

Sorção de chumbo numa sílica modificada obtida da crisotila: aplicação de isotermas

Edson Cavalcanti da Silva Filho^{1*}, Antônio Wuiston Martins Fortes¹, Luizângela da Silva Reis¹,
Maria Rita de Moraes Chaves Santos², Luiz de Sousa Santos Júnior², Maria Gardênnia da Fonseca³

¹Campus "Amílcar Ferreira Sobral", Universidade Federal do Piauí, Floriano, PI, Brasil. *Autor correspondente, e-mail: edsonfilho@ufpi.edu.br

²Departamento de Química, Centro de Ciências da Natureza, Universidade Federal do Piauí, Teresina, PI, Brasil

³Departamento de Química, Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, PB, Brasil

Resumo

Uma sílica foi modificada com três alcoxissilanos com diferentes quantidades de nitrogênio, onde a sílica foi obtida da lixiviação ácida da crisotila (amianto). As sílicas modificadas foram aplicadas na remoção de chumbo de soluções aquosas, obtendo-se as seguintes capacidades: 1,41, 0,78 e 0,60 mmol g⁻¹ para os materiais contendo 3, 1 e 2 átomos de nitrogênios nas cadeias orgânicas, respectivamente. As isotermas foram ajustadas usando diferentes modelos, onde cada material mostrou afinidade a um modelo. As interações foram favoráveis e espontâneas a partir do modelo de Freundlich e da energia livre de Gibbs, respectivamente

Palavras-chave: chumbo, adsorção, sílica

Sorption of lead on modified silica obtained from chrysotile: isotherms application

Abstract

A silica was modified with three alcoxysilanes with different quantities of nitrogen, whose the silica obtained from chrysotile acid leaching. The modified silicas were applied in lead removal from aqueous solution, obtained the following capacities: 1.41, 0.78 e 0.60 mmol g⁻¹ for the materials containing 3, 1 and 2 nitrogen in organic chains, respectively. The isotherms were adjusted using different models, and each material showed affinity to a model. The interactions were favorable and spontaneous from Freundlich model and Gibbs free energy, respectively.

Key words: lead, adsorption, silica

Introdução

Nas últimas décadas tem aumentado substancialmente a busca por materiais que possuam capacidade de adsorção de espécies poluentes do meio ambiente, que podem estar presentes em meio aquoso ou não-aquoso. Dentre as espécies poluentes preocupantes ambientalmente, encontram-se os metais pesados, pesticidas, corantes, ânions inorgânicos e moléculas orgânicas poluentes, como os solventes, por exemplo [Babel, 2003; Jal, 2004].

Os materiais procurados para estes fins são obtidos de acordo com a finalidade a ser empregada. Para a remoção de metais pesados é necessário que os materiais possuam centros básicos em sua superfície, pois com isto, este material passa a ter a capacidade de remover os metais que são centros ácidos, sendo o processo de adsorção, uma reação ácido-base [Airoldi, 2005]. Os materiais mais empregados para este fim podem ser: óxidos [Arakaki, et al., 2007], silicatos [da Fonseca et al., 2003], argilas [da Fonseca et al., 2006], celulose [de Melo, et. 2009], quitosana [Machado et al., 2009], fosfatos [da Silva et al., 2007], dentre outros.

Os materiais inorgânicos como os óxidos, tanto naturais como modificados, têm um amplo campo de aplicação atuando em áreas diversificadas como suportes para catalisadores, eletrodos e como adsorventes de espécies como enzimas, metais pesados, corantes ou mesmo microorganismos. Dentro dessa categoria estão os materiais híbridos inorgânicos-orgânicos, uma classe de materiais que combinam em uma mesma matriz a resistência mecânica e estabilidade térmica dada pelo suporte inorgânico com a especificidade do grupo orgânico [Airoldi, 2005].

Do ponto de vista tecnológico, esses materiais podem ser empregados como suportes catalíticos [de Faria et al., 2004], adsorvente para moléculas orgânicas poluentes [da Silva Filho et al., 2007], sensores químicos [Lazarin & Airoldi, 2008] dentre outros. A síntese desses híbridos inorgânicos-orgânicos é feita, normalmente, por reações que partem de uma matriz precursora, na qual um agente orgânico modificador é incorporado à superfície do material e/ou no espaço interlamelar ou ainda através do método sol-gel, no qual uma fase inorgânica é formada contendo simultaneamente um grupo orgânico em sua estrutura [Fonseca et al., 2001]. A escolha do método de obtenção dependerá da natureza do material e da aplicação a que este se destina. Geralmente, o propósito dessas reações é a obtenção de novos materiais com propriedades superiores à matriz inorgânica precursora. Dessa forma, é possível a combinação das vantagens da fase inorgânica como alta estabilidade térmica e mecânica, resistência a solventes e ácidos, com aquelas propriedades do grupo orgânico como, a capacidade de interagir com diversas espécies como íons, complexos

metálicos, enzimas, proteínas, metaloporfirinas ou ftalocianinas.

O processo de organofuncionalização de uma superfície consiste no uso de um modificador que contém um determinado grupo orgânico como alquilalcoxissilano, que é ligado à superfície do suporte, geralmente por interação entre o radical alcoxi e as hidroxilas superficiais [Fonseca et al., 2001]. Essa reação é denominada de silanização. Assim, após a reação de silanização, um grupo orgânico poderá ser incorporado a uma matriz inorgânica. A cadeia silanizada poderá sofrer novas reações aumentando o número de espécies imobilizadas.

Este trabalho tem como objetivo a modificação da sílica obtida previamente da crisotila (amianto) [da Silva Filho et al., 2007; Fonseca et al., 2001.] com três alcoxissilanos aminados e aplicação na remoção de chumbo em meio aquoso através do métodos da batelada, ajustando as isotermas experimentais a alguns modelos lineares.

Material e Métodos

A matriz de sílica foi obtida pela lixiviação da crisotila, $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$, concedida pela empresa de mineração SAMA, de Uruaçu, localizada no Estado de Goiás. O processo de lixiviação consistiu da reação da crisotila natural (15,0 g) com 500,0 cm³ de ácido clorídrico com concentração 5,0 mol dm⁻³. A suspensão foi mecanicamente agitada por 2 dias a 353 K, obtendo-se 7,0 g de sílica na forma de pequenas fibras brancas, nomeada de SILO.

Na funcionalização 3,0 g da sílica (SILO) a 393 K sob vácuo reagiram com 5,0 cm³ dos agentes sililantes dissolvidos em 150,0 cm³ de xileno. A suspensão foi mantida sob refluxo em atmosfera de nitrogênio em 353 K em 48 h. Depois de fria, a mistura foi filtrada, sendo o produto lavado com etanol e seco sob vácuo por 48 h a 353 K. Os materiais originados foram nomeados SIL-1, SIL-2 e SIL-3, respectivamente para as matrizes com os grupos $(CH_2)_3NH_2$, $(CH_2)_3NH(CH_2)_2NH_2$ e $(CH_2)_3NH(CH_2)_2NH(CH_2)_2NH_2$ [Fonseca et al., 2001].

A obtenção das isotermas de adsorção foi realizada pelo método de batelada, sendo utilizadas um conjunto de amostras de aproximadamente 50 mg dos sólidos que foram colocadas em contato por 2 h com 25,0 cm³ de soluções aquosas de nitrato de chumbo, com concentração variando entre 10⁻³ - 10⁻² mol dm⁻³. Os teores de chumbo inicial (*Ni*) e remanescente (*Ns*) foram determinados por Absorção Atômica e a quantidade retida no sólido (*Nf*) foi obtida por [Oliveira et al., 2009]:

$$Nf = \frac{(Ni - Ns)}{m} \quad (\text{Eq. 1}).$$

onde: *Ni* é a quantidade de chumbo em mmol, *Ns* é a quantidade de chumbo presente na solução

após a adsorção, em mmol, m corresponde a massa em gramas e N_f corresponde a quantidade de metal adsorvida na superfície do material (mmol g⁻¹).

As isotermas foram ajustadas aos modelos lineares propostos por Langmuir, Freundlich e Temkin, com o intuito de se identificar qual o melhor ajuste, contribuindo assim para entender melhor o processo de adsorção [Basha et al., 2008]. A equação de Langmuir (Eq. 2), a equação de Freundlich (Eq. 3) e a equação de Temkin (Eq. 4), encontram-se a seguir, juntamente com as definições de cada parâmetro de cada modelo.

A equação de Langmuir é:

$$\frac{C_s}{N_f} = \frac{C_s}{N_s} + \frac{1}{bN_s} \quad (\text{Eq. 2})$$

sendo que N_f corresponde à quantidade de soluto adsorvida por massa de adsorvente, C_s a concentração de equilíbrio do soluto, b é uma constante de proporcionalidade que engloba a constante de equilíbrio e está relacionada com a energia livre de adsorção, que corresponde à afinidade entre a superfície do adsorvente e o soluto, e N_s é uma constante que representa a cobertura do adsorbato em uma monocamada, ou seja, a máxima adsorção possível, quantidade máxima de soluto que pode ser observada. Caso o sistema obedeça ao modelo da isoterma de Langmuir, o gráfico C_s/N_f em função de C_s deve conduzir uma reta, sendo que o coeficiente angular corresponde a $1/N_s$ e o coeficiente linear $1/(bN_s)$. Assim, o gráfico linear C_s/N_f em função de C_s confirma a validade do modelo de Langmuir para o processo.

A equação de Freundlich é:

$$\log N_f = \frac{1}{n_f} \log C_s + \log K_f \quad (\text{Eq. 3})$$

sendo que N_f e C_s têm o mesmo significado da equação de Langmuir, K_f é uma constante relacionada com a capacidade de adsorção e n_f é uma constante relacionada com a intensidade de adsorção e a espontaneidade da adsorção, quando este valor é maior que um. Os valores de K_f e n_f podem ser obtidos através do gráfico linear de $\log C_s$ em função do $\log N_f$, sendo que o coeficiente angular é igual a $1/n_f$ e o coeficiente linear é igual ao $\log K_f$.

A equação de Temkin é:

$$N_f = \frac{1}{n_T} \ln K_T + \frac{1}{n_T} \ln C_s \quad (\text{Eq. 4})$$

sendo que n_T indica, quantitativamente, a reatividade dos sítios energéticos do material e K_T é a constante que engloba a constante de equilíbrio. Este modelo considera o sistema próximo ao proposto por Langmuir.

Os materiais obtidos foram caracterizados

por Espectroscopia na Região do Infravermelho, num espectrofotômetro Bomem série MB usando método do KBr, na região de 4000-400 cm⁻¹, com resolução 4 cm⁻¹ e 30 scans, com o intuito de observar a presença de grupos silanois (SiOH) originais e remanescentes na estrutura da sílica e clarificar sobre a imobilização dos grupos orgânicos.. Para determinar a quantidade de grupos orgânicos imobilizados na superfície da sílica obtida da lixiviação, foi realizada análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio, através de um analisador multielementar da Perkin-Elmer PE-2400, e por Termogravimetria, numa termobalança 951 com temperatura até 1200 K, programada com taxa de aquecimento de 0,17 K s⁻¹ em atmosfera de nitrogênio. Para determinação do chumbo, foi utilizado um Absorção Atômica da Perkin-Elmer, modelo 5100.

Resultados e Discussão

A crisotila ou amianto, que é um silicato de magnésio natural de estrutura do tipo 1:1, é formado por uma constituição de dois tipos de repetidas unidades, representadas por uma unidade básica Mg(OH)₂, tipo brucita, e a outra ácida com unidades SiO₂, tipo tridimita. Nesse arranjo estrutural o átomo de magnésio compartilha o átomo de oxigênio com os átomos de silício na forma de um sanduíche. Muito embora essa estrutura aparenta-se fechada e de difícil reatividade, alguns reagentes conseguem atingir não só a superfície, como também a parte interna [Brindely & Brown, 1980]. Assim, em termos de reatividade a presença de ácidos minerais pode colapsar a camada externa de Mg(OH)₂, para resultar em uma sílica de natureza amorfa e hábito fibroso ou ainda em presença de silanos, que facilita a imobilização desse tipo de compostos [da Fonseca & Airolidi, 2003].

Os dados de análise elementar de CHN são apresentados na tabela 1, indicando a presença de 2,14; 1,90 e 2,18 mmol g⁻¹ de grupos orgânicos imobilizados nas matrizes SIL-1, SIL-2 e SIL-3, respectivamente. Pode-se observar que a densidade de grupos imobilizados foram muito próximas, porém com quantidade de grupos básicos disponíveis bem diferentes, devido a presença de 1, 2 ou 3 nitrogênios nas cadeias, respectivamente.

Tabela 1. Percentagens de hidrogênio (H), carbono (C) e nitrogênio (N), relações C/N observada e (calculada), e o número de grupos pendente nas fibras.

SIL-x	C/%	H/%	N/%	C/N	n/mmol g ⁻¹
1	9,9 ± 0,1	2,9 ± 0,1	3,0 ± 0,1	3,84 (3,00)	2,14 ± 0,05

Através da espectroscopia na região do infravermelho, pode-se observar que a principal característica do espectro da sílica obtida

da crisotila é a total ausência da banda fina em 3700 cm^{-1} atribuída aos grupos Mg-OH da estrutura inorgânica da crisotila. A outra banda em 3420 cm^{-1} é atribuída aos grupos SiOH da sílica e da água adsorvida. A banda larga em 1088 cm^{-1} foi atribuída ao estiramento simétrico do grupo Si-O-Si. Outras atribuições foram devido a deformação angular do grupo Si-OH em 955 cm^{-1} e em 463 cm^{-1} devido vibração angular do grupo Si-O, como mostrado na Figura 1 [Pavia et al., 1996; Silverstein et al., 1991]. Na Figura 1 também estão presentes os espectros das sílicas modificadas onde observa-se a perda completa da banda de absorção originariamente em 950 cm^{-1} devido os grupos superficiais Si-OH e o surgimento das bandas devido estiramento assimétrico e simétrico de C-H em 2950 e 2840 cm^{-1} , respectivamente [Pavia et al., 1996].

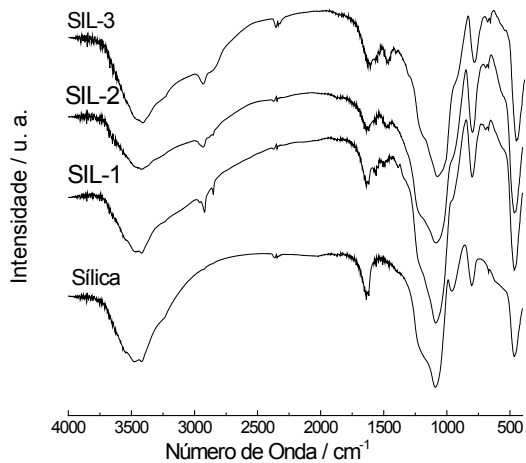


Figura 1. Espectros na região do Infravermelho para a sílica obtida da crisotila e as sílicas modificadas.

As curvas termogravimétricas mostraram perdas de massa de 20,60%, 25,77% e 43,26%, para SIL-1, SIL-2 e SIL-3, na faixa de 300 a 1200 K, onde na matriz precursora (SILO) a perda foi de apenas 1,92%, como podemos observar na Figura 2. As etapas de decomposição referem-se à saída de água fissorvida, condensação de grupos silanóis remanescentes e da decomposição dos grupos orgânicos ancorados, respectivamente [Fonseca, 2001].

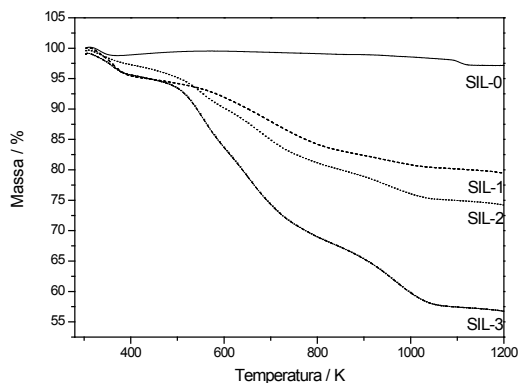


Figura 2. Curvas Termogravimétricas da sílica natural obtida da crisotila e das sílicas modificadas.

Após obtidas todas as caracterizações e comprovada a disponibilidade de centros básicos na superfície da sílica, estes materiais foram aplicados na remoção do metal pesado (chumbo) de meio aquoso. As isotermas de adsorção são mostradas na Figura 3, sendo aplicado o ajuste sigmoidal aos pontos experimentais, onde pode-se observar que a seguinte ordem de adsorção: SIL-3 > SIL-1 > SIL-2, com número de mmols de chumbo fixos por grama de material: $1,41 \pm 0,03$; $0,60 \pm 0,01$ e $0,78 \pm 0,02$ para SIL-3, SIL-2 e SIL-1, respectivamente.

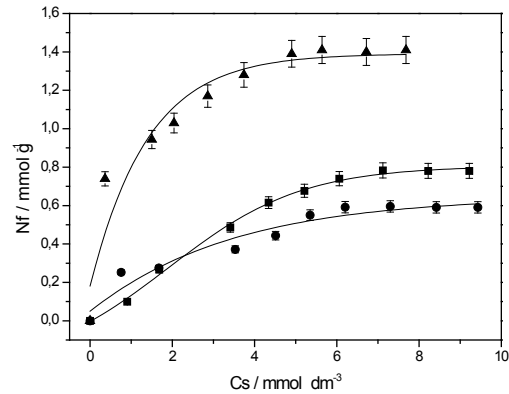


Figura 3. Isotermas de adsorção de chumbo na SIL-1 (■), SIL-2 (●) e SIL-3 (▲), a $298 \pm 1\text{ K}$.

Na Figura 4, encontram-se os ajustes lineares da adsorção de chumbo na SIL-1, para os modelos de Langmuir, Temkin e Freundlich, onde pode-se observar que o modelo de Temkin, foi o modelo que mais se aproximou da curva experimental, com $r = 0,9949$. Para Langmuir e Freundlich, os valores foram: 0,9548 e 0,9755, respectivamente. Os desvios padrões calculados para os ajustes destes modelos a isoterma experimental foram: 0,07; 0,03 e 0,09, para Langmuir, Temkin e Freundlich, corroborando com os dados de r e a visualização da Figura 4.

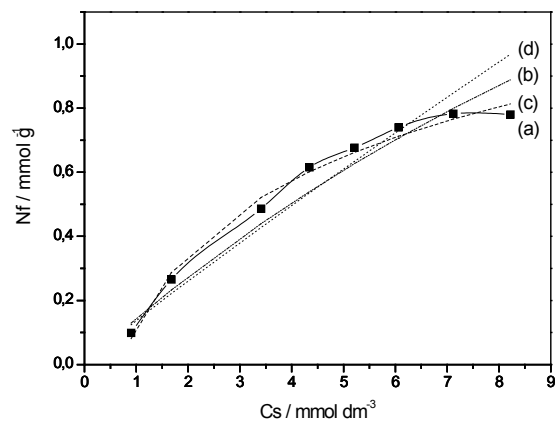


Figura 4. Curvas de adsorção de chumbo da SIL-1 por diversos modelos. (a) experimental, (b) Langmuir, (c) Temkin e (d) Freundlich.

Estes e outros parâmetros obtidos do ajuste linear encontram-se na Tabela 2.

Tabela 2. Parâmetros obtidos a partir do ajuste linear das equações de Langmuir, Temkin e Freundlich da adsorção de chumbo na SIL-1, SIL-2 e SIL-3, onde N_i é a quantidade de chumbo adsorvido em cada material (mmol g^{-1}), n^L e K^L parâmetros da equação de Langmuir, n^F e K^F parâmetros da equação de Freundlich e n^T e K^T parâmetros da equação de Temkin, r é o coeficiente de correlação para o ajuste linear e DP é o desvio padrão.

Modelos	Parâmetros	Matrizes		
		SIL-1	SIL-2	SIL-3
N_i	-	$0,78 \pm 0,02$	$0,60 \pm 0,01$	$1,41 \pm 0,03$
	n^L	0,95	0,79	1,58
Langmuir	K^L	464	365	1220
	r	0,9548	0,9590	0,9947
	DP	0,07	0,06	0,12
	n_f	1,08	2,44	4,17
Freundlich	K^F	137	253	909
	r	0,9755	0,9587	0,9853
	DP	0,09	0,02	0,05
Temkin	n_t	3,02	6,10	3,96
	K^T	1415	4351	3955
	r	0,9950	0,9353	0,9702
	DP	0,03	0,06	0,06

A isoterma de chumbo com a SIL-2, calculada a partir da curva experimental e dos ajustes lineares, são visualizados na Figura 5, onde o mesmo é verificado na Figura 3, o modelo de Langmuir, foi o que mais difere da curva experimental. A isoterma experimental, que segundo a classificação de Giles (Giles et al., 1974a; Giles et al., 1974b), é do tipo 2S, difere mais do ajustes lineares, como é observado para as isotermas do tipo 2L (Figura 2). Os valores de r para os ajustes lineares para SIL-2, são: 0,9590; 0,9353 e 0,9587 e os desvios padrões: 0,06; 0,06 e 0,01, para Langmuir, Temkin e Freundlich, respectivamente, conforme mostra a Tabela 2, juntamente com outros parâmetros obtidos a partir do ajuste linear.

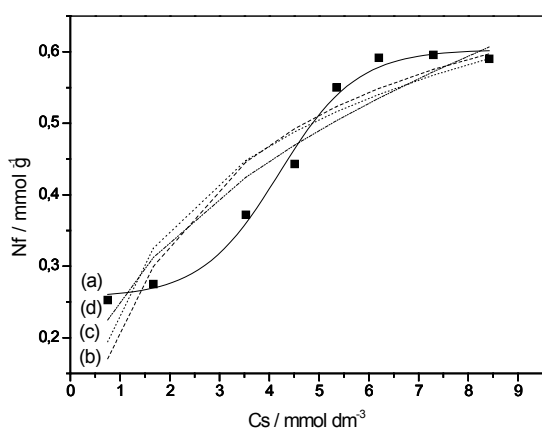


Figura 5. Curvas de adsorção de chumbo da SIL-2 por diversos modelos. (a) experimental, (b) Langmuir, (c) Temkin e (d) Freundlich.

Para a isoterma de chumbo com SIL-3, as curvas calculadas a partir dos ajustes lineares, assim como a curva experimental, encontram-se na Figura 6. Dentre as três isotermas experimentais

esta é a que melhor se ajusta aos modelos, em geral, se compararmos com as anteriores. Na Tabela 2, encontram-se os parâmetros obtidos a partir do ajuste linear, onde observa-se que para o ajuste utilizando a isoterma de Langmuir, obteve-se o maior e melhor valor para r (0,9947), apesar de não apresentar o menor desvio padrão (0,12).

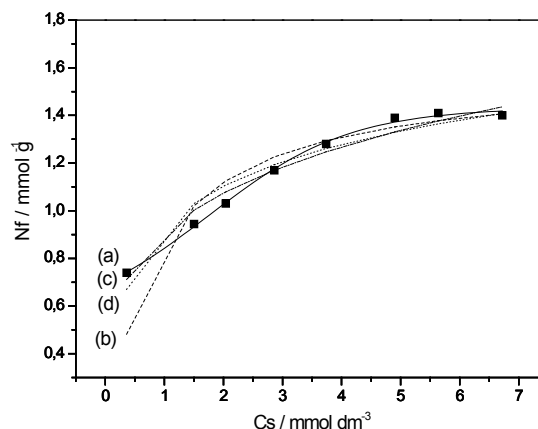


Figura 6. Curvas de adsorção de chumbo da SIL-3 por diversos modelos. (a) experimental, (b) Langmuir, (c) Temkin e (d) Freundlich.

Pode-se concluir ainda a partir dos dados presentes na Tabela 2, que segundo o modelo de Freundlich, todas as interações entre o chumbo e as sílicas modificadas, são processos espontâneos, devido todos os n^F serem maiores que 1.

Pode-se observar ainda que a partir dos dados presentes na Tabela 2, para SIL-1 Temkin é o que possui melhor ajuste linear e o menor desvio padrão, para SIL-2 Freundlich é o que possui melhor ajuste e menor desvio padrão e para SIL-3, Langmuir é o que possui melhor ajuste linear, apesar de não possuir menor desvio padrão, que é para o modelo de Freundlich. Este fato justifica-se, devido o ajuste ser calculado a partir da linearização e o desvio ser calculado a partir da raiz da somatória do quadrado do erro, ou seja, a diferença entre cada ponto da isoterma experimental e o ponto equivalente ao modelo proposto.

A partir da determinação da constante de equilíbrio através do modelo de Langmuir é possível determinar a energia livre de Gibbs do sistema, sendo R a constante dos gases, $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, e T a temperatura absoluta, $298,15 \text{ K}$, através da equação:

$$\Delta G = -RT \ln K \quad (\text{Eq. 5})$$

Os dados obtidos para a energia livre de Gibbs, foram: $-1,15$; $-0,90$ e $-3,02 \text{ kJ mol}^{-1}$, sendo assim todas as interações espontâneas, ou seja, todas as adsorções são espontâneas.

Conclusão

A sílica obtida a partir da lixiviação da crisotila foi modificada com silanos contendo diferentes quantidades de nitrogênio e a efetivação da modificação foi comprovada por diversas técnicas. Estes materiais foram aplicados na remoção de chumbo, mostrando-se como matrizes promissoras para colaborar para aplicação na despoluição de ambientes aquáticos que contenham metais no meio. Os dados de adsorção variaram bastante quanto ao ajuste aos modelos utilizados, onde cada isoterma se ajustou a um modelo diferente, comprovando assim que há uma variação no processo de imobilização, assim como no de adsorção, onde não há homogeneidade na superfície para os três materiais. Através do modelo de Freundlich comprovou-se o favorecimento nas interações e através do cálculo da energia livre de Gibbs comprovou-se a espontaneidade no processo de remoção do chumbo.

Referências

- Airolti, C. 2005. Química de Coordenação em superfícies organofuncionalizadas. In: Farias, R.R. *Química de Coordenação - Fundamentos e Atualidades*. Átomo, Campinas, Brasil. p. 01-313.
- Arakaki, L. N. H., Alves, A. P. M., da Silva Filho, e. C., Fonseca, M. G., Oliveira, S. F., Espínola, J. G. P., Airolti, C. 2007. Sequestration of Cu(II), Ni(II), and Co(II) by ethyleneimine immobilized on silica. *Thermochimica Acta* 453: 72-74.
- Babel, S., Kurniawan, T. A. 2003. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. *Journal of Hazardous Materials B-97*: 219-243.
- Basha, S., Murthy, V. P., Jha, B.. 2008, Sorption of Hg (II) from Aqueous Solutions onto Carica papaya: Application of Isotherms. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 47: 980-986.
- Brindely, G. W., Brown, G.. 1980. Crystal Structures of clay Minerals and Their R-Ray Identification. Mineralogical Society, London.
- da Fonseca, M. G., Airolti, C. 2003. Híbridos inorgânicos-orgânicos derivados da reação de filosilicatos com organossilanos. *Química Nova* 26: 699-707.
- da Fonseca, M. G., Almeida, R. K. S., Arakaki, L. N. H., Espínola, J. G., Airolti, C. 2006. Vermiculite as a useful host guest cyclic aliphatic amine intercalation, followed by cation adsorption. *Colloids and Surface A* 280: 39-44.
- da Fonseca, M. G., da Silva Filho, E. C., Machado Júnior, R. S. A., Arakaki, L. N. H., Espínola, J. G. P., Oliveira, S. F., Airolti, C. 2003. Anchored fibrous chrysotile silica and its ability in using nitrogen basic centers on cation complexing from aqueous solution. *Colloids and Surface A* 227: 85-91.
- da Silva Filho, E. C., da Fonseca, M. G., Airolti, C. 2007. Adsorção do pesticida 2,4-D em sílica obtida da crisotila. *Mens Agitat* 2: 15-20.
- da Silva, O. G., da Fonseca, M. G., Arakaki, L. N. H. 2007. Silylated calcium phosphates and their new behavior for copper retention from aqueous solution. *Colloids and Surface A* 301: 376-381.
- de Faria, A. L., Airolti, C., Doró, F. G., Fonseca, M. G., Assis, M. D. 2004. Anchored ironprophyrins-the role of talc-aminofunctionalized phyllosilicates in the catalysis of oxidation of alkanes and alkenes. *Applied Catalysis A* 268: 217-226.
- de Melo, J. C. P., da Silva Filho, E. C., Santana, S. A. A., Airolti, C. 2009. Maleic anhydride incorporated onto cellulose and thermodynamic of cation-exchange process at the solid/liquid interface. *Colloids and Surface A* 346: 138-145.
- Fonseca, M. G., Oliveira, A. S., Airolti, C. 2001. Silylating agents grafted onto silica derived from leached chrysotile. *Journal of Colloid and Interface Science* 240: 533-538.
- Giles, C. H., D'Silva, A. P., Baston, J. A. 1974. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm part. II. Experimental interpretation. *Journal of Colloid and Interface Science* 47: 766-778.
- Giles, C. H., Smith, D., Huiston, A. 1974a. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. *Journal of Colloid and Interface Science* 47: 755-765.
- Jal, P. K., Patel, S., Muhra, B. K. 2004. Chemical modification of silica by immobilization of functional groups for extractive concentration of metal ions. *Talanta* 62: 1005-1028.
- Lazarin, A. M., Airolti, C. 2008. Methylene blue intercalated into calcium phosphate – Electrochemical properties and an ascorbic acid oxidation study. *Solid State Sciences* 10: 1139-1144.

Machado, M. O., Lopes, E. C. N., Sousa, K. S., Airoldi, C. 2009. The effectiveness of the protected amino group on crosslinked chitosans for copper removal and the thermodynamics of interaction at the solid/liquid interface. *Carbohydrate Polymers* 77: 760-766.

Oliveira, F. J. V. E., da Silva Filho, E. C., Melo Jr., M. A., Airoldi, C. 2009. Modified coupling agents based on thiourea immobilized onto silica. Thermodynamics of copper adsorption. *Surface Science* 603: 2200-2206.

Pavia, D. L., Bassler, G. M., Morrill, T. C. 1996. *Introduction to Spectroscopy*. 2nd ed. Saunders College, New York, USA. 413p.

Silverstein, R. M., Bassler, G. C., Morrill, T. C. 1991. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. 2nd ed. Wiley/Interscience, London, UK. 387p.