

**Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária  
Embrapa Instrumentação Agropecuária  
Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento**

**Rede de Nanotecnologia Aplicada ao Agronegócio  
Anais do V Workshop 2009**

Odílio Benedito Garrido de Assis  
Wilson Tadeu Lopes da Silva  
Luiz Henrique Capparelli Mattoso  
Editores

Embrapa Instrumentação Agropecuária  
São Carlos, SP  
2009

**Exemplares desta publicação podem ser adquiridos na:**

**Embrapa Instrumentação Agropecuária**

Rua XV de Novembro, 1452  
Caixa Postal 741  
CEP 13560-970 - São Carlos-SP  
Fone: (16) 2107 2800  
Fax: (16) 2107 2902  
<http://www.cnpdia.embrapa.br>  
E-mail: [sac@cnpdia.embrapa.br](mailto:sac@cnpdia.embrapa.br)

**Comitê de Publicações da Unidade**

Presidente: Dr. Luiz Henrique Capparelli Mattoso  
Membros: Dra. Débora Marcondes Bastos Pereira Milori,  
Dr. João de Mendonça Naime,  
Dr. Washington Luiz de Barros Melo  
Valéria de Fátima Cardoso  
Membro Suplente: Dr. Paulo Sérgio de Paula Herrmann Junior

Supervisor editorial: Dr. Victor Bertucci Neto  
Normalização bibliográfica: Valéria de Fátima Cardoso  
Capa: Manoela Campos e Valentim Monzane  
Imagem da Capa: Imagem de AFM de nanofibra de celulose - Rubens Bernardes Filho  
Editoração eletrônica: Manoela Campos e Valentim Monzane

**1ª edição**

1ª impressão (2009): tiragem 200

**Todos os direitos reservados.**

A reprodução não-autorizada desta publicação, no todo ou em parte,  
constitui violação dos direitos autorais (Lei nº 9.610).

**CIP-Brasil. Catalogação-na-publicação.  
Embrapa Instrumentação Agropecuária**

---

Anais do V Workshop da rede de nanotecnologia aplicada ao  
agronegócio 2009 - São Carlos: Embrapa Instrumentação  
Agropecuária, 2009.

Irregular  
ISSN: 2175-8395

1. Nanotecnologia - Evento. I. Assis, Odílio Benedito Garrido de.  
II. Silva, Wilson Tadeu Lopes da. III. Mattoso, Luiz Henrique  
Capparelli. IV. Embrapa Instrumentação Agropecuária

---

© Embrapa 2009



## EMPREGO DE ISOTERMAS DE LANGMUIR E FREUNDLICH NO PROCESSO DE ADSORÇÃO DE PARAQUAT POR HIDROGÉIS DE POLIACRILAMIDA E METILCELOULOSE

Fauze Ahmad Aouada<sup>1,4</sup>, Zhongli Pan<sup>2</sup>, Bor-Sen Chiou<sup>3</sup>, William J. Orts<sup>3</sup>, Luiz Henrique Capparelli Mattoso<sup>4\*</sup>

<sup>1</sup>Depto. de Química - UFSCar, 13560-905, São Carlos, SP

<sup>2</sup>Processed Foods Research Unit, USDA-ARS-WRRC, Albany, CA, United States

<sup>3</sup>Bioproduct Chemistry & Engineering Research Unit, USDA-ARS-WRRC, Albany, CA, United States

<sup>4</sup>Laboratório Nacional de Nanotecnologia para o Agronegócio, Embrapa Instrumentação Agropecuária, 13560-970, São Carlos, SP \* mattoso@cnpdia.embrapa.br

Projeto Componente: PC4

Plano de Ação: 01.05.1.01.04.04

### Resumo

O presente trabalho teve como objetivo principal aplicar as isotermas de adsorção descritas por Langmuir e Freundlich no processo de adsorção do pesticida paraquat pelos hidrogéis de poliacrilamida e metilcelulose. Os resultados demonstraram que os dados experimentais obtidos são melhores descritos quando a isoterma de Freundlich é aplicada. Pelas análises dos parâmetros obtidos a partir das isotermas de Freundlich ( $K_F$  e  $n$ ) conclui que o processo de adsorção é mais favorável para hidrogéis com concentração de metilcelulose em torno de 0,5 %:  $K_F = 0,619 \text{ L g}^{-1}$  e  $1/n = 1,060$ .

**Palavras-chave:** hidrogéis, isotermas de Langmuir, isotermas de Freundlich, adsorção, paraquat.

### Introdução

Isotermas de adsorção são modelos matemáticos que descrevem a distribuição de adsorbatos entre líquidos e adsorventes, baseando-se em um conjunto de dados que principalmente estão relacionados com a homogeneidade/heterogeneidade das superfícies das espécies adsorventes, e a possibilidade de interação entre as espécies adsorbadas (CHEN et al., 2007).

O processo de adsorção ocorre principalmente como resultado da interação entre duas moléculas, no nosso caso entre moléculas adsorventes (superfície do hidrogel) e moléculas de pesticida, que atua como adsorbato.

A equação de Langmuir, que foi inicialmente utilizada para descrever a adsorção de gases por

sólidos, baseia-se em três suposições: (a) a superfície de adsorção é homogênea, isto é, a adsorção é constante e independente da extensão da cobertura da superfície; (b) a adsorção ocorre em sítios específicos, sem interação com as moléculas do soluto; (c) a adsorção torna-se máxima quando uma camada monomolecular cobre totalmente a superfície do adsorvente (ALLEONI et al., 1998). Já a isoterma de Freundlich assume que o processo de adsorção ocorre em superfícies heterogêneas. Em geral, em sistemas que seguem essa isoterma, o processo de adsorção ocorre com a formação de multicamadas.

Este trabalho teve como objetivo estudar através das isotermas de Langmuir e Freundlich o processo de adsorção do pesticida paraquat pelos hidrogéis de PAAm e MC.

## Materiais e métodos

Os hidrogéis constituídos por PAAm e polissacarídeo biodegradável MC foram obtidos por meio de polimerização química do monômero acrilamida (AAm) em solução aquosa contendo MC, agente de reticulação N'-N metileno-bisacrilamida (MBAAm) e catalisador N,N,N',N'- tetrametil-etilendiamina (TEMED). Persulfato de sódio foi utilizado como iniciador da reação de polimerização via radical livre. Foi adotada a notação (AAm-MC) para identificação dos hidrogéis.

Com o intuito de investigar o tipo de adsorção, modelos de Langmuir e Freundlich que são os mais usados para descrever isotermas para aplicações em remediação de água. O modelo de Langmuir pode ser representado pela Equação abaixo:

$$\frac{C_{eq}}{q_{eq}K} = \frac{1}{L} + \frac{\alpha_L}{L} C_{eq}$$

onde  $q_{eq}$  é a adsorção máxima de pesticida pelo hidrogel ( $mg\ g^{-1}$ ),  $C_{eq}$  é a concentração da solução de pesticida no equilíbrio ( $mg\ L^{-1}$ ),  $K_L$  ( $L\ g^{-1}$ ) e  $\alpha_L$  ( $L\ mg^{-1}$ ) são constantes das isotermas de Langmuir.

O modelo baseado na isoterma de Freundlich pode ser expresso pela seguinte Equação:

$$\ln q_{eq} = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_{eq}$$

onde  $K_F$  ( $L\ g^{-1}$ ) e  $n$  ( $mg\ L^{-1}$ ) são constantes que incorporam todos os fatores que refletem o processo de adsorção (capacidade e intensidade de adsorção).

## Resultados e discussão

As análises de adsorção foram realizadas a partir de solução aquosa com diferentes concentrações de paraquat. As condições do estudo foram: [paraquat] = 4,6 – 45,7  $mg\ L^{-1}$  (1  $mg\ L^{-1}$  = 1 ppm), [AAm] = 6,0 % (m/v) e [MC] = 0 – 1,0 % (m/v). A cinética de adsorção foi acompanhada até o estado de equilíbrio, com temperatura controlada de 25,0 ± 0,1 °C. As concentrações do paraquat foram determinadas em espectrofotômetro UV-Visível baseando-se em uma curva de calibração, previamente construída em  $\lambda = 258\ nm$ ,  $R^2 = 0.9991$ .

Exemplos da aplicação das isotermas de Freundlich e Langmuir aplicados para o mesmo hidrogel são mostrados nas Figuras 1 e 2, respectivamente.

Os valores das constantes e do coeficiente de regressão linear ( $R^2$ ) obtidos para cada modelo estão listados na Tabela 1. Baseando nos valores de  $R^2$ , a adsorção do pesticida paraquat em hidrogéis constituídos por PAAm e MC seguiu o modelo de Freundlich.

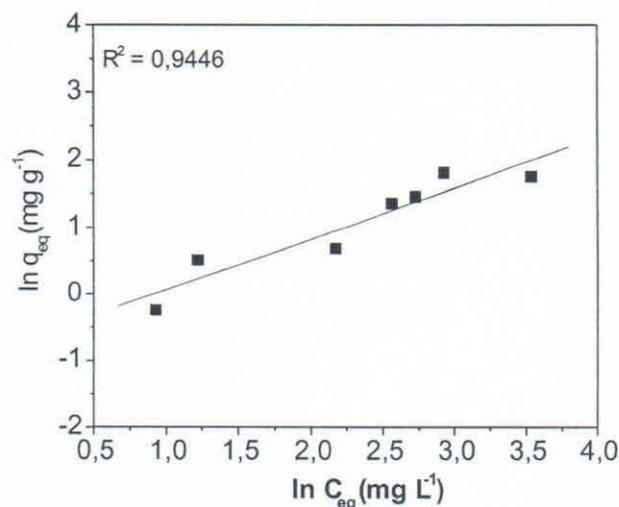


Fig. 1. Curva da isoterma de Freundlich realizado para o estudo de adsorção do pesticida paraquat para o hidrogel de PAAm-MC constituído por 6,0 % AAm e 0,25 % MC.

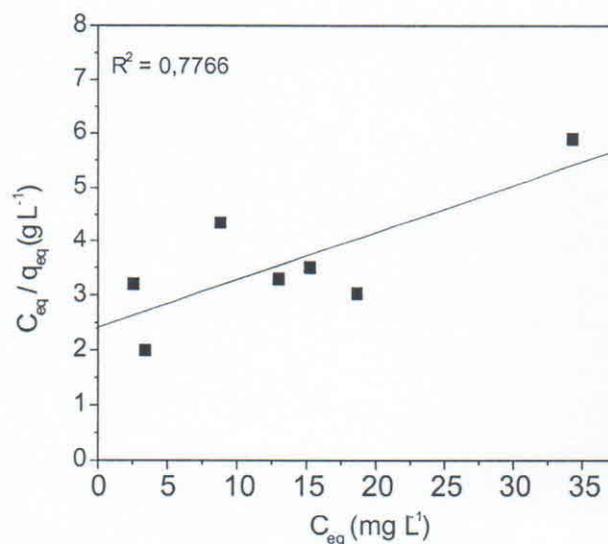


Fig. 2. Curva da isoterma de Langmuir realizado para o estudo de adsorção do pesticida paraquat para o hidrogel de PAAm-MC constituído por 6,0 % AAm e 0,25 % MC.

O parâmetro  $K_F$  é uma constante do sistema e está diretamente relacionada com a energia de ligação, que geralmente é definida como sendo um coeficiente de adsorção ou distribuição. Tal constante nos informa sobre a quantidade de paraquat adsorvido nos hidrogéis. O parâmetro  $1/n$  também é uma medida da intensidade de adsorção em superfícies heterogêneas (TSAI et al., 2004). Segundo Aygun et al. (2003) quanto mais o valor de  $1/n$  se aproximar de zero, maior afinidade o adsorbato terá pelo adsorbente. Além disso, valores de  $n > 1$  indicam que a adsorção está acontecendo em multicamadas.

**Tabela 1.** Valores das constantes obtidas através das análises das isotermas de Langmuir e Freundlich para o estudo de adsorção do pesticida paraquat em hidrogéis (AAm-MC).

	Constantes de Langmuir			
	$K_L$	$\alpha_L$	$Q_0^*$	$R^2$
(6,0-0)	0,079	0,0644	1,225	0,8740
(6,0-0,25)	0,413	0,0362	11,417	0,7766
(6,0-0,5)	0,558	-0,0099	-56,107	0,0948
(6,0-0,75)	0,427	-0,0117	-36,690	0,0825
(6,0-1,0)	0,512	-0,01734	-29,521	0,1161
	Constantes de Freundlich			
	$K_F$	n	1/n	$R^2$
(6,0-0)	0,140	1,939	0,516	0,9042
(6,0-0,25)	0,498	1,309	0,764	0,9446
(6,0-0,5)	0,619	0,943	1,060	0,8231
(6,0-0,75)	0,475	0,889	1,125	0,6939
(6,0-1,0)	0,377	0,737	1,357	0,7983

\*  $Q_0 = K_L / \alpha_L$

Os coeficientes indicaram que quanto maior a concentração de metilcelulose, mais os sistemas desviam de um comportamento simples de adsorção. Também, provavelmente esses desvios possam indicar que o paraquat adsorve em sítios preferenciais da metilcelulose e/ou poliácridamida.

Os valores de  $K_F$  aumentam com o aumento da concentração de metilcelulose na solução de síntese atingindo um valor máximo em MC = 0,5 % ( $K_F = 0,619 \text{ L g}^{-1}$ ). Acima dessa concentração, pode ser observado um decréscimo em  $K_F$ . Isto é um indicio que ocorre saturação dos grupamentos hidroxilas pela interação com paraquat para MC > 0,5 %.

Adicionalmente, os valores de 1/n mostraram que o processo de adsorção é mais favorável para hidrogéis com concentração de metilcelulose menor que 0,5 %. Onde o máximo do processo de adsorção ocorre para 1/n ≈ 1, hidrogéis constituídos por 6,0 % AAm e 0,5 % MC.

## Conclusões

O tipo de adsorção do paraquat foi melhor descrito pelo modelo baseado nas isotermas de Freundlich. Os resultados mostraram que os valores de  $K_F$  dos hidrogéis aumentam com o aumento da concentração de metilcelulose na solução de síntese atingindo um valor máximo em MC = 0,5 % ( $K_F = 0,619 \text{ L g}^{-1}$ ). Os valores de 1/n mostraram que o processo de adsorção é mais favorável para hidrogéis com concentração de metilcelulose em torno de 0,5 % (1/n ≈ 1).

## Agradecimentos

CNPq, FAPESP, FIPAI, FINEP/MCT, EMBRAPA, USDA.

## Referências

- ALLEONI, L. R. F.; CAMARGO, O. A.; CASAGRANDE, J. C. *Sci. Agric.*, [Piracicaba], v. 55, n. 3, p. 379-387, 1998.
- AYGUN, A.; YENISOY-KARAKAS, S.; DUMAN, I. *Microporous Mesoporous Mater.*, [S. l.], v. 66, n. 2-3, p. 189-195, 2003.
- CHEN, C.; LI, X.; ZHA, D.; TAN, X.; WANG, X. *Colloids Surf.*, A, Amsterdam, v. 302, n. 1-3, p. 449-454, 2007.
- TSAI, W. T.; LAI, C. W.; HSIEN, K. J. *Chemosphere*, Oxford, v. 55, n. 6, p. 829-837, 2004.