propriedades físicas da monoetanolamina (KATZ, 1959; MADDOX, 1974).

Propriedade	Especificação	Propriedade	Especificação
Massa molecular (g mol^{-1})	61,08	Ponto de fusão ($^{\circ}\text{C}$)	10,3
Ponto de ebulição ($^{\circ}\text{C}$)		Densidade (g mL^{-1})	
760 mmHg	170,5	25 $^{\circ}\text{C}$	1,0113
50 mmHg	100	60 $^{\circ}\text{C}$	0,9844
10 mmHg	68,9		
pK (NH^+)	9,46	Viscosidade (cp)	
		25 $^{\circ}\text{C}$	18,95
pK (OH^-)	>16	60 $^{\circ}\text{C}$	5,03

Soluções de alcanolaminas como monoetanolamina (MEA) (AL-BAGHLI et al., 2001; JAMAL et al., 2006; KATZ, 1959; MADDOX, 1974; SHIH et al., 2002; XIAO et al., 2000), dietanolamina (DEA) (AL-BAGHLI et al., 2001; JAMAL et al., 2006; KATZ, 1959; MADDOX, 1974; SHIH et al., 2002; XIAO et al., 2000), trietanolamina (TEA) (KATZ, 1959; MADDOX, 1974; SHIH et al., 2002), di-isopropanolamina (DIPA) (AL-BAGHLI et al., 2001; SHIH et al., 2002; XIAO et al., 2000), N-metildietanolamina (MDEA) (AL-BAGHLI et al., 2001; JAMAL et al., 2006; SHIH et al., 2002; XIAO et al., 2000), diglicolamina (DGA) (AL-BAGHLI et al., 2001; SHIH et al., 2002), 2-amino-2-metil-1-propanol (AMP) (JAMAL et al., 2006; SHIH et al., 2002; XIAO et al., 2000) e 2-piperidinaetanol (2-PE) (SHIH et al., 2002; XIAO et al., 2000) já foram usadas em processamento de gases em função de características como reatividade, disponibilidade e baixo custo (MADDOX, 1974).

O uso de aminas para a remoção de componentes ácidos de fluxos de gases se iniciou nos anos trinta (AL-BAGHLI et al., 2001; MADDOX, 1974; KAEWSICHAN, 2001). A trietanolamina (TEA) foi a primeira das etanolaminas a se tornar disponível comercialmente, por isso foi a primeira a ser utilizada em tratamento de gases.

Entre as aminas usadas em processamento de gases, a mais utilizada mundialmente é a monoetanolamina (MEA) (SOUR-GAS, 1983). Considerando as diferentes aminas existentes, a MEA é a que apresenta maior basicidade e reage mais rapidamente com os gases ácidos. Possui a massa molecular mais baixa dentre as aminas comuns e a maior capacidade de remover gases ácidos por unidade de massa (MADDOX, 1974). As reações da monoetanolamina com os gases CO₂ e H₂S são mostradas abaixo (KATZ, 1959; MADDOX, 1974):

➤ **MEA + H₂S**

➤ **MEA + CO₂**

Bhatt e Gupta (1983), utilizaram a monoetanolamina como solução absorvedora e estabilizadora de SO₂. O método padrão para determinação de SO₂, método da pararosanilina, utiliza como absorvedor o tetracloromercurato de sódio (TCM), que é tóxico e caro. A MEA apresentou vantagens em relação ao TCM como eficiência de absorção de 100%, superior ao TCM, facilidade de manipulação, rapidez e não é tóxica. Após 25 dias de amostragem com MEA, a perda de SO₂ por oxidação foi desprezível. No caso do TCM, quando utilizado como absorvedor, há um decaimento de 1% ao dia do SO₂ absorvido.

O processo que utiliza a MEA para a remoção dos gases ácidos CO₂ e H₂S, do gás natural, é mostrado na Figura 2 e consiste das seguintes etapas: (KATZ, 1959; MADDOX, 1974; SOUR-GAS, 1983).

- (1) O gás contendo CO_2 e H_2S (sour gas) entra na parte inferior da torre absorvedora.
- (2) Este gás recebe, em sentido contrário, a MEA para a troca de contaminantes.
- (3) Saída do gás purificado contendo mínima concentração de CO_2 e H_2S (sweet gas).
- (4) Pela parte inferior da torre sai a MEA rica em contaminantes.
- (5) A MEA com os contaminantes passa por um tanque de aquecimento.
- (6) Ao sair do tanque a MEA entra numa segunda torre, semelhante a uma torre de destilação.
- (7) Saída da fração gasosa rica em CO_2 e H_2S e pequena quantidade de hidrocarbonetos.
- (8) Na parte superior da torre há um condensador que recupera a pequena fração de MEA que possa ter sido arrastada juntamente com os gases.
- (9) Na parte inferior da torre, a MEA é mantida líquida e quente.
- (10) Após passar pelo refervedor ocorre a separação do produto de oxidação da MEA que é um líquido viscoso com pouca reatividade, e outros compostos indesejáveis.
- (11) Após passar pelo refervedor, a MEA purificada retorna à torre de destilação e volta ao processo principal.

Figura 2. Processamento de gás para remoção de CO_2 e H_2S com solução de monoetanolamina $2,46 \text{ mol L}^{-1}$, 15% (m/v).

As vantagens da utilização da MEA incluem: (MADDOX, 1974; SOUR-GAS, 1983)

- Alta reatividade.
- Custo baixo.
- Boa estabilidade química: pode ser aquecida até a temperatura de ebulição sem sofrer decomposição.
- Baixa quantidade de hidrocarbonetos no gás tratado.
- Investimento baixo na planta quando comparado com muitos outros processos.
- Pode ser separada facilmente dos gases ácidos adsorvidos.

Yeh et al. (2005), estudaram a capacidade de transferência de dióxido de carbono para soluções aquosas de amônia, 8% (m/v), e MEA, 20 % (m/v). Verificaram que a energia necessária para a circulação de amônia no processo é aproximadamente a metade da energia necessária para a circulação da solução de MEA, porém a capacidade de retenção do gás, respectivamente, para a amônia e para a MEA é de 0,07 e 0,036 g de CO₂ por g de adsorvente.

Atualmente é observado um interesse crescente no uso de misturas de aminas como, primária e terciária ou secundária e terciária, em processos de tratamento de gases. Este interesse ocorre devido à possibilidade de somar características das aminas. O consumo de energia no processo de remoção de gases ácidos de gás natural, que utiliza uma amina primária ou secundária é maior em relação ao consumo quando se utiliza uma amina terciária. Porém, a velocidade de remoção dos gases ácidos com uma amina primária ou secundária é superior à alcançada com a amina terciária (MANDAL; BANDYOPADHYAY, 2006).

4 - REAÇÃO DE BERTHELOT

4.1. Reação de Berthelot

A reação de Berthelot, chamada de reação do indofenol, é o nome dado à reação de íons amônio com fenol que, sob condições oxidantes, resulta na formação do corante indofenol de coloração azul (SEARLI, 1984). Esta reação é utilizada para a determinação de íons NH_4^+ e foi adaptada, neste trabalho para a determinação de MEA. Os aspectos gerais e aplicações da reação de Berthelot são apresentados a seguir.

4.2. Aspectos gerais e aplicações

Os reagentes utilizados na reação de Berthelot ou em alguma versão modificada são um composto fenólico, um catalisador e um agente oxidante sendo que a reação deve ocorrer em pH alto, aproximadamente 12.

O mecanismo da reação de Berthelot não é completamente conhecido, a reação entre amônia, fenol e hipoclorito nunca foi caracterizada completamente. Dentre os mecanismos propostos, o mais aceito é mostrado no Esquema 1 (HARFMANN; CROUCH, 1989).

ESQUEMA 1

O mecanismo do Esquema 1 é composto de três estágios. No primeiro a amônia reage com o hipoclorito para formar a monoclorimina. Em seguida, a monoclorimina reage com um fenol para formar a benzoquinonaclorimina e por último a benzoquinonaclorimina reage com outra molécula de fenol para formar o azul de indofenol (SEARLE, 1984).

Fenol é o composto mais utilizado mundialmente como substância precursora da reação de Berthelot (CERDÀ et al., 1995; HARFMANN; CROUCH, 1989; KILLEEN et al., 1993; ROBERTS; NEWTON, 2004; SEARCY et al., 1968). Além do fenol outros reagentes comumente utilizados são o salicilato (DEEPA et al., 2003; GONZÁLEZ-RODRIGUEZ et al., 2002; VADER et al., 2000; WANG et al., 2003) e o timol (GLEBKO et al., 1967). A principal vantagem da utilização do salicilato é que este apresenta toxicidade mais baixa que o fenol (CERDÀ et al., 1995). Já o uso do timol substituindo o fenol permite a extração do corante formado em um solvente orgânico (GLEBKO et al., 1967).

Vários catalisadores já foram estudados visando a melhora da velocidade, sensibilidade e reprodutibilidade da reação. Entre as substâncias estudadas, destacam-se os íons $Mn(II)$ e a acetona (SEARLE, 1984). No entanto a substância mais utilizada como catalisador, há muitas décadas, em quase todos os métodos que fazem uso da reação de Berthelot é o nitroprussiato de sódio, $Na_2[Fe(CN)_5NO].2H_2O$ (CERDÀ et al., 1995; DEEPA et al., 2003; GONZÁLEZ-RODRIGUEZ et al., 2002; HARFMANN; CROUCH, 1989; KILLEEN et al., 1993; ROBERTS; NEWTON, 2004; SEARCY et al., 1968; SEARLE, 1984; STWART, 1985; WANG et al., 2003). A etapa na qual este reagente atua na reação de Berthelot ainda não é conhecida (HARFMANN; CROUCH, 1989), mas sua presença aumenta a velocidade de formação do composto colorido (SEARCY et al., 1968). Neste caso, tem-se uma reprodutibilidade e um aumento na intensidade do sinal espectrofotométrico.

Cerdà et al. (1995), testaram a influência do nitroprussiato de sódio no desenvolvimento do composto colorido, em fluxo, com a reação de Berthelot e também com

uma versão modificada. Constataram que na ausência do reagente a formação do corante foi mínima; já com a adição de nitroprussiato o sinal analítico aumentou com a concentração do reagente até atingir uma concentração máxima.

Entre as fontes de oxidantes mais empregadas pode-se citar o hipoclorito (CERDÀ et al., 1995; DEEPA et al., 2003; GONZÁLEZ-RODRÍGUEZ et al., 2002; KILLEEN et al., 1993; ROBERTS; NEWTON, 2004; SEARCY et al., 1968; STEWART, 1985; VADER et al., 2000) e o hipobromito (GLEBK O et al., 1967). Uma solução de hipobromito apresenta estabilidade de até 4 semanas se mantida entre 4°C e 5°C (GLEBK O et al., 1967) e, em geral, é utilizada quando o composto fenólico é o timol (SEARLE, 1984).

Compostos sólidos organoclorados que hidrolizam quantitativamente gerando hipoclorito também são utilizados na reação. Alguns compostos já utilizados para obter hipoclorito por hidrólise são a cloramina-T (SEARLE, 1984) e o dicloroisocianato de sódio (WANG et al., 2003).

A seqüência de adição dos reagentes não é crítica se todos os reagentes são adicionados e misturados imediatamente, mas torna-se importante se há um intervalo de tempo entre as adições (CERDÀ et al., 1995). É verificada diminuição do sinal analítico do indofenol se a solução alcalina de hipoclorito for adicionada primeiro à amostra e o intervalo de tempo até a adição de fenol for longo (SEARCY et al., 1965; SEARLE, 1984). Uma explicação para este fenômeno pode ser atribuída ao produto inicial da reação de Berthelot (CERDÀ et al., 1995), Esquema 1, eq. [8], a monoclorimina, que pode decair com o tempo (SEARLE, 1984). Esta perda pode ser evitada adicionando-se o fenol antes da solução alcalina de hipoclorito (CERDÀ et al., 1995; SEARCY et al., 1965).

A seqüência de adição mais utilizada é primeiramente o composto fenólico (fenol ou salicilato), seguido do catalisador (nitroprussiato) e por último o oxidante (hipoclorito ou hipobromito) (ROBERTS; NEWTON, 2004; STEWART, 1985; DEEPA et al., 2003). No

entanto, pesquisadores verificaram que em análise por injeção em fluxo (FIA), maior sensibilidade era obtida quando a solução de hipoclorito era adicionada antes da solução do composto fenólico (CERDÀ et al., 1995).

Os indofenóis produzidos pela reação de Berthelot, quando o precursor aromático é o fenol ou o salicilato, apresentam estabilidade de 4 a 6 horas ou maior se as soluções forem mantidas em local protegido de dióxido de carbono ou luz direta, independente do método de formação (SEARLE, 1984).

A reação de Berthelot pode ser desenvolvida à temperatura ambiente ou a temperaturas mais elevadas. A utilização de altas temperaturas no desenvolvimento do indofenol favorece o aumento de sua velocidade de formação (ROBERTS; NEWTON, 2004; SEARCY et al., 1965; SEARLE, 1984; STEWART, 1985). Na temperatura ambiente, a formação do indofenol demora aproximadamente 50 minutos (GLEBKÓ et al., 1967) e com elevação da temperatura para 37°C este tempo pode ser reduzido para até 15 minutos (SEARCY et al., 1965).

Stewart (1985), estudou a reação de Berthelot numa faixa de temperatura de 4,5°C a 55°C e observou que, conforme a temperatura do meio reacional aumenta, há um acréscimo na velocidade de formação do azul de indofenol, porém este acréscimo é acompanhado de uma diminuição significativa na sensibilidade do método.

Pesquisadores observaram que a 37°C a velocidade de formação do indofenol é superior à observada a temperatura ambiente (ROBERTS; NEWTON, 2004; SEARCY et al., 1965; SEARLE, 1984; 1,5,6). Mas, acima de 37°C pode ocorrer diminuição do comprimento de onda de máxima absorção e a necessidade de tempo maior para atingir o comprimento de onda máximo estável. Acima de 100°C, o desenvolvimento da cor é rápido, mas o decaimento da intensidade da cor do corante com o tempo é muito elevado (SEARLE, 1984).

Utilizando o sistema timol-hipobromito (GLEBKO et al., 1967), verificaram que um aumento na temperatura de 30°C a 40°C resultou em um aumento na velocidade de formação do indotimol, mas recomendam que se trabalhe à temperatura ambiente (22 - 25)°C já que este intervalo não altera os resultados.

Cerdá et al. (1995), trabalharam com a reação de Berthelot e também com uma versão modificada, ambas em fluxo, e notaram que a temperatura influenciava de maneira significativa a sensibilidade da reação e o desenvolvimento da cor. A partir destas observações, os autores optaram por trabalhar a 50°C, temperatura na qual observaram aumento da sensibilidade do composto colorido.

De acordo com (SEARLE, 1984), a utilização de compostos organoclorados como fonte de hipoclorito, a partir de hidrólise, necessita de temperaturas acima da temperatura ambiente para que se obtenha a sensibilidade máxima. Wang et al. (2003), determinaram amônia em cerveja em um sistema FIA utilizando Berthelot modificada e dicloroisocianureto como fonte de hipoclorito e temperatura de 35°C.

Harfmann e Crouch (1989), estudaram a cinética da reação de Berthelot baseada no mecanismo do Esquema 1 e concluíram que o primeiro estágio é rápido e independente do catalisador nitroprussiato de sódio na formação da monoclorimina. Já o segundo estágio do mecanismo necessita do reagente para formar a benzoquinonaclorimina e a influência do catalisador no terceiro estágio é pequena. No entanto, devem ser evitados excessos de nitroprussiato já que este reage com a monoclorimina formando um produto que não pode ser identificado mas que interfere na determinação de amônia pela reação de Berthelot.

O Esquema 2 apresenta uma seqüência de reações proposta por (DEEPA et al., 2003) para uma reação de Berthelot modificada, na qual o composto aromático foi substituído por salicilato.

ESQUEMA 2

A reação de Berthelot é utilizada na determinação de amônia ou compostos nitrogenados em diversos tipos de amostras. Os reagentes fenol e hipoclorito em solução alcalina são usados mundialmente na determinação colorimétrica de amônia em amostras biológicas (KILLEEN et al., 1993; ROBERTS; NEWTON, 2004; SEARCY et al., 1965). Outras amostras incluem água doce (STEWART, 1985) e efluente (CERDÀ et al., 1995).

Uma versão modificada da reação com salicilato e dicloroisocianureto de sódio foi empregada para determinar amônia em cerveja (WANG et al., 2003), já salicilato e o oxidante hipoclorito foram aplicados na quantificação de uréia e amônia em vinho (GONZÁLEZ-RODRÍGUEZ et al., 2002).

A reação modificada de Berthelot que utiliza timol-hipobromito é utilizada para a determinação quantitativa de nitrogênio em aço, carbeto e borato de titânio e quantificação de amônia em água (GLEBKO et al., 1967).

Na Tabela 3 são mostrados alguns exemplos de faixas de linearidade, assim como de limites de detecção para metodologias desenvolvidas com a reação de Berthelot ou sua versão modificada com salicilato para quantificar amônia em diferentes amostras.

Tabela 3 – Faixas de linearidade e limites de detecção determinados para a quantificação de amônia utilizando a reação de Berthelot ou sua versão modificada.

Faixa de linearidade (mol L⁻¹)	Limite de detecção (mol L⁻¹)	Amostra	Composto aromático	Referência
5,56 x 10 ⁻⁶ a 5,56 x 10 ⁻⁴	1,67 x 10 ⁻⁶	efluente	Fenol/Salicilato	CERDÀ et al., 1995
4,71 x 10 ⁻⁷ a 4,71 x 10 ⁻³	5,29 x 10 ⁻⁵	vinho	Salicilato	GONZÁLEZ-RODRÍGUEZ et al., 2002
0 a 2,78 x 10 ⁻⁵	1,15 x 10 ⁻⁵	efluente	Salicilato	DEEPA et al., 2003
5,88 x 10 ⁻⁶ a 2,35 x 10 ⁻³	2,94 x 10 ⁻⁶	cerveja	Salicilato	WANG et al., 2003

5 - ADSORÇÃO

5.1. Adsorção

A adsorção pode ser definida como um processo no qual moléculas de uma substância se acumulam em uma interface (DABROWSKI, 2001); um fenômeno que ocorre na interface de duas fases, em que uma espécie química se concentra na superfície de uma outra espécie química com conseqüente troca de calor (GUERREIRO et al., 2004) ou ainda a transferência de um ou mais constituintes de uma fase fluida para a superfície do adsorvente (CORNÉLIO et al., 2004).

Denomina-se adsorvente o sólido sobre o qual ocorre o fenômeno de adsorção e adsorbato a espécie química retida pelo adsorvente;

A adsorção é um processo espontâneo e caracterizado pela diminuição na energia livre superficial do sistema, conhecida como energia livre de Gibbs (ΔG) (ANTONIO, 2003).

Aroguz (2006), estudou os parâmetros termodinâmicos (ΔG , ΔH e ΔS) no processo de remoção do pesticida azinfosmetil de solução aquosa com um biosorvente nas temperaturas (30, 40, 50 e 60)°C. Os valores dos parâmetros calculados estão listados na Tabela 4. Os valores negativos da energia livre (ΔG) confirmam que a adsorção do pesticida pelo biosorvente é espontânea e termodinamicamente favorável. A diminuição no valor de ΔG com o aumento da temperatura resulta em maior capacidade adsortiva a altas temperaturas e o valor de entalpia (ΔH) positiva indica que a adsorção é um processo endotérmico.

Tabela 4- Dados termodinâmicos para a adsorção de azinfosmetil em biosorvente (Aroguz, 2006).

Temperatura (°C)	(ΔG) (J mol ⁻¹)	(ΔH) (J mol ⁻¹)	(ΔS) (J mol ⁻¹)
30	-60	13307	43,9
40	-313		
50	-867		
60	-1356		

Espuma de poliuretano (PUF) foi impregnada com um reagente cromóforo para a adsorção de traços de mercúrio (II) presentes em meio aquoso. O estudo termodinâmico forneceu valores negativos de (ΔG) energia livre de Gibbs e (ΔH), variação de entalpia, evidenciando a espontaneidade e o caráter exotérmico da adsorção de Hg^{2+} . O valor de (ΔG), aumentou com o aumento da temperatura indicando que a adsorção é mais favorável a baixas temperaturas (EL-SHAHAWI; NASSIF, 2003a).

O processo de adsorção pode ser classificado como um processo físico ou químico dependendo do tipo de força de interação.

A adsorção física ou fisiossorção, também denominada adsorção de van der Waals, é causada por forças de interação entre as moléculas. É um processo reversível onde se observa normalmente a deposição de mais de uma camada de adsorbato sobre a superfície do adsorvente. Ocorre a baixas temperaturas e as energias liberadas são relativamente baixas (DABROWSKI, 2001; TEIXEIRA et al., 2001).

A adsorção química ou quimiossorção envolve interações específicas entre o adsorvente e o adsorbato com energia quase tão alta quanto à de formação de ligações químicas. A quimiossorção ocorre apenas com formação de monocamada e é irreversível (DABROWSKI, 2001; TEIXEIRA et al., 2001). A Tabela 5 mostra as principais diferenças entre os dois tipos de adsorção.

Como a adsorção é um fenômeno essencialmente de superfície, o adsorvente deve apresentar uma grande área superficial específica, o que implica em uma estrutura altamente porosa. A capacidade de adsorção de um material pode ser afetada por vários fatores, incluindo área da superfície, polaridade do adsorvente, estrutura, tamanho e distribuição dos poros (LI et al., 2002).

Tabela 5- Principais diferenças entre adsorção física e química (TEIXEIRA et al., 2001)

ADSORÇÃO FÍSICA	ADSORÇÃO QUÍMICA
Forças de van der Waals.	Forças eletrostáticas e ligações covalentes
Não há transferência de elétrons	Pode haver transferência de elétrons
Calor de adsorção = 8 – 25 kJ/mol	Calor de adsorção = 42 – 837 kJ/mol
Fenômeno geral para qualquer espécie	Fenômeno específico e seletivo
A camada adsorvida pode ser removida por aplicação de vácuo à temperatura de adsorção	A camada adsorvida só é removida por aplicação de vácuo e aquecimento a temperatura acima da de adsorção
Formação de multicamadas	Somente há formação de monocamadas
Lenta ou rápida	Instantânea
Adsorvente quase não é afetado	Adsorvente altamente modificado na superfície

5.2. Isotermas de adsorção

O conhecimento do equilíbrio de adsorção representa o primeiro passo para investigar as possibilidades de uso de um adsorvente em um determinado processo. Dados de equilíbrio são representados geralmente na forma de isotermas (FUNDAMENTOS DE ADSORÇÃO, 2007). Isotermas de adsorção são equações matemáticas usadas para descrever, em termos quantitativos, a adsorção de solutos por sólidos, a temperaturas constantes. Uma isoterma de adsorção mostra a quantidade do adsorbato adsorvida por uma superfície adsorvente, em função da concentração de equilíbrio do adsorbato (ALLEONI et al., 1998).

O formato da isoterma é função do tipo de porosidade do sólido. Várias são as formas de isotermas conhecidas até hoje, porém todas são variações de cinco principais, sugeridas por Brunauer (TEIXEIRA et al., 2001) em 1938, conforme mostra a Figura 3.

Figura 3. Classificação de Brunauer de isothermas (TEIXEIRA et al., 2001). Na ordenada está relacionada a massa adsorvida do adsorbato dividida pela massa do adsorvente e na abscissa tem-se a concentração de equilíbrio do adsorbato em contato com o adsorvente.

Com relação ao tamanho dos poros, a IUPAC sugere classificá-los em três categorias (FUNDAMENTOS DE ADSORÇÃO, 2007):

- Microporos: $\phi < 20 \text{ \AA}$
- Mesoporos: $\phi 20 - 500 \text{ \AA}$
- Macroporos: $\phi > 500 \text{ \AA}$

Na Tabela 6 tem-se a descrição dos tipos de isothermas conforme classificação feita por Brunauer (TEIXEIRA et al., 2001).

Tabela 6 - Classificação de Brunauer e descrição das isothermas (TEIXEIRA et al., 2001)

Tipo da Isotherma	Descrição
I	Sólidos com microporosidade
II	Sólidos não porosos
IV	Sólidos com poros grandes
III	Sistemas onde as espécies do adsorbato apresentam maior interação entre si do que com o sólido.
V	

5.3. Modelos de isotermas de adsorção

Vários modelos podem ser utilizados para descrever a variação dos dados de adsorção com a concentração do adsorbato. Foram escolhidos para tratar os dados de adsorção do sistema estudado, MEA/XAD-7, os modelos de isoterma de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich.

5.3.1. Modelo de Langmuir

O modelo de Langmuir foi originalmente desenvolvido para representar a adsorção química sobre sítios ativos presentes na superfície do adsorvente. De acordo com este modelo, todos os sítios de adsorção possuem a mesma energia independente da superfície coberta, ou seja, são energeticamente homogêneos. A adsorção ocorre apenas em sítios específicos e não existe interação entre as espécies adsorvidas. A adsorção máxima ocorre quando a superfície de adsorção é coberta com uma monocamada de adsorbato (ANTONIO et al., 2004; AROGUZ, 2006; HASANY et al., 2000; HASANY et al., 2001; HO; MCKAY, 2000; SAEED; AHMED, 2004).

O modelo de Langmuir é representado pela Equação 12 ou por sua forma linearizada, Equação 13:

$$m_{ads} = \frac{m_{ads}^{max} K_L C_{eq}}{1 + K_L C_{eq}} \quad [12]$$

$$\frac{1}{m_{ads}} = \frac{1}{m_{ads}^{max} K_L C_{eq}} + \frac{1}{m_{ads}^{max}} \quad [13]$$

m_{ads} = massa de adsorbato adsorvida por massa de adsorvente (g /g)

m_{ads}^{max} = massa máxima de adsorbato calculada adsorvida por massa de adsorvente (g /g)

K_L = constante de Langmuir, relativa ao equilíbrio de adsorção ($L \text{ mol}^{-1}$)

C_{eq} = concentração de adsorbato em equilíbrio com o adsorvente (mol L^{-1})

Os valores dos parâmetros m_{ads}^{max} e K_L podem ser obtidos a partir da construção de um gráfico de $(1/m_{ads})$ versus $(1/C_{eq})$. Será obtida uma reta cujo coeficiente linear é o termo $(1/m_{ads})$ e o coeficiente angular corresponde a $1 / (m_{ads}^{max} K_L)$, possibilitando assim o cálculo dos parâmetros do modelo (ANTONIO, 2003). O valor de K_L corresponde à cobertura em monocamada da superfície adsorvente (EL-SHAHAWI; NASSIF, 2003b; HASANY et al., 2000)

Yang et al. (2006), estudaram o comportamento de adsorção do tensoativo 6-dodecilbenzenosulfonato de sódio (6-NaDBS) em água, nas resinas Amberlite XAD-4, Amberlite XAD-7, Diaion HP2MG e YWB-38. Os experimentos de adsorção foram realizados em batelada e em três temperaturas diferentes, 15, 30 e 45°C. A tubos cônicos, adicionaram-se massas conhecidas da resina e 100 mL da solução do tensoativo. Os tubos foram agitados por 48 horas e, em seguida, no filtrado determinaram a concentração de (6-NaDBS) por meio de medidas espectrofotométricas. Os dados experimentais foram aplicados ao modelo de isoterma de Langmuir. Diferentes mecanismos foram propostos em relação a XAD-4 e aos outros adsorventes. Nos adsorventes XAD-7, HP2MG e YMB-38, as moléculas do adsorbato adsorvem diretamente como uma dupla camada, já no adsorvente XAD-4, ocorre primeiro a cobertura em monocamada seguida da formação da dupla camada.

A utilização de lodo ativado seco como adsorvente para a remoção do corante Reactive Black 5 (RB5) de efluentes foi estudada por Gulnaz e colaboradores (GULNAZ et al., 2006). A análise do lodo por Infra-Vermelho mostrou a presença de bandas características de proteínas, lipídios, compostos poliméricos e ácidos carboxílicos, grupos capazes de reagir com moléculas de corante em meio aquoso. Os estudos de adsorção foram realizados em batelada a pH=2. O frasco contendo a massa de lodo e a alíquota da solução de (RB5) foi

submetido à agitação por 180 minutos. Após agitação, a mistura lodo-(RB5) foi filtrada e a concentração residual do corante foi determinada por espectrofotometria. O modelo de isoterma de Langmuir foi utilizado para testar os dados experimentais a temperaturas de 20, 35 e 50°C. Os parâmetros calculados para o modelo de Langmuir encontram-se na Tabela 7.

Tabela 7 – Parâmetros calculados pelo modelo de isoterma de Langmuir para o sistema lodo-corante (RB-5) (GULNAZ et al., 2006).

Temperatura (°C)	K_L	m_{ads}^{max} (mg g ⁻¹)	r^2
20	5,741	116	0,993
35	3,273	93	0,991
50	2,088	71	0,992

O valor da constante de Langmuir, K_L , que está relacionada com a capacidade de adsorção, diminui com o aumento da temperatura, indicando que o processo de adsorção estudado é exotérmico. Conforme se pode constatar analisando os coeficientes de correlação, r^2 , obtidos, o modelo de Langmuir descreve bem a adsorção do corante (RB5) em lodo.

5.3.2. Modelo de Freundlich

O modelo de isoterma de Freundlich é baseado na adsorção em multicamadas (AROGUZ, 2006). A equação de Freundlich sugere que a energia de adsorção decresce logaritmicamente, à medida que a superfície vai se tornando coberta pelo soluto, o que a diferencia da equação de Langmuir. O decréscimo na energia de adsorção, com o aumento da superfície coberta pelo soluto é devido à heterogeneidade da superfície (ALLEONI et al., 1998). Este modelo é o mais utilizado mundialmente para a descrição de adsorção em

sistemas aquosos (ANTONIO et al., 2004; SAEED AHMED, 2004; HASANY et al., 2000; HASANY et al., 2001).

De acordo com o modelo de Freundlich a adsorção do soluto aumenta indefinidamente com o aumento de sua concentração. O modelo é representado pela Equação 14 ou por sua forma linearizada, Equação 15.

$$m_{ads} = K_F C_{eq}^{1/n} \quad [14]$$

$$\log m_{ads} = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_{eq} \quad [15]$$

m_{ads} = massa de adsorbato adsorvida por massa de adsorvente (g /g)

C_{eq} = concentração do adsorbato em equilíbrio com o adsorvente (mol L⁻¹)

$1/n$ = indica a heterogeneidade energética dos sítios de adsorção

K_F = constante de Freundlich

Partindo da equação linearizada e construindo um gráfico de $\log m_{ads}$ em função do $\log C_{eq}$ será obtida uma reta cujo coeficiente linear é o termo $\log K_F$ e o coeficiente angular corresponde ao termo $1/n$. Deste modo pode-se obter os parâmetros do modelo (ANTONIO, 2003).

Segundo Sodré et al. (2001), existe uma relação entre o valor do parâmetro n e a distribuição energética dos sítios ativos. Quando $n = 1$, todos os sítios energéticos se equivalem, sendo a superfície energeticamente homogênea e os dados podem ser ajustados ao modelo de Langmuir. E se $n > 1$, existe indicação de heterogeneidade energética da superfície. Neste caso, os sítios mais energéticos são possivelmente os primeiros a serem ocupados.

Fungaro e Silva (2002), estudaram a eficiência de zeólitas sintetizadas a partir de cinzas residuárias para remover os íons Cd^{2+} , Zn^{2+} e Cu^{2+} de soluções aquosas. As cinzas residuárias são geradas a partir da queima do carvão em usinas termoeletricas, para a geração de energia. O estudo da adsorção foi realizado em batelada. Uma alíquota da solução do metal, de concentração conhecida, foi colocada em contato com uma massa da zeólita, também conhecida, e a suspensão foi agitada por tempo determinado a 25°C. Após a agitação, realizou-se a determinação dos íons metálicos no sobrenadante por titulação complexométrica com EDTA. O modelo de isoterma de Freundlich foi aplicado aos dados experimentais obtidos e os parâmetros calculados do modelo são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 – Parâmetros calculados do modelo de isoterma de Freundlich (FUNGARO; SILVA, 2002).

Íon metálico	K_F	n
Cu^{2+}	15,07	4,58
Zn^{2+}	11,28	4,37
Cd^{2+}	19,33	6,86

A constante de Freundlich, K_F , conforme mostrado na Tabela 8, relacionada com a capacidade de adsorção máxima, indicou a seguinte sequência de seletividade em relação aos íons metálicos e a zeólita: $\text{Cd}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$, e o valor de n entre 2 e 10 indica processo de adsorção favorável e heterogeneidade energética da superfície.

Annadurai et al. (2002), testaram a possibilidade do uso de descartes de celulose, cascas de banana e laranja, para a remoção por adsorção dos corantes: alaranjado de metila (AM), azul de metileno (ZM), rodamina B (RB), vermelho do congo (VC), violeta de metila (VM) e amido 10B (AB) de água. Após a etapa de limpeza e secagem dos adsorventes, realizaram-se experimentos de adsorção em batelada. Os dados obtidos no experimento foram

aplicados ao modelo de isoterma de Freundlich e os parâmetros calculados a partir do modelo são mostrados na Tabela 9.

Baseado nos coeficientes de correlação, r^2 , mostrados na Tabela 9, pode-se concluir que o ajuste dos dados ao modelo de Freundlich foi ligeiramente melhor, quando o adsorvente utilizado foi a casca de banana. Os valores apresentados do parâmetro n , foram todos acima de 1,0, ou seja, há indícios que nos adsorventes estudados, existem sítios altamente energéticos.

Tabela 9 – Parâmetros obtidos da equação de Freundlich (ANNADURAI et al., 2002).

Corante	Casca de banana			Casca de laranja		
	K_F	n	r^2	K_F	n	r^2
AM	1,73	3,85	0,9861	2,20	5,88	0,9401
ZM	1,34	3,03	0,9851	1,75	3,85	0,9519
RB	0,39	2,13	0,9644	1,01	2,56	0,9399
VC	0,05	1,85	0,9589	0,65	2,27	0,9820
VM	1,08	1,37	0,9867	0,24	1,69	0,9566
AB	1,26	1,52	0,9687	0,65	1,01	0,9470

5.3.3. Modelo de Dubinin-Radushkevich

O modelo de isoterma de Dubinin-Radushkevich (D-R) é aplicado para cálculo da energia livre de adsorção e para verificar se a natureza da ligação entre adsorvente e adsorbato é física ou química (SAEED; AHMED, 2004). Ao contrário do que assume Langmuir, o modelo de D-R admite que a superfície é heterogênea e os sítios de adsorção possuem energias diferentes (ANTONIO et al., 2004).

O modelo de isoterma de D-R é definido pela Equação 16 ou por sua forma linearizada, Equação 17.

$$C_{ads} = K_{DR} e^{(-\beta \varepsilon^2)} \quad [16]$$

$$\ln C_{ads} = \ln K_{DR} - \beta \varepsilon^2 \quad [17]$$

β = constante relativa à energia de transferência do adsorbato para o adsorvente

C_{ads} = concentração de adsorbato adsorvida por massa de adsorvente
(mol L⁻¹adsorbato/g adsorvente)

K_{DR} = constante de Dubinin-Radushkevich

ε = Potencial de Polanyi

A constante de Dubinin-Radushkevich, K_{DR} , está relacionada com a massa máxima de adsorbato adsorvida por massa de resina.

O Potencial de Polanyi é um potencial de sorção, resultante da diferença entre a energia livre na fase adsorvida e na fase líquida. Este potencial pode ser calculado pela Equação 18 (HASANY et al., 2001).

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_{eq}} \right) \quad [18]$$

onde R é a constante dos gases 8,314 JK⁻¹ mol⁻¹ e T a temperatura em Kelvin.

O gráfico de $\ln C_{ads}$ em função de ε^2 , equação 17, é uma reta cuja regressão linear fornece o coeficiente linear e o angular. O coeficiente linear é o termo $\ln K_{DR}$ e o coeficiente angular refere-se à constante energética β .

Se a superfície adsorvente for considerada heterogênea e o modelo de Langmuir for considerado válido, superfície energeticamente homogênea, então o coeficiente de atividade $\beta^{1/2}$ pode ser relacionado com a energia de adsorção média E , de acordo com a Equação 19.

$$E = \frac{1}{\sqrt{-2\beta}} \quad [19]$$

E = variação de energia livre quando 1 mol de soluto é transferido da solução para a superfície do adsorvente.

O valor da energia de adsorção média, E , calculado por meio do modelo de isoterma de D-R, indicará se a interação adsorvente/adsorbato trata-se de uma adsorção física ou química. Para a adsorção física, os valores de E variam de (8 a 25) kJ/mol e na adsorção química os valores ficam na faixa de (42 a 837 kJ/mol) (TEIXEIRA et al., 2001).

Sheha e Metwally (2007), investigaram a adsorção de íons Cs^+ nos adsorventes magnetita e óxido de ferro em meio aquoso e aplicaram o modelo de isoterma de Dubinin-Radushkevich aos dados obtidos. Estudos de adsorção em batelada do íon Cs^+ foram realizados a temperatura ambiente. Os valores encontrados para as capacidades máximas de sorção, Q_m , e para as energias livres estimadas pelo modelo de D-R, E , são respectivamente, 1,55 mol g⁻¹ e 32,29 kJ/mol para o óxido de ferro e 1,13 mol g⁻¹ e 27,51 kJ/mol para a magnetita. Os autores compararam os valores de energias livres estimados, aos de troca iônica ou de adsorção química, pois estão próximos de 40 kJ/mol.

Segundo os pesquisadores, a isoterma de D-R é mais geral que a Langmuir uma vez que não assume uma superfície homogênea ou energia de adsorção constante, sendo aplicada para distinguir entre adsorção física e química.

O modelo de isoterma de Dubinin-Radushkevich foi também aplicado ao estudo de adsorção de íons Cu^{2+} em duas resinas trocadoras de cátions, Amberjet 1500H e Ambersep

252H (RENGARAJ et al., 2007). Os experimentos de adsorção foram realizados em batelada. Os parâmetros obtidos da aplicação do modelo de isoterma de D-R são mostrados na Tabela 10.

Tabela 10 – Parâmetros obtidos da equação de Dubinin-Radushkevich (RENGARAJ et al., 2007).

Resina	K_{DR} (mg g⁻¹)	E (kJ/mol)	r^2
Amberjet 1500H	26,49	3,536	0,8831
Ambersep 252H	14,19	5,973	0,9699

De acordo com a Tabela 10, a resina Ambersep 252H apresentou maior valor de energia livre, E , e de coeficiente de correlação, r^2 , que a Amberjet 1500H. Todavia a segunda apresentou maior quantidade de íons Cu^{2+} trocados em relação a 1g de resina.

6 - PARTE EXPERIMENTAL

6.1. Aparelhos e acessórios

- ❖ Espectrofotômetro Shimadzu, modelo 1601 UV PC;
- ❖ Cubetas de quartzo com caminho óptico igual a 1,00 cm da Hellma;
- ❖ Medidor de pH Metrohm, modelo 827 pH lab;
- ❖ Eletrodo de vidro combinado da Metrohm, com referência Ag/AgCl;
- ❖ Agitador orbital Tecnal, modelo TE 140;
- ❖ Condutivímetro Digimed, modelo DM-31;
- ❖ Célula de condutividade Digimed de constante 1 cm^{-1} .
- ❖ Agitador magnético Fisatom.
- ❖ Tubo cônico de tampa rosqueada com capacidade de 15 mL e 50 mL.
- ❖ Bureta de pistão de 5 mL Metrohm, referência 6.1502.150.

6.2. Reagentes e soluções

Todos os reagentes utilizados têm grau analítico (P.A.) e suas soluções foram preparadas com água desionizada.

A solução estoque de MEA foi preparada a partir da diluição de uma solução de procedência Merck e esta foi padronizada por condutometria. Na padronização utilizaram-se soluções padronizadas de HCl e NaOH. A solução de HCl foi padronizada usando Na_2CO_3 e para a solução de NaOH usou-se hidrogenoftalato de potássio, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})(\text{COOK})$, como padrões primários.

Após o contato das soluções de MEA com a resina, a concentração de MEA foi determinada usando-se a reação de Berthelot modificada para nitrogênio. As soluções utilizadas têm a seguinte composição:

- ❖ Solução A: ácido salicílico $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COOH}]$ $0,36\text{ mol L}^{-1}$, citrato de sódio ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) $0,17\text{ mol L}^{-1}$ e hidróxido de sódio (NaOH) $0,52\text{ mol L}^{-1}$.

- ❖ Solução B: nitroprussiato de sódio, $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $3,4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.
- ❖ Solução C: hipoclorito de sódio (NaClO) $2,9 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$.

A solução C (NaClO) foi preparada no momento de sua utilização e as soluções A e B foram mantidas em refrigerador.

Ácido clorídrico, HCl , $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ foi utilizado para limpeza da resina XAD-7.

Sulfito de sódio, Na_2SO_3 $1,76 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e Metabissulfito de sódio, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$, $5,50 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ foram utilizados no estudo da retenção de S(IV) pela resina modificada, XAD-7 / MEA.

Para a quantificação do S(IV) remanescente em solução, após o contato com a resina modificada, XAD-7 / MEA, utilizou-se como titulante uma solução de KI/KIO_3 $3,15 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Antes do preparo da solução, o padrão primário KIO_3 foi seco em estufa por 4 horas a 120°C e mantido em dessecador. Soluções de ácido sulfúrico, H_2SO_4 (1:1) e amido a 1% foram também utilizadas na quantificação do S(IV) .

O suporte sólido utilizado, de procedência Rohm and Haas, apresenta a especificação da Tabela 11.

Tabela 11- Propriedades e especificações da resina Amberlite XAD-7 (ROHM AND HAAS COMPANY, 2001).

Parâmetro	Especificação
Aspecto	esferas brancas translúcidas
Densidade relativa (20/20)	1,05
Área da superfície (m^2/g)	≥ 380
Volume do poro (cm^3/g)	1,14
Tamanho da partícula (mesh)	20 – 40
Diâmetro médio do poro	80 Å (8 nm)
Solubilidade em água	Insolúvel

6.3. Condicionamento da resina, eliminação de impurezas e sais

Para o condicionamento da resina, uma certa massa foi deixada em contato com 100mL de água desionizada. Manteve-se sob agitação, em agitador orbital, por 10 minutos. Desprezou-se esta água de lavagem e repetiu-se o procedimento.

Após a limpeza com água desionizada, foram adicionados à resina 100 mL de água desionizada e 20 mL de solução de HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Em seguida, procedeu-se à agitação, em agitador orbital, por 10 minutos e descarte do sobrenadante. Então, a resina foi lavada com água desionizada até pH 6 a 6,5. Por último, filtrou-se a vácuo, recolhendo-se em funil de Büchner com papel filtro qualitativo. A resina foi mantida em dessecador por 24h antes de sua utilização.

6.4. Padronização da solução estoque de MEA

A monoetanolamina foi padronizada por meio de uma titulação condutimétrica. A volumes conhecidos de monoetanolamina adicionou-se solução padrão de ácido clorídrico, $0,1019 \text{ mol L}^{-1}$ em excesso em relação a MEA. O excesso de ácido e a MEA protonada (MEA^+H^+) foram titulados com solução de hidróxido de sódio padronizada, $0,1046 \text{ mol L}^{-1}$.

A padronização da MEA foi realizada em duplicata e o valor médio encontrado foi $0,1040 \text{ mol L}^{-1}$. Na Figura 4 são apresentadas as curvas de titulação obtidas.

Figura 4. Variação da condutividade vs volume de titulante. Curvas de titulação condutimétrica da solução de MEA, em excesso de HCl $0,1019 \text{ mol L}^{-1}$, com solução de NaOH $0,1046 \text{ mol L}^{-1}$.

6.5. Curva analítica da MEA

Uma solução estoque de MEA $0,1040 \text{ mol L}^{-1}$, padronizada por titulação condutométrica, foi utilizada para o preparo de uma solução $1,24 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$.

A partir da solução de MEA $1,24 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, prepararam-se soluções de concentração $(1,99, 2,98, 3,97, 4,97, 6,21 \text{ e } 7,45) \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em balão volumétrico de 10 mL. A estas soluções foi adicionado 1mL das soluções A, B e C. A ordem de adição utilizada para o preparo das soluções foi a seguinte: solução de MEA / solução A (ácido salicílico, citrato de sódio e hidróxido de sódio) / solução B (nitroprussiato de sódio) e solução C (hipoclorito de sódio), respectivamente.

A solução de referência (branco) foi preparada a partir da mistura dos mesmos volumes das soluções A, B, C e o balão foi completado com água desionizada. As determinações foram feitas em duplicata e 30 minutos após a mistura dos reagentes efetuaram-se as medidas de absorvância em 700 nm.

6.6. Estudo cinético da modificação da resina Amberlite XAD-7 com MEA

Para este experimento, utilizaram-se tubos de polietileno de 50 mL com tampa rosqueada. Pesaram-se $0,20 \text{ g} \pm 0,1 \text{ mg}$ de Amberlite XAD-7 diretamente no tubo.

As concentrações das soluções de MEA utilizadas neste estudo foram $(1,99; 5,05; 6,96 \text{ e } 9,93) \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. Alíquotas de 10,0 mL das soluções de MEA foram transferidas para cada tubo de polietileno já contendo a massa da resina. As amostras foram preparadas em duplicata.

Os tubos foram fixados no agitador orbital na posição horizontal com fita adesiva, agitados a velocidade constante por diferentes intervalos de tempo. A temperatura do laboratório foi mantida constante $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$.

Transcorridos os intervalos de tempo considerados, os tubos foram retirados e, após filtração em papel qualitativo, 1,00 mL do filtrado foi tratado de acordo com a curva analítica e as leituras de absorbância foram efetuadas em 700 nm.

A adsorção da MEA na resina XAD-7 foi calculada considerando-se o decaimento da absorbância da solução de MEA após os tempos de contato MEA/XAD-7.

6.7. Obtenção das isotermas de adsorção de MEA na resina Amberlite XAD-7

Soluções de MEA variando de $(2,98 \text{ a } 9,93) \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ foram preparadas a partir da solução estoque. Alíquotas de 10,0 mL das soluções de MEA foram colocadas em tubos de polietileno de 50 mL já contendo a resina, aproximadamente $0,2 \text{ g} \pm 0,1 \text{ mg}$.

As amostras foram preparadas em duplicata. Os tubos foram deixados sob agitação constante no agitador orbital por 60 minutos à temperatura de $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$.

Transcorridos os 60 minutos os tubos foram retirados e, após filtração em papel qualitativo, foi realizada a quantificação da MEA no filtrado obtido pela reação de Berthelot modificada.

6.8. Estudo de retenção de S(IV) na resina modificada

Realizou-se um estudo para verificar se as espécies de S(IV) SO_3^{2-} e HSO_3^- , ficariam retidas na resina modificada (XAD-7/MEA).

Para o teste da resina modificada (XAD-7/MEA) com a espécie de S(IV) SO_3^{2-} , utilizou-se o sal Na_2SO_3 . Este sal não é muito estável em função de o SO_3^{2-} , em contato com o ar, sofrer oxidação a SO_4^{2-} .

Depois de preparada a solução de Na_2SO_3 , determinava-se a concentração real de SO_3^{2-} na solução por meio de uma titulação iodométrica (STANDARD METHOD 4500). O titulante usado foi uma solução de KI/ KIO_3 $3,15 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em excesso de KI, aproximadamente 4,4 g/L. A uma alíquota de 5 mL da solução de Na_2SO_3 , adicionou-se aproximadamente 30 mL de água desionizada, 1 mL de solução de H_2SO_4 (1:1) e o mesmo volume de solução de amido a 1%, recém preparada. Esta mistura foi titulada imediatamente e o ponto final foi identificado a partir do surgimento de uma coloração azul no titulado. As reações envolvidas neste procedimento são mostradas nas Equações 20 a 22.

A segunda espécie de S(IV) testada com a resina modificada (XAD-7/MEA) foi o íon HSO_3^- . O sal utilizado para obter este íon foi o $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$, que, em água, sofre hidrólise gerando HSO_3^- , conforme Equação 23.

Preparou-se uma solução deste sal e uma alíquota de 5 mL foi tratada do mesmo modo como descrito para o sal Na_2SO_3 a fim de determinar a concentração de HSO_3^- .

Depois de conhecidas as concentrações das soluções das espécies de S(IV), SO_3^{2-} e HSO_3^- , pesou-se uma massa de aproximadamente $0,2 \pm 0,1$ mg da resina modificada (XAD-7/MEA) em tubo cônico de 15 mL. Ao tubo contendo a resina foi adicionado, com o auxílio de uma bureta, volume suficiente da solução em estudo, SO_3^{2-} ou HSO_3^- para encher completamente o tubo e evitar o contato da solução com o oxigênio. Alguns tubos foram submetidos à agitação orbital enquanto em outros tubos, testou-se a adsorção das espécies na resina modificada no modo estático, à temperatura de $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$. Depois de transcorrido o tempo para cada um dos dois procedimentos (dinâmico e estático), uma alíquota de 5 mL do sobrenadante foi utilizada para determinar o teor de S(IV) por titulação conforme descrito acima.

A adsorção das espécies de S(IV) na resina modificada (XAD-7/MEA) foi calculada considerando-se a diferença entre a concentração da espécie de S(IV) antes e após os tempos de contato com a resina modificada.

7 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

7.1. Resultados e Discussões

Neste capítulo são apresentados os experimentos realizados, os dados obtidos e as discussões acerca dos resultados. Primeiramente se estudou a adequação da reação de Berthelot modificada para ser aplicada na quantificação de MEA e construiu-se a curva analítica da amina. O estudo cinético, em batelada, foi realizado para determinar o tempo mínimo de contato entre o adsorvente (XAD-7) e o adsorbato (MEA) para que ocorra a máxima adsorção. Outros três estudos cinéticos foram feitos e os dados obtidos com as quatro diferentes concentrações de MEA foram aplicados aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula. Realizaram-se também estudos de adsorção com diferentes concentrações iniciais de MEA e os dados obtidos foram aplicados aos modelos de isoterma de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich. Por último foi verificado se espécies de S(IV) como SO_3^{2-} e HSO_3^- são retidas pela resina modificada (XAD-7/MEA), quando colocadas em contato, tanto no modo estático quanto no dinâmico.

7.2. Aplicação da reação de Berthelot modificada na quantificação de MEA

Em função das titulações condutométricas feitas inicialmente terem se mostrado muito demoradas, adotou-se o método espectrofotométrico baseado na reação de Berthelot (SEARLE, 1984) para quantificar a monoetanolamina. Este é o nome dado à reação de íons amônio com fenol, que sob condições oxidantes adequadas, resulta na formação do corante azul de indofenol. Corantes indofenóis absorvem entre 630 e 720 nm. Vários aminoácidos e aminas reagem com fenol e hipoclorito de maneira similar à amônia (SEARLE, 1984).

No método original, proposto em 1859, utilizava-se o fenol como precursor do composto colorido (SEARLE, 1984). Na metodologia utilizada neste trabalho (DEEPA et al., 2003), o fenol foi substituído por uma solução contendo ácido salicílico, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COOH}$,

citrato de sódio, $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, e hidróxido de sódio, NaOH . A utilização do NaOH deve-se à necessidade de ajustar o meio reacional a um $\text{pH} = 12$.

A utilização do reagente nitroprussiato de sódio, $\text{Na}_2[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, confere maior sensibilidade à reação além do mesmo atuar como catalisador. O agente oxidante utilizado é o hipoclorito de sódio, NaClO .

As concentrações dos reagentes das soluções estoque A (ácido salicílico, citrato de sódio e hidróxido de sódio), B (nitroprussiato de sódio) e C (hipoclorito de sódio) foram preparadas com base na literatura (DEEPA et al., 2003) e são mostradas no item 6.2.

A solução utilizada para obter o espectro do composto colorido formado pela MEA tratada por Berthelot modificada foi preparada a partir da mistura de igual volume (1 mL) de uma solução da amina, $6,98 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, solução A, solução B e solução C. Esta mistura foi deixada reagir por 60 minutos e em seguida foi registrado seu espectro. A Figura 5 apresenta um espectro característico da solução resultante e a Tabela 12 mostra os valores das concentrações de cada reagente adicionado.

Figura 5. Espectro da solução de MEA $6,98 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ depois de tratada por Berthelot modificada.

De acordo com a Figura 5, pode-se concluir que o comprimento de onda de máxima absorção do composto colorido formado é 700 nm.

Tabela 12 - Concentrações dos reagentes das soluções A, B e C, utilizadas para formar o diazo composto com a monoetanolamina $6,98 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

Solução	Reagentes	Concentração (mol L⁻¹)
A	Ácido salicílico	0,090
	Citrato de sódio	0,042
	Hidróxido de sódio	0,13
B	Nitroprussiato de sódio	$8,4 \times 10^{-4}$
C	Hipoclorito de sódio	$7,3 \times 10^{-3}$

Para verificar se a concentração utilizada dos reagentes era a adequada para atingir o máximo de sensibilidade, outras concentrações das soluções A, B e C foram testadas, no entanto, apresentaram sensibilidade inferior à alcançada com as concentrações da Tabela 12. Sendo assim optou-se por utilizar os valores da Tabela 12 nas quantificações de MEA.

Depois de estabelecida a concentração de cada reagente, testou-se a sequência de adição das soluções A, B e C com solução de MEA $3,64 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ para verificar se a ordem utilizada para obter o espectro é a que proporciona melhor interação entre os reagentes das soluções. Foram testadas dezoito seqüências, sendo constatado que a seqüência MEA/A/B/C é a que proporciona maior valor de absorbância do diazo composto formado, sendo assim, esta foi utilizada em todo o trabalho.

A literatura recomenda que todos os reagentes utilizados na reação de Berthelot, sendo o composto aromático fenol ou ácido salicílico, devem estar à temperatura ambiente. Então foram realizados testes com uma solução de MEA $7,45 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ a 6°C e 25°C, para verificar a influência da temperatura no desenvolvimento do composto colorido. Os dados obtidos no experimento são mostrados na Tabela 13.

Tabela 13 - Valores de comprimento de onda (λ_{max}) de absorbância máxima e absorbância (A) obtidos com uma solução de MEA $7,45 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ após reação de Berthelot modificada a 6°C e 25°C.

	Tempo (min)	λ_{max}	A
6°C	30	686,50	0,1984
	60	685,50	0,2130
	75	686,00	0,2155
	120	684,50	0,0564
25°C	30	700	0,3436
	120	700	0,3418

Pode-se verificar que a 6°C ocorrem variações significativas e não regulares de absorbância em função do tempo. Além disso, o valor de comprimento de onda de máxima absorbância não se mantém constante. No caso das medições a 25°C, obtiveram-se valores de absorbância bastante concordantes após 30 e 120 min de reação e o comprimento de onda de máxima absorbância foi o mesmo nas duas condições. Sendo assim, optou-se por trabalhar com temperatura controlada a 25°C, no desenvolvimento do composto colorido.

A metodologia utilizada recomendava que, após a mistura dos reagentes, devia-se aguardar um intervalo de tempo de 60 minutos para realizar as medidas de absorvância. Então, com a intenção de diminuir este tempo de espera, realizou-se um teste com concentrações de MEA, $3,64 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e $9,50 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, tratadas por Berthelot modificada a 25°C . A Figura 6 mostra a variação da absorvância em função do tempo para as duas concentrações de MEA.

Figura 6. Valores de absorvância do composto colorido com as soluções de MEA (a) $3,64 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e (b) $9,50 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, obtidas com a reação de Berthelot modificada a 25°C e $\lambda = 700 \text{ nm}$, em função do tempo.

De acordo com a Figura 6, após 30 minutos de reação, a variação no sinal analítico é insignificante, então este tempo foi considerado suficiente para a formação do composto colorido e adotado para as quantificações de MEA.

7.3. Curva analítica da MEA

Para o estudo da adsorção de MEA na resina Amberlite XAD-7, fez-se a determinação da concentração de MEA na solução sobrenadante obtida após um certo tempo de contato com a resina. Esta concentração comparada à concentração inicial da MEA permite conhecer a quantidade de adsorbato retida no adsorvente. Tal determinação foi feita utilizando a reação

de Berthelot modificada e otimizada e as medidas de absorbância. Para isto, previamente, obteve-se a curva analítica relativa à determinação de MEA.

Na Figura 7 são apresentados os espectros de absorção de soluções de MEA em diferentes concentrações em meio aquoso, depois de submetidas à reação de Berthelot modificada. A Figura 8 apresenta a curva analítica com valores de absorbância medidos em 700 nm.

Figura 7. Espectros de absorção da MEA, submetida à reação de Berthelot modificada, em meio aquoso, (a) $1,99 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; (b) $2,98 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; (c) $3,97 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; (d) $4,97 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; (e) $6,21 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; (f) $7,45 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; caminho óptico de 1,00 cm e cubetas de quartzo.

Figura 8. Curva analítica da MEA, obtida com a reação de Berthelot modificada, caminho óptico de 1,00 cm, $\lambda_{\text{analítico}} = 700 \text{ nm}$ e cubetas de quartzo.

O tratamento dos dados experimentais pelo método dos mínimos quadrados (regressão linear) permitiu obter a eq. 24 que representa a relação entre absorbância e concentração de MEA.

$$A = 0,0296 + 4,18 \times 10^3 C_{\text{MEA}} \quad [24]$$

A linearidade (lei de Beer) é observada para absorbância em função da concentração de MEA ($1,99$ até $7,45$) $\times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. O coeficiente linear da reta é $(2,96 \pm 0,24) \times 10^{-2}$ e o coeficiente angular, que corresponde aproximadamente à absorvidade molar do diazo composto é $(4,18 \pm 0,05) \times 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. O coeficiente de correlação encontrado é $0,9993$.

7.4. Estudo da cinética de adsorção da MEA na resina Amberlite XAD-7

Com o intuito de encontrar o tempo de agitação necessário para que ocorra a máxima adsorção da MEA na resina Amberlite XAD-7 realizou-se o estudo cinético. A concentração de MEA utilizada no estudo foi $5,05 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

A Figura 9 apresenta os espectros de absorção conforme os tempos de agitação na faixa de 1 a 300 minutos a $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$.

Figura 9. Espectros de absorção da solução de MEA (reação de Berthelot) $5,05 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, após os tempos de contato com a resina (1 a 300) minutos.

É possível concluir que a diminuição da absorbância das soluções de MEA ocorre devido à adsorção da MEA na resina Amberlite XAD-7. A adsorção é maior à medida que aumenta o tempo de contato XAD-7/MEA. Com o aumento do tempo, a absorbância tende a um valor constante, permitindo encontrar o tempo de agitação em que ocorre a adsorção máxima de MEA pela resina XAD-7.

Na Figura 10 é mostrada a variação da massa de MEA adsorvida por massa de resina em função do tempo. Pode-se verificar na Figura 10 que a partir de 30 minutos, a variação da quantidade (g) de MEA adsorvida por grama de resina XAD-7 em função do tempo não sofre alterações significativas. Sendo assim, o tempo mínimo de contato da MEA com a XAD-7 para que ocorra a máxima adsorção foi considerado como 30 minutos.

Figura 10. Variação da massa de MEA adsorvida por massa de XAD-7 (g/g) em função do tempo. Concentração de MEA $5,05 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $m_{\text{XAD-7}} \cong 0,2 \text{ g}$.

Para determinar a massa adsorvida de monoetanolamina na resina XAD-7, utilizou-se o valor da absorbância dos sobrenadantes tratados por Berthelot modificada, após o tempo de contato, em 700 nm, e a curva analítica da MEA. A concentração encontrada utilizando a curva analítica refere-se à MEA que não foi adsorvida pela resina após a agitação. Subtraindo-se este valor do valor inicial da concentração de MEA colocada em contato com a resina,

obtém-se a concentração de MEA adsorvida e com este dado calcula-se a massa adsorvida, sendo que esta é normalizada para 1 g da resina XAD-7.

7.5. Aplicação de modelos cinéticos de Pseudo-Primeira Ordem, Pseudo-Segunda Ordem e Difusão Intrapartícula

Para conhecer o mecanismo de adsorção da MEA na resina Amberlite XAD-7, realizaram-se outros três estudos cinéticos com concentrações de MEA (1,99; 6,96 e 9,93) $\times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

Na Figura 11 pode-se visualizar a variação dos valores de massa de MEA adsorvida por grama de resina em função do tempo para as diferentes concentrações iniciais de MEA utilizadas. O cálculo das massas (g) adsorvidas de MEA por grama da resina foi feito conforme descrito para a concentração de MEA $5,05 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

Figura 11. Variação da massa de MEA adsorvida por massa de XAD-7 (g/g) em função do tempo. Concentrações de MEA: $1,99 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ (■); $5,05 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ (▲); $6,96 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ (●) e $9,93 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ (◆), $m_{\text{XAD-7}} \cong 0,2 \text{ g}$.

Os modelos cinéticos aplicados no estudo de adsorção da MEA na resina Amberlite XAD-7 foram: Pseudo-Primeira Ordem, Pseudo-Segunda Ordem e Difusão Intrapartícula.

7.5.1. Modelo de Pseudo-Primeira Ordem

O modelo de pseudo-primeira ordem, que pode ser escrito conforme a Equação [25] ou por sua forma linearizada, Equação [26], (KARADAG et al., 2006), assume que o adsorbato liga-se a um único sítio ativo da superfície do adsorvente (VILAR et al., 2006).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_{calc}^{max} - q_t) \quad [25]$$

$$\log(q_{max} - q_t) = \log q_{calc}^{max} - \frac{k_1}{2,303} t \quad [26]$$

q_{max} = valor experimental da massa máxima adsorvida por grama de Amberlite XAD-7

q_t = massa adsorvida de MEA por grama de XAD-7 em cada tempo (t)

q_{calc}^{max} = valor calculado da massa máxima adsorvida de MEA/g XAD-7

k_1 = Constante de pseudo-primeira ordem

Aplicando os dados experimentais ao modelo de pseudo-primeira ordem é possível calcular a massa máxima que pode ser adsorvida de MEA por grama de resina, q_{calc}^{max} , a constante cinética de primeira ordem k_1 e verificar se os dados obtidos se ajustam ao modelo cinético.

Partindo da equação linearizada do modelo, Equação 26, mostrada acima construiu-se uma curva de $\log (q_{max} - q_t)$ versus t para cada uma das quatro concentrações de MEA, como se pode verificar na Figura 12 (a - d). Conforme se observa nesta figura, a variação de $\log (q_{max} - q_t)$ em função de t não segue um comportamento linear. Em toda a faixa de tempo estudada não é possível, para qualquer das quatro concentrações iniciais, encontrar uma região de variação linear. Desta forma, pode-se concluir que os dados experimentais não se ajustam ao modelo de pseudo-primeira ordem.

Figura 12. Variação de $\log (q_{\max} - q_t)$ em função do tempo (equação do modelo de pseudo-primeira ordem). Concentrações iniciais de MEA (a) $1,99 \times 10^{-4}$; (b) $5,05 \times 10^{-4}$; (c) $6,96 \times 10^{-4}$ e (d) $9,93 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; $m_{\text{XAD-7}} \cong 0,2 \text{ g}$.

7.5.2. Modelo de Pseudo-Segunda Ordem

A Equação [27] define o modelo de pseudo-segunda ordem e a Equação [28] apresenta sua forma linearizada (KARADAG et al., 2006). Este modelo admite que no processo de adsorção o adsorbato liga-se a dois sítios ativos da superfície do adsorvente (CHEUNG et al., 2001).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_{\text{calc}}^{\max} - q_t)^2 \quad [27]$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_{\text{calc}}^{\max 2}} + \frac{1}{q_{\text{calc}}^{\max}} t \quad [28]$$

q_t = massa adsorvida de MEA por grama de XAD-7 em cada tempo (t)

q_{calc}^{max} = valor calculado da massa máxima adsorvida de MEA/g XAD-7

k_2 = Constante de pseudo-segunda ordem

O modelo de pseudo-segunda ordem permite calcular a massa máxima que pode ser adsorvida por grama de resina, q_{calc}^{max} , a constante de segunda ordem k_2 , assim como verificar se os dados experimentais se ajustam ao modelo em questão.

Utilizando a equação linearizada do modelo, Equação 28, construiu-se uma curva de (t/q_t) versus t para cada uma das quatro concentrações de MEA, conforme se pode verificar na Figura 13 (a - d).

Figura 13. Variação de t/q_t em função do tempo (equação do modelo de pseudo-segunda ordem). Concentrações de MEA (a) $1,99 \times 10^{-4}$; (b) $5,05 \times 10^{-4}$; (c) $6,96 \times 10^{-4}$ e (d) $9,93 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; $m \text{ XAD-7} \cong 0,2 \text{ g}$.

O tratamento dos dados pelo método dos mínimos quadrados (regressão linear) para cada conjunto de dados, forneceu os parâmetros da eq. 28 e o respectivo coeficiente de correlação. O coeficiente linear da curva é o termo $(1/k_2 \times q_{calc}^{max})$ e o coeficiente angular $(1/q_{calc}^{max})$. A Tabela 14 mostra os parâmetros calculados (k_2 e q_{calc}^{max}) referentes à aplicação do modelo de pseudo-segunda ordem aos dados obtidos com as concentrações de MEA (1,99; 5,05; 6,96 e 9,93) $\times 10^{-4}$ mol L⁻¹ e os respectivos coeficientes de correlação.

Tabela 14 - Valores de k_2 (constante cinética de pseudo-segunda ordem), q_{calc}^{max} (massa máxima de MEA adsorvida/massa de XAD-7 (g/g) calculada), q_{exp}^{max} (massa máxima de MEA adsorvida/massa de XAD-7 experimental) e r^2 (coeficiente de correlação) obtidos para diferentes concentrações de MEA.

MEA (mol L ⁻¹)	k_2 (h ⁻¹ gXAD-7/gMEA)	q_{calc}^{max} (g/g)	q_{exp}^{max} (g/g)	r^2
$1,99 \times 10^{-4}$	$5,73 \times 10^4$	$5,81 \times 10^{-4}$	$5,94 \times 10^{-4}$	0,9993
$5,05 \times 10^{-4}$	$3,18 \times 10^5$	$1,48 \times 10^{-3}$	$1,51 \times 10^{-3}$	0,9998
$6,96 \times 10^{-4}$	$2,04 \times 10^5$	$2,04 \times 10^{-3}$	$2,06 \times 10^{-3}$	0,9999
$9,93 \times 10^{-4}$	$2,06 \times 10^5$	$2,87 \times 10^{-3}$	$2,91 \times 10^{-3}$	0,9999

Observando na Tabela 14 os coeficientes de correlação, r^2 , calculados para cada uma das concentrações de MEA estudadas, pode-se concluir que o modelo se ajustou perfeitamente aos dados experimentais. Os valores das massas máximas de adsorbato adsorvido por grama de adsorvente calculados, q_{calc}^{max} , a partir da aplicação dos dados ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem, concordam perfeitamente com os valores determinados experimentalmente, colocados na Tabela 14 e extraídos da Figura 11.

A constante de pseudo-segunda ordem, k_2 , aumenta com o aumento da concentração inicial de MEA até que atinge um patamar aproximadamente com a concentração de MEA em $6,96 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹, Tabela 14.

O modelo de pseudo-segunda ordem admite que a adsorção do adsorbato no adsorvente ocorra por dois sítios ativos. Após a análise dos resultados obtidos pode-se dizer que a adsorção de MEA por Amberlite XAD-7 ocorre, segundo este modelo, via dois sítios, conforme Equação 29.

7.5.3. Modelo de Difusão Intrapartícula

A difusão intrapartícula é um processo de adsorção no qual o adsorbato é transportado da solução em contato com o adsorvente para os poros no interior da superfície (ANNADURAI et al., 2002). Este modelo possibilita a obtenção da constante de difusão k_p , a partir da equação [30], que o define (ANNADURAI et al., 2002; KARADAG et al., 2006):

$$q_t = k_p t^{1/2} \quad [30]$$

t = tempo de contato entre a XAD-7 e a MEA

q_t = valor calculado da massa máxima adsorvida de MEA/g XAD-7 em cada tempo (t)

k_p = constante de Difusão

A partir da equação do modelo, Equação 30, construiu-se uma curva de q_t versus $t^{1/2}$ para cada uma das quatro concentrações de MEA, conforme se pode verificar nas Figura 14 (a - d).

De acordo com esse modelo, o gráfico de q_t versus $t^{1/2}$ deve mostrar um comportamento linear. Ao obter uma reta que passa pela origem, pode-se assumir que o mecanismo de adsorção envolve a difusão do adsorbato e a inclinação da reta é a constante de velocidade do transporte intrapartícula (k_p).

Conforme se observa nas figuras 14 (a–d), com q_t vs $t^{1/2}$, para as quatro concentrações iniciais de MEA, têm-se uma região de variação mais intensa em tempos de contato XAD-

7/MEA muito pequenos. Esta região pode ser relacionada a uma adsorção na superfície externa ou um estágio de adsorção mais rápida. Para tempos maiores, observa-se, nos quatro casos, um estágio de equilíbrio final onde a concentração livre do adsorbato é bastante baixa. No caso das figuras 14 (a) e (b) pode-se observar uma porção intermediária com uma adsorção gradual, onde é provável que o processo e a velocidade sejam controlados por uma difusão intrapartícula. A regressão linear (método dos mínimos quadrados) aplicada às regiões assinaladas nas figuras 14 (a) e (b) permite obter, respectivamente, os valores de k_p ($\text{g}_{\text{MEA}} \text{g}_{\text{XAD}}^{-1} \text{h}^{-1/2}$) e do r^2 ; $6,64 \times 10^{-5}$ e 0,9990; $1,34 \times 10^{-4}$ e 0,9991. No caso das figuras 14 (c) e (d), relativas às concentrações iniciais de MEA mais altas e iguais a $6,96 \times 10^{-4}$ e $9,93 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, não é possível evidenciar uma região característica de difusão intrapartícula.

Figura 14. Valores da massa de MEA adsorvida versus raiz quadrada do tempo (equação do modelo de difusão intrapartícula). Concentrações de MEA: (a) $1,99 \times 10^{-4}$; (b) $5,05 \times 10^{-4}$; (c) $6,96 \times 10^{-4}$ e (d) $9,93 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; $m_{\text{XAD-7}} \cong 0,2 \text{ g}$.

7.6. Isotermas de adsorção da MEA na resina Amberlite XAD-7

O estudo das isotermas de adsorção foi realizado da mesma forma que os estudos cinéticos com concentrações de MEA variando de $2,98 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ até $9,93 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, massa da resina Amberlite XAD-7 $\cong 0,2 \text{ g} \pm 0,1 \text{ mg}$ e tempo de contato de 60 minutos. Três diferentes modelos foram aplicados: Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich.

7.6.1. Isoterma de Langmuir

Os dados experimentais obtidos na determinação das isotermas foram aplicados ao modelo de Langmuir, definido pela Equação 12: $m_{\text{ads}} = (m_{\text{ads}}^{\text{max}} K_L C_{\text{eq}}) / (1 + K_L C_{\text{eq}})$ ou por sua forma linearizada, Equação 13: $(1/m_{\text{ads}}) = \{1/(m_{\text{ads}}^{\text{max}} K_L C_{\text{eq}})\} + (1/m_{\text{ads}}^{\text{max}})$ e permite quantificar o valor da constante de Langmuir e a massa adsorvida por grama de material adsorvente admitindo monocamada.

A Figura 15 (a) mostra a variação de massa adsorvida em função de valores crescentes de concentração de equilíbrio de MEA podendo-se visualizar uma tendência à saturação da superfície do adsorvente.

Considerando a equação linearizada e os dados experimentais, construiu-se uma curva de $(1/m_{\text{ads}})$ versus $(1/C_{\text{eq}})$, representada na Figura 15 (b). O tratamento estatístico desta curva com auxílio do Software Origin 7.0 forneceu uma equação cujo coeficiente linear é o termo $(1/m_{\text{ads}}^{\text{max}})$ enquanto o coeficiente angular corresponde a $(1/m_{\text{ads}}^{\text{max}} K_L)$, e estes parâmetros permitem calcular os valores de $m_{\text{ads}}^{\text{max}}$ e K_L .

Utilizando concentrações de MEA de $(2,98 \text{ até } 9,93) \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, os resultados obtidos foram: $K_L = (3,06 \pm 0,02) \times 10^4 \text{ L mol}^{-1}$, $m_{\text{ads}}^{\text{max}} = (5,18 \pm 0,05) \times 10^{-3} \text{ gMEA/gXAD-7}$ e $r^2 = 0,9905$. Conforme se observa na Figura 15(a) não foi possível determinar experimentalmente a condição de saturação, ou seja, a massa máxima de MEA adsorvida pela

resina. Assim, não é possível fazer sua comparação com o valor calculado no modelo de Langmuir. Entretanto, pode-se afirmar que é bastante provável que a tendência dos valores experimentais pode levar a um valor próximo do máximo calculado. A Figura 15 (c) apresenta uma curva teórica calculada com os parâmetros da equação de Langmuir.

O parâmetro K_L é característico de cada sistema estudado e só pode ser utilizado para comparação com outros sistemas se os experimentos forem realizados nas mesmas condições.

Figura 15. (a) isoterma de Langmuir; (b) isoterma de Langmuir linearizada. Concentrações de MEA $(2,98 \text{ a } 9,93) \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, massa da resina Amberlite XAD-7 0,2 g e tempo de contato de 60 minutos. (c) dados experimentais mostrados na figura (a) acrescidos do valor de massa máxima adsorvida calculada pelo modelo de Langmuir. A curva traçada foi calculada com os parâmetros obtidos com o modelo de Langmuir.

7.6.2. Isoterma de Freundlich

O modelo de isoterma de Freundlich também foi aplicado aos dados experimentais.

O modelo é definido pela Equação 14: $m_{\text{ads}} = K_F C_{\text{eq}}^{1/n}$ ou por sua forma linearizada, Equação 15: $\log m_{\text{ads}} = \log K_F + 1/n \log C_{\text{eq}}$ e utilizando este modelo é possível determinar os parâmetros K_F e n .

A partir da Equação 15 construiu-se uma curva de $(\log m_{\text{ads}})$ em função do $(\log C_{\text{eq}})$, representada na Figura 16. O tratamento estatístico desta curva, com auxílio do Software Origin 7.0, forneceu uma equação cujo coeficiente linear é o termo $\log K_F$ enquanto o coeficiente angular corresponde a $(1/n)$. Desta forma foi possível calcular os parâmetros $K_F = (4,41 \pm 0,09) \text{ (gMEA/gXAD-7)(L/mol)}^{1/n}$, $n = (1,40 \pm 0,02)$ e $r^2 = 0,9955$.

Considerando que o cálculo de n forneceu um valor maior que 1, há evidências que a superfície da XAD-7 é energeticamente heterogênea.

Figura 16. Isoterma de Freundlich linearizada; concentrações de MEA $(2,98 \text{ a } 9,93) \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, massa da resina Amberlite XAD-7 $\cong 0,2 \text{ g}$ e tempo de contato de 60 minutos.

7.6.3. Isoterma de Dubinin-Radushkevich (D-R)

O modelo de isoterma de Dubinin-Radushkevich (D-R), utilizado também na caracterização do sistema Amberlite XAD-7/MEA, tem sua importância no fato de permitir determinar se o processo de adsorção estudado trata-se de uma adsorção física ou química.

O modelo é definido pela Equação 16: $C_{ads} = K_{DR} e^{(-\beta \cdot \varepsilon^2)}$, ou por sua forma linearizada, Equação 17: $\ln C_{ads} = \ln K_{DR} - \beta \varepsilon^2$.

Partindo da equação linearizada, construiu-se uma curva de $(\ln C_{ads})$ versus (ε^2) , mostrada na Figura 17, na qual pode-se verificar que os dados se ajustaram muito bem a este modelo de isoterma. Os valores de ε (potencial de Polanyi) foram obtidos aplicando a Equação 18, $\varepsilon = R T \ln[1 + (1/C_{eq})]$, sendo R a constante dos gases ($8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) e T a temperatura na qual o experimento foi realizado na escala absoluta, *Kelvin*. O tratamento dos dados por regressão forneceu uma equação cujo coeficiente linear é o termo $\ln K_{DR}$ e o coeficiente angular, o termo β .

Portanto, os valores de K_{DR} , β e r^2 do sistema Amberlite XAD-7/MEA são respectivamente $(8,4 \pm 0,1) \times 10^{-2} (\text{mol L}^{-1})$, $(-5,2 \pm 0,2) \times 10^{-9} \text{ mol}^2 \text{ J}^{-2}$ e 0,9951.

Depois de determinado o valor de β , a energia de adsorção (E), foi calculada a partir da Equação 19, $E = 1/(-2 \beta)^{1/2}$.

Figura 17. Isotherma de Dubinin-Radushkevich (D-R); concentrações de MEA $(2,98 \text{ a } 9,93) \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, massa da resina Amberlite XAD-7 $\cong 0,2 \text{ g}$ e tempo de contato de 60 minutos.

O valor da energia de adsorção, E , calculado foi $9,78 \text{ kJ mol}^{-1}$ ou $2,34 \text{ kcal mol}^{-1}$. Considerando que para a adsorção física, os valores de E variam de (8 a 25) kJ/mol e na adsorção química os valores ficam na faixa de (42 a 837 kJ/mol), pode-se concluir que a natureza da adsorção do sistema XAD-7/MEA é física (TEIXEIRA et al., 2001).

A Tabela 15 apresenta os parâmetros calculados por meio da aplicação dos dados experimentais às equações dos modelos de isoterma de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich.

Tabela 15 - Parâmetros calculados a partir das equações de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich (D-R) para a adsorção de MEA em Amberlite XAD-7.

Langmuir		Freundlich		Dubinin-Radushkevich		
$K_L \text{ (L/mol)}$	$m_{ads}^{max} / m_{XAD-7}$ (g / g)	K_F	n	K_{DR}	B	E (kJ/mol)
$3,06 \times 10^4$	$5,18 \times 10^{-3}$	4,41	1,40	$8,40 \times 10^{-2}$	$-5,2 \times 10^{-9}$	9,78

As constantes calculadas a partir da aplicação dos dados experimentais aos modelos de isoterma são úteis como critério de comparação entre sistemas de adsorvente/adsorbato.

Antonio et al. (2006) estudaram a modificação da superfície da resina Amberlite XAD-7 com o ligante DPKSH (di-2-piridil cetona saliciloilhidrazona), em batelada a 25°C, e os dados obtidos foram aplicados aos modelos de isotermas de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich. A tabela 16 reúne os parâmetros obtidos para os sistemas XAD-7/MEA (presente trabalho) e XAD-7/DPKSH (ANTONIO et al., 2006)

Tabela 16 - Parâmetros calculados a partir das equações de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich (D-R) para a adsorção de DPKSH e MEA em Amberlite XAD-7.

SISTEMA	Langmuir		Freundlich		Dubinin-Radushkevich	
	K_L (L/g)	$m_{ads}^{max} / m_{XAD-7}$ (g/g)	K_F	n	K_{DR} (mol g ⁻¹)	E (kJ/mol)
DPKSH/XAD-7	1,17 x 10 ²	1,04 x 10 ⁻²	0,17	1,3	6,63 x 10 ⁻²	9,54
MEA/XAD-7	5,01 x 10 ²	5,18 x 10 ⁻³	4,41	1,4	8,40 x 10 ⁻²	9,78

Observando a tabela 16, pode-se concluir que, de acordo com a constante de Langmuir, K_L , o sistema MEA/XAD-7 apresenta capacidade de adsorção em monocamada muito semelhante ao DPKSH/XAD-7. Os valores calculados da constante de Freundlich, K_F , são relativamente diferentes, indicando que a intensidade de ligação do adsorbato MEA é muito maior que a do DPKSH em relação ao adsorvente XAD-7. O cálculo do parâmetro n forneceu resultados que diferem muito pouco entre si, fato coerente pois se trata do mesmo material adsorvente. Como n é maior que 1, há evidências de sítios energeticamente heterogêneos. A constante de D-R, K_{DR} , relativa à m_{ads}^{max} de adsorbato/g de adsorvente, calculada para os dois sistemas apresentou valores muito próximos e finalmente a energia de adsorção média, E , calculada para ambos os sistemas apresentou valores semelhantes, se tratando em ambos os casos de adsorção física.

7.7. Estudo da retenção de espécies de S(IV), SO_3^{2-} e HSO_3^- na resina modificada XAD-7/MEA

Uma vez definidas as características da adsorção da MEA na resina XAD-7, preparou-se uma quantidade maior de resina modificada (XAD-7/MEA). Considerando que a massa máxima de MEA adsorvida é igual a $5,2 \times 10^{-3}$ g/g XAD-7 pode-se encontrar a correspondência em número de mol, sendo $8,5 \times 10^{-5}$ mol MEA/g XAD-7. Para modificar uma massa de 5 g da resina XAD-7, são necessários $4,3 \times 10^{-4}$ mol de MEA. Sendo assim, preparou-se uma solução de MEA com concentração ligeiramente superior à necessária, $3,2 \times 10^{-3}$ mol L^{-1} . Em seguida, pesou-se uma massa de $5,0 \text{ g} \pm 0,1 \text{ mg}$ da resina XAD-7, limpa e seca, diretamente em um erlenmeyer de 250 ml de capacidade. Ao recipiente contendo a resina adicionaram-se 150 mL da solução de MEA, $3,2 \times 10^{-3}$ mol L^{-1} . O erlenmeyer contendo a mistura, XAD-7 e solução de MEA, foi fixado ao agitador orbital e agitado à velocidade constante por um intervalo de tempo de 60 minutos a temperatura constante de $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$. Transcorridos os 60 minutos, o erlenmeyer foi retirado do agitador e realizou-se uma filtração a vácuo, recolhendo-se em funil de Büchner com papel qualitativo. Lavou-se a resina modificada (XAD-7/MEA) para remover algum resíduo da monoetanolamina que tenha permanecido na superfície da fase sólida e por último, a resina foi mantida em dessecador por um período de 24 horas antes de sua utilização.

Depois de obtida a resina modificada por monoetanolamina, (XAD-7/MEA), realizou-se um teste para verificar se as espécies de S(IV), SO_3^{2-} e HSO_3^- , ficariam retidas na resina. Os testes foram realizados nos modos estático e dinâmico com o SO_3^{2-} e no modo dinâmico com o íon HSO_3^- .

No teste realizado no modo dinâmico, os tubos contendo quantidades conhecidas da resina modificada e da solução padronizada de SO_3^{2-} ($1,76 \times 10^{-5}$ mol) foram agitados por intervalos de tempo de 10, 20 e 60 minutos. Transcorridos estes tempos, a solução foi filtrada

e uma alíquota do sobrenadante foi utilizada para quantificar o SO_3^{2-} remanescente em solução. A Figura 18 apresenta a massa de SO_3^{2-} retida por grama de (XAD-7/MEA) em função do tempo.

Observando a Figura 18 pode-se verificar a formação de um patamar a partir de 30 minutos de contato entre o íon SO_3^{2-} e a resina modificada. Evidenciando que a interação entre adsorvente e adsorbato é rápida. A Figura 19 apresenta as porcentagens de SO_3^{2-} adsorvidas na resina modificada (XAD-7/MEA), no modo dinâmico.

De acordo com a Figura 19, a porcentagem de adsorção do íon SO_3^{2-} na resina (XAD-7/MEA), após 20 minutos de contato apresentou um valor de aproximadamente 20% e mesmo após mais 40 minutos de contato, a porcentagem de SO_3^{2-} retida era praticamente o mesmo. Pode-se concluir que a cinética de adsorção SO_3^{2-} (XAD-7/MEA) é rápida e com a massa de resina que os testes foram realizados há uma quantidade fixa de SO_3^{2-} que é adsorvida pela resina. Considerando que $8,5 \times 10^{-5}$ mol de MEA são adsorvidos por grama de resina, e que, nas condições utilizadas, há uma retenção máxima de $2,0 \times 10^{-5}$ mol de SO_3^{2-} , tem-se então uma ocupação de cerca de 24% dos sítios de MEA.

Figura 18. Massa de SO_3^{2-} adsorvida por grama de resina modificada, XAD-7/MEA, no modo dinâmico, SO_3^{2-} $1,76 \times 10^{-3}$ mol L^{-1} (10,0 mL), massa de XAD-7/MEA $\approx 0,2$ g e tempo de contato 10, 20 e 60 minutos.

Figura 19. Porcentagem de SO_3^{2-} adsorvido na resina modificada, XAD-7/MEA, no modo dinâmico, SO_3^{2-} $1,76 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, massa de (XAD-7/MEA) $\cong 0,2 \text{ g}$ e tempo de contato 10, 20 e 60 minutos.

Os cálculos da massa adsorvida de SO_3^{2-} por massa de (XAD-7/MEA) (g/g) e da porcentagem de SO_3^{2-} retido pela resina são descritos a seguir. Para o tempo de 10 minutos de contato, por exemplo, foram adicionados 15,60 mL da solução de SO_3^{2-} $1,76 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, correspondente a $2,74 \times 10^{-5} \text{ mol}$, ao tubo contendo uma massa de resina modificada igual a 0,2059 g. Transcorrido o tempo de agitação, realizou-se uma filtração simples em papel qualitativo e uma alíquota de 5 mL foi titulada conforme descrito na parte experimental, item 6.8. O volume gasto de titulante de concentração $3,15 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ foi 2,47 mL, já descontado o valor do branco. Calculou-se o número de mol de SO_3^{2-} presente na alíquota, encontrando-se $7,78 \times 10^{-6} \text{ mol}$. Como o volume colocado em contato com a (XAD-7/MEA) foi 15,60 mL, após a agitação, o número de mol de SO_3^{2-} remanescente em solução foi $2,43 \times 10^{-5} \text{ mol}$. Subtraindo este valor do número de mol colocado inicialmente em contato com a resina, obteve-se o número de mol de SO_3^{2-} retido na resina, $3,10 \times 10^{-6} \text{ mol}$. Este valor corresponde a $2,48 \times 10^{-4} \text{ g}$, que dividindo pela massa de resina utilizada no estudo, constata-se que a massa adsorvida de SO_3^{2-} por massa de (XAD-7/MEA) é igual a $1,20 \times 10^{-3} \text{ (g/g)}$. Calculando a porcentagem de SO_3^{2-} adsorvido chega-se ao valor de 11,50 %.

Nos testes em que o SO_3^{2-} ficou em contato com a resina sem sofrer agitação, modo estático, os tubos com a massa de resina e um certo volume da solução de sulfito ficaram na posição horizontal sob uma superfície plana com temperatura controlada, 25°C, por intervalos de tempo de 1, 2, 3 e 4h. Depois de transcorridos estes tempos, a mistura foi filtrada e uma alíquota do filtrado foi utilizada para quantificar o SO_3^{2-} remanescente em solução. A Figura 20 apresenta a massa de SO_3^{2-} adsorvida por grama de (XAD-7/MEA) em função do tempo para o estudo realizado no modo dinâmico.

A cinética de adsorção do íon SO_3^{2-} com a resina modificada certamente é favorecida no procedimento em que se utiliza a agitação, por proporcionar maior contato do adsorbato com os sítios da fase sólida. Observando a figura 20 pode-se evidenciar uma tendência à saturação em valores de massa adsorvida do SO_3^{2-} aproximadamente iguais a 2×10^{-3} g/g (XAD-7/MEA).

A Figura 21 apresenta as porcentagens de SO_3^{2-} adsorvidas na resina modificada (XAD-7/MEA), no modo estático, nos tempos de 1 a 4 horas.

Figura 20. Massa de SO_3^{2-} adsorvida por grama de resina modificada, XAD-7/MEA, no modo estático, SO_3^{2-} $1,76 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, massa de XAD-7/MEA $\cong 0,2 \text{ g}$ e tempo de contato 1, 2, 3 e 4 horas.

Figura 21. Porcentagem de adsorção de SO_3^{2-} em resina modificada (XAD-7/MEA) no modo estático, SO_3^{2-} $1,76 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, massa de (XAD-7/MEA) $\cong 0,2 \text{ g}$ e tempo de contato 1, 2, 3 e 4 horas.

No teste realizado com o íon HSO_3^- , no modo dinâmico, os tubos contendo quantidades conhecidas da resina modificada e da solução padronizada de HSO_3^- foram agitados por intervalos de tempo de 10, 20, 30 e 60 minutos. Transcorridos estes tempos, a solução foi filtrada e uma alíquota do sobrenadante foi utilizada para quantificar o HSO_3^- remanescente em solução. A quantificação após agitação do HSO_3^- com a resina modificada, evidenciou que não houve adsorção desta espécie de S(IV) na fase sólida, ou seja, a concentração de HSO_3^- colocada em contato com a massa de resina foi a mesma antes e depois dos tempos de agitação. O pH da solução resultou em valores na faixa de 5 a 6 concordantes com a espécie HSO_3^- ($\text{pK}_{a1} = 1,8$ e $\text{pK}_{a2} = 7,2$). No caso do estudo com a espécie SO_3^{2-} , os valores de pH mantiveram-se na faixa de 9 a 10 ($\text{K}_{h1} = 1,6 \times 10^{-7}$).

Conforme estudos realizados por Guekezian (1996), a estabilização de S(IV) por soluções de aminas ocorre em valores elevados de pH onde as aminas não estão protonadas. Além disso, a estabilização é favorecida quando se tem uma proporção molar mínima de 1:1 da amina e o S(IV).

Guekezian (1996), verificou também que a função álcool da amina não é essencial, uma vez que a etilenodiamina foi também um bom agente estabilizante. No caso das etanolaminas, o estudo mostrou também que a estabilização ocorre devido à formação de um aducto do tipo $R-NH_2 \cdot SO_3^{2-}$ e não $R-NH_2 \cdot SO_2$. Neste caso, R pode representar por exemplo o grupo $HO-CH_2-CH_2-$. Estas observações vêm apoiar os resultados preliminares obtidos com o uso da resina modificada com MEA, para retenção das espécies SO_3^{2-} HSO_3^- .

No caso do SO_3^{2-} a interação entre a fase sólida e o adsorbato foi confirmada e esta espécie constitui soluções de pH elevado. No caso da espécie HSO_3^- , não se constatou tal interação e a solução da mesma tem pH baixo, não favorável.

8 – CONCLUSÕES

Seguem as conclusões que a presente dissertação permitiu obter, assim como alguns comentários:

- ❖ É possível utilizar a reação de Berthelot modificada para quantificar a monoetanolamina por espectrofotometria, sendo o comprimento de onda de máxima absorção, 700 nm. A curva analítica foi construída e observou-se linearidade para absorbância em função da concentração de MEA na faixa de $(1,99 \text{ até } 7,45) \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, depois de tratada por Berthelot modificada.
- ❖ O estudo cinético permitiu conhecer o tempo mínimo de contato, sob agitação constante e temperatura controlada, de XAD-7/MEA para que ocorresse máxima adsorção. Utilizando-se uma concentração de MEA de $5,05 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e 0,2 g de XAD-7, encontrou-se o tempo de 30 minutos.
- ❖ A aplicação dos dados obtidos com os estudos cinéticos, realizados com concentrações de MEA $(1,99; 5,05; 6,96 \text{ e } 9,93) \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e 0,2 g de XAD-7, aos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula permitiu conhecer o mecanismo de interação adsorvente/adsorbato. Da aplicação dos dados aos modelos, foi verificado que somente o modelo de pseudo-segunda ordem se ajustou satisfatoriamente a todas as concentrações utilizadas. Este modelo admite que a adsorção do adsorbato no adsorvente ocorre por dois sítios ativos, então como o sistema estudado mostrou excelente ajuste ao modelo, acredita-se que este seja o mecanismo de ligação XAD-7/MEA. Este modelo permite ainda calcular a massa máxima adsorvida de adsorbato por grama de adsorvente e, os valores calculados apresentaram uma concordância excelente com os valores determinados experimentalmente.

- ❖ No caso das duas concentrações iniciais de MEA mais baixas foi possível evidenciar o processo de difusão intrapartícula e calcular as respectivas constantes, k_p .
- ❖ Os estudos de adsorção foram realizados em batelada com concentrações de MEA variando de $(2,98 \text{ até } 9,93) \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, massa da resina Amberlite XAD-7, aproximadamente $0,2 \text{ g} \pm 0,1 \text{ mg}$, tempo de contato de 60 minutos e temperatura controlada, $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$. Os dados obtidos foram aplicados aos modelos de isotermas de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich (D-R). Os três modelos apresentaram ajustes bastante favoráveis para a faixa de concentração considerada.
- ❖ O modelo de Langmuir permitiu calcular a massa máxima que pode ser adsorvida por grama de resina, $5,18 \times 10^{-3} \text{ g/g}$, além da respectiva constante.
- ❖ A utilização do modelo de Freundlich aos dados experimentais permite obter além da constante de Freundlich, o parâmetro n , relacionado à heterogeneidade da superfície do adsorvente. Como o parâmetro n resultou em um valor maior que 1, concluiu-se pela heterogeneidade energética da superfície.
- ❖ O terceiro modelo de isoterma aplicado aos dados experimentais, Dubinin-Radushkevich, permite caracterizar a adsorção do sistema em estudo como química ou física. Depois de conhecidos os parâmetros desta isoterma, foi possível calcular os valores das energias médias de adsorção, sendo $9,78 \text{ kJ/mol}$ ou $2,34 \text{ kcal/mol}$. Considerando que a adsorção química envolve energias de ligação (do tipo covalente) de pelo menos 42 kJ/mol ou 10 kcal/mol , o resultado obtido evidencia uma adsorção física com interações mais fracas, do tipo van der Waals.

- ❖ Finalmente, no teste para verificar se as espécies de S(IV), SO_3^{2-} e HSO_3^- , quando colocadas em contato com a resina modificada, se ligariam à mesma, foi verificado que apenas o íon SO_3^{2-} se liga à fase sólida.

9- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AKANKSHA, K., PANT, K.; SRIVASTAVA, V. K. Carbon dioxide absorption into monoethanolamine in a continuous film contactor. **Chemical Engineering Journal**, (2007), doi:10.1016/j.cej.2007.02.001.

AL-BAGHLI, N. A., PRUESS, S. A., YESAVAGE, V. F e SELIM, M. S. A rate-based model for the design of gas absorbers for the removal of CO₂ and H₂S using aqueous solutions of MEA and DEA. **Fluid Phase Equilibria**, v. 185, p. 31-43, 2001.

ALLEONI, L. R. F., CAMARGO, O. A. e CASAGRANDE, J. C. Isotermas de Langmuir e de Freundlich na descrição da adsorção de boro em solos altamente intemperizados. **Scientia Agrícola**, vol. 55, no. 3, p. 379-387, 1998.

ANDERSSON, B.; ANDERSSON, K. Use of Amberlite XAD-7 as a concentrator column in the analysis of endogenous plant growth hormones, **Journal of Chromatography**, v. 242, p. 353-358, 1982.

ANDERSSON, K., LEVIN, J. O., LINDAHL, R. e NILSSON, C. A. Sampling of epichlorohydrin and ethylene chlorohydrin in workroom air using Amberlite XAD-7 resin. **Chemosphere**, vol. 10, no. 2, p. 143-146, 1981.

ANDERSSON, K., LEVIN, J. O. e NILSSON, C. A. Evaluation of solid sorbents for sampling aliphatic and aromatic nitro compounds in work-room air. **Chemosphere**, vol. 12, no.3, p. 377-384, 1983.

ANNADURAI, G., JUANG, R. S. e LEE, D. J. Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials**, v. B92, p. 263-274, 2002.

ANTONIO, P., **Adsorção de di-2-piridil cetona saliciloilhidrazona (DPKSH) em sílica-gel**, São Paulo. 2003. Dissertação de Mestrado, IQ-USP, 33-60.

ANTONIO, P., IHA, K. e SUÁREZ-IHA, M. E. V. Adsorption of di-2-pyridyl ketone salicyloylhydrazone on silica gel: characteristics and isotherms. **Talanta**, v. 64, p. 484-490, 2004.

ANTONIO, P., FELINTO, M. C. F. C. e SUÁREZ-IHA, M. E. V. Isotermas de adsorção de di-2-piridil cetona saliciloilhidrazona (DPKSH) em resinas Amberlite XAD-2 e XAD-7. 29^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Águas de Lindóia, p. QA 074, 2006.

AROGUZ, A. Z. Kinetics and thermodynamics of adsorption of azinphosmethyl from aqueous solution onto pyrolyzed (at 600°C) ocean peat moss (*Sphagnum* sp.). **Journal of Hazardous Materials**, v. B135, p. 100-105, 2006.

BALAJI, T.; MATSUNAGA, H. Adsorption characteristics of As (III) and AS (V) with titanium dioxide loaded Amberlite XAD-7 resin. **Analytical Sciences**, v. 18, p. 1345- 1349, 2002.

BHATT, M. A.; GUPTA, V. K. Monoethanolamine as an Absorbing Reagent for the Spectrophotometric determination of atmospheric sulphur dioxide. **Analyst**, v. 108, p. 374-379, 1983.

CERDÀ, A., OMS, M. T., FORTEZA, R. e CERDÀ, V. Evaluation of flow injection methods for ammonium determination in wastewater samples. **Analytica Chimica Acta**, v. 311, p. 165-173, 1995.

CHEUNG, C. W., PORTER, J. F. e MCKAY, G. Sorption kinetic analysis for the removal of cadmium ions from effluents using bone char. **Water Research**, vol. 35, No. 3, p. 605-612, 2001.

CORNÉLIO, A. R., FERRUA, F. Q. e GUERREIRO, M. C. Influência de solventes orgânicos na adsorção de linalol e decanal em sílica gel. **Ciênc. Agrotec., Lavras**, vol. 28, no. 4, p. 863-870, 2004.

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

DEEPA, B., BALASUBRAMANIAN, N. e NAGARAJA, K. S. Spectrophotometric determination of Cyanide based on Berthelot reaction. **Analytical Letters**, vol.36, no.13, p. 2865-2874, 2003.

EL-SHAHAWI, M. S.; NASSIF, H. A. Retention and thermodynamic characteristics of mercury(II) complexes onto polyurethane foams. **Analytica Chimica Acta**, v. 481, p. 29-39, 2003a.

EL-SHAHAWI, M. S.; NASSIF, H. A. Kinetics and retention characteristics of some nitrophenols onto polyurethane foams. **Analytica Chimica Acta**, v. 487, p. 249-259, 2003b.

EL-SHAHAWI, M. S., OTHMAN, A. M., NASSEF, H. M. e ABDEL-FADEEL, M. A. An investigation into the retention profile and kinetics of sorption of the ternary complex ion associate of uranyl ions with crown ether and picric acid by the polyurethane foams. **Analytica Chimica Acta**, v. 536, p. 227-235, 2005.

FOSSSEN, T.; ANDERSEN, O. M. Delphinidin 3' - galloylgalactosides from blue flowers of *Nymphaea caerulea*. **Phytochemistry**, v. 50, p.1185-1188, 1999a.

FOSSSEN, T.; ANDERSEN, O. M. Cyanidin 3-(2'', 3'' – digalloylglucoside) from red leaves of *Acer platanoides*. **Phytochemistry**, v. 52, p. 1697-1700, 1999b.

FOSSSEN, T., LARSEN, A., KIREMIRE, B. T. E ANDERSEN, O. M. Flavonoids from blue flowers of *Nymphaea caerulea*. **Phytochemistry**, v. 51, p. 1133-1137, 1999.

FUNDAMENTOS DE ADSORÇÃO, 2007. <http://www.ecerutti.hpg.ig.com.br/adsorcao.htm>, acesso em 08/03/07.

FUNGARO, D. A.; SILVA, M. G. Utilização de zeólita preparada a partir de cinza residuária de carvão como adsorvedor de metais em água. **Química Nova**, v. 25, no. 6B, p. 1081-1085, 2002.

GLEBKO, L. I., ULKINA, J. I. e VASKOVSKY, V. E. Spectrophotometrical method for determination of nitrogen in biological preparations based on tymol-hypobromite reaction. **Analytical Biochemistry**, v. 20, p. 16-23, 1967.

GONZÁLEZ-RODRÍGUEZ, J., PÉREZ-JUAN, P. e LUQUE DE CASTRO, M. D. Method for monitoring urea and ammonia in wine and must by flow injection-pervaporation. **Analítica Chimica Acta**, v. 471, p. 105-111, 2002.

GUEKEZIAN, M. **Efeito do pH e da presença de aminas na estabilidade de S(IV) em solução**. São Paulo. 1996. Tese de Doutorado, IQ-USP. 57-64.

GULNAZ, O., KAYA, A. E DINCER, S. The reuse of dried activated sludge for adsorption of reactive dye. **Jornal of Hazardous Materials**, v. B 134, p. 190-196, 2006.

GUERREIRO, M. C., ANASTÁCIO, A. S. e LIMA, J. M. Método de estudo da adsorção de triadimenol com micro colunas de solo e centrifugação. **Química Nova**, vol. 27, no. 3, p. 499-502, 2004.

HARFMANN, R. G.; CROUCH, S. R. Kinetic study of Berthelot reaction steps in the absence and presence of coupling reagents. **Talanta**, vol. 36, no. 1-2, p. 261-269, 1989.

HASANY, S. M., SAEED, M. M. e AHMED, M. Separation of radionuclides by polyurethane foam. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, vol. 246, no.3, p. 581-587, 2000.

HASANY, S. M., SAEED, M. M. e AHMED, M. Sorption of traces of silver ions onto polyurethane foam from acidic solution. **Talanta**, v. 54, p. 89-98, 2001.

HO, Y. S.; MCKAY, G. The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat. **Water Research**, v. 34, no.3, p. 735-742, 2000. Utilizado também nos modelos cinéticos

HOSHI, A., HIGASHIHARA, K., SUZUKI, M., SAKURADA, Y., SUGAWARA, K. UTO, M. e AKATSUKA, K. Simultaneous determination of platinum (II) and palladium (II) by reversed phase high-performance liquid chromatography with spectrophotometric detection after collection on and elution from resin coated with dimethylglyoxal bis (4-phenyl-3-thisomicarbazone). **Talanta**, v. 44, p. 571-576, 1997.

HUBBARD, K. L., FINCH, J. A. e DARLING, G. D. Polymers with pendant vinyl groups, including poly(divinylbenzene-co-ethylvinylbenzene). **Reactive & Functional Polymers**, v. 36, p.1-16, 1998.

JAMAL, A., MEISEN, A. e LIM, C. J. Kinetics of carbon dioxide absorption and desorption in aqueous alkanolamine solutions using a novel hemispherical contactor – I. Experimental apparatus and mathematical modeling. **Chemical Engineering Science**, v. 61, p. 6571-6589, 2006.

KAEWSICHAN, L., AL-BOFERSEN, O., YESAVAGE, V. F. e SELIM, M. S. Predictions of the solubility of acid gases in monoethanolamine (MEA) and methyldiethanolamine (MDEA) solutions using the electrolyte-UNIQUAC model. **Fluid Phase Equilibria**, v. 183-184, p. 159-171, 2001.

KARADAG, D., KOC, Y., TURAN, M. e ARMAGAN, B. Removal of ammonium ion from aqueous solution using natural Turkish clinoptilolite. **Journal of Hazardous Materials**, v. B136, p. 604-609, 2006.

KATZ, D.L. **Handbook of natural gas engineering**. 1ª edição. New York: Mc Graw Hill Book Co. Inc., 1959. 613-623.

KILLEEN, G. F., HYNES, M. J., POWER, R. F., WALSH, G. A. e HEADON, D. R. An ultrafiltration method for the removal of interfering agents and its application to the determination of free ammonia in solutions of oxystarch by the Berthelot reaction method. **Analytical Biochemistry**, v. 215, p. 284-291, 1993.

KYRIKOPOULOS, G., DOULIA, D. e ANAGNOSTOPOULOS, E. Adsorption of pesticides on porous polymeric adsorbents. **Chemical Engineering Science**, v. 60, p. 1177-1186, 2005.

LI, A., ZHANG, Q., ZHANG, G., CHEN, J., FEI, Z. e LIU, F. Adsorption of phenolic compounds from aqueous solutions by a water-compatible hypercrosslinked polymeric adsorbent. **Chemosphere**, v. 47, p. 981-989, 2002.

MADDOX, R. N. **Gas and liquid sweetening**. 1ª edição. Oklahoma: John M. Campbell and Co (Campbell Petroleum Series), 1974. 44-83.

MANDAL, B. P., GUHA, M., BISWAS, A K. e BANDYOPADHYAY, S. S. Removal of carbon dioxide by absorption in mixed amines: modelling of absorption in aqueous MDEA/MEA and AMP/MEA solutions. **Chemical Engineering Science**, v. 56, p. 6217-6224, 2001.

MANDAL, B. P.; BANDYOPADHYAY, S. S. Absorption of carbon dioxide into aqueous blends of 2-amino-2-methyl-1-propanol and monoethanolamine. **Chemical Engineering Science**, v. 61, p. 5440-5447, 2006.

MOYANO, S., WUILLOUD, R. G., OLSINA, R. A., GÁSQUEZ, J. A. e MARTINEZ, L. D. On-line preconcentration system for bismuth determination in urine by flow injection hydride generation inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. **Talanta**, v. 54, p. 211-219, 2001.

NORBAEK, R.; KONDO, T. Flavonol glycosides from flowers of *Crocus speciosus* and *C. antalyensis*. **Phytochemistry**, v. 51, p. 1113-1119, 1999.

NORBAEK, R., NIELSEN, J. K. e KONDO, T. Flavonoids from flowers of two *Crocus chrysanthus-biflorus* cultivars: “Eye-catcher” and “Spring Pearl” (Iridaceae), **Phytochemistry**, v. 51, p. 1139-1146, 1999.

RENGARAJ, S., YEON, J. W, KIM, Y. JUNG, Y., HA, Y. K. e KIM, W. H. Adsorption characteristics of Cu (II) onto ion exchange resins 252H e 1500H: Kinetics, isotherms and error analysis. **Journal of Hazardous Materials**, v. 143, p. 469-477, 2007.

ROBERTS, E. L. L.; NEWTON, R. P. Estimation of guanine deaminase using guanosine as a “prosubstrate”. **Analytical Biochemistry**, v. 324, p. 250-257, 2004.

ROHM AND HAAS COMPANY. Product Data Sheet - PDS 0529 A, p. 1-4, 2001.

SAEED, M. M.; AHMED, M. Retention, kinetics and thermodynamics profile of cadmium adsorption from iodide medium onto polyurethane foam and its separation from zinc bulk. **Analytica Chimica Acta**, v. 525, p. 289-297, 2004.

SANTOS, A. F., KORN, M. G. A., JAEGER, H. V., SILVA, N. M. S. e COSTA, A. C. S. Determinação de Mn, Cu e Zn em matrizes salinas após separação e pré-concentração usando Amberlite XAD-7 impregnada com vermelho de alizarina S. **Química Nova**, vol. 25, no. 6B, p. 1086-1090, 2002.

SEARCY, R. L., SIMMS, N. M., FOREMAN, J. A. e BEROQUIST, L. M. A study of the specificity of the Berthelot colour reaction. **Clinica Chimica Acta**, v. 12, p. 170-175, 1965.

SEARLE, P. L. The Berthelot or indophenol reaction and its use in the analytical chemistry of nitrogen. **Analyst**, v. 109, p. 549-568, 1984.

SHEHA, R. R.; METWALLY, E. Equilibrium isotherm modeling of cesium adsorption onto magnetic materials. **Journal of Hazardous Materials**, v. 143, p. 354-361, 2007.

SHIH, T. W., CHEN, Y. J. e LI, M. H. Heat capacity of aqueous mixtures of monoethanolamine with 2-piperidineethanol. **Thermochimica Acta**, v. 389, p. 33-41, 2002.

SIGMA ALDRICH. Product Information – Amberlite XAD Polymeric Resins. www.sigmaaldrich.com/sigma/product%20information%20sheet/xad7, p. 1-3, acesso em 22/06/07.

SILVA, B. P., BERNARDO, R. R. e PARENTE, J. P. Flavonol glycosides from *Costus spicatus*. **Phytochemistry**, v. 53, p. 87-92, 2000.

SODRÉ, F. F.; LENZI, E. Utilização de modelos físico-químicos de adsorção no estudo do comportamento do cobre em solos argilosos. **Química Nova**, v. 24, no. 3, p. 324-330, 2001.

SONG, J. H. PARK, S. B., YOON, J. H. e LEE, H. Solubility of carbon dioxide in monoethanolamine + ethylene glycol + water and monoethanolamine + poly(ethylene glycol) + water at 333.2 K. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 42, p. 143-144, 1997.

SOUR-GAS processing and sulfur recovery. 1ª edição. Oklahoma: The Petroleum Publishing Co (PPC Books Division), 1983. 1-19.

STANDARD METHOD 4500 (Iodometric Method). 20ª edição. 1998.

STEWART, B. M. Effect of temperature on the formation of indophenol blue in a spectrophotometric method for the determination of ammonia. **Water Research**, vol. 19, no. 11, p. 1443-1445, 1985.

SUPAP, T., IDEM, R., TONTIWACHWUTHIKUL, P. e SAIWAN, C. Analysis of monoethanolamine and its oxidative degradation products during CO₂ absorption from flue gases: a comparative study of CG-MS, HPLC-RID and CE-DAD analytical techniques and possible optimum combinations. **Ind. Eng. Chem. Res.** v. 45, p. 2437-2451, 2006.

TEIXEIRA, V. G., COUTINHO, F. M. B. e GOMES, A. S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. **Química Nova**, vol. 24, no. 6, p. 808-818, 2001.

TEWARI, P. K.; SINGH, A. K. Amberlite XAD-7 impregnated with Xylenol Orange: a chelating collector for preconcentration of Cd (II), Co (II), Cu (II), Ni (II), Zn (II) and Fe (III) ions prior to their determination by flame AAS. **Fresenius Journal Analytical Chemistry**, v. 367, p. 562-567, 2000.

TEWARI, P. K.; SINGH, A. K. Preconcentration of lead with Amberlite XAD-2 and Amberlite XAD-7 based chelating resins for its determination by flame atomic spectrometry, **Talanta**, v. 56, p. 735-744, 2002.

TORSKANGER POLL, K., FOSSEN, T. e ANDERSEN, O. M. Anthocyanin pigments of tulips. **Phytochemistry**, v. 52, p. 1687-1692, 1999.

VADER, J. S., GINKEL, C. G., SPERLING, F. M. G. M., JONG, J., BOER, W., GRAAF, J. S., MOST, M. e STOKMAN, P. G. W. Degradation of ethinyl estradiol by nitrifying activated sludge. **Chemosphere**, v. 41, p. 1239-1243, 2000.

VICENTE, O., MASI, A., MARTINEZ, L., OLSINA, R. e MARCHEVSKY, E. On-line preconcentration system for lanthanum determination in urine using FI-ICP-AES. **Analytica Chimica Acta**, v. 366, p. 201-207, 1998.

VILAR, V. J. P., BOTELHO, C. M. S. e BOAVENTURA, R. A. R. Equilibrium and kinetic modelling of Cd(II) biosorption by algae *Gelidium* and agar extraction algal waste, **Water Research**, v. 40, p. 291-302, 2006.

VOLPÉ, G.; MALLET, V. N. Recovery of fenitrothion from water using Amberlite resin XAD-7, **Journal of Chromatography**, v. 177, p. 385-389, 1979.

WANG, L., CARDWELL, T. J., CATTRALL, R. W., LUQUE DE CASTRO, M. D. e KOLEV, S. D. Determination of ammonia in beers by pervaporation flow injection analysis and spectrophotometric detection. **Talanta**, v. 60, p. 1269-1275, 2003.

XIAO, J., LI, C. W. e LI, M. H. Kinetics of absorbing of carbon dioxide into aqueous solutions of 2-amino-2methyl-1-propanol + monoethanolamine. **Chemical Engineering Science**, v. 55, p. 161-175, 2000.

YANG, W. B., LI, A., FAN, J., YANG, L. e ZHANG, Q. Adsorption of branched alkylbenzene sulfonate onto styrene and acrylic ester resins. **Chemosphere**, v. 64, p. 984-990, 2006.

YEH, J. T., RESNIK, K. P., RYGLE, K. e PENNLINE, H. W. Semi-batch absorption and regeneration studies for CO₂ capture by aqueous ammonia. **Fuel Processing Technology**, v. 86, p. 1533-1546, 2005.