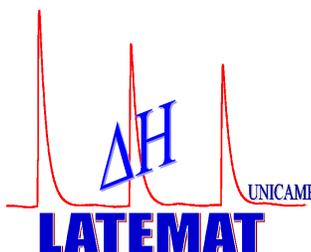




**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA**

Laboratório de Termoquímica de Materiais



**FILOSSILICATOS DE MAGNÉSIO E SÍLICAS MESOPOROSAS
ORGANOFUNCIONALIZADOS PARA O USO NA REMOÇÃO DE
CORANTES INDUSTRIAIS**

TESE DE DOUTORADO

Aluna: Andrea Sales de Oliveira Moscofian
Orientador: Prof. Dr. Claudio Airoidi

Campinas – SP

Junho / 2009

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE
QUÍMICA DA UNICAMP

M851m	<p>Moscofian, Andrea Sales de Oliveira. Filossilicatos de magnésio e sílicas mesoporosas organofuncionalizados para o uso na remoção de corantes industriais / Andrea Sales de Oliveira Moscofian. -- Campinas, SP: [s.n.], 2009.</p> <p>Orientador: Claudio Airoidi.</p> <p>Tese - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.</p> <p>1. Filossilicato. Sílica mesoporosa. 3. Adsorção. 4. Corantes. I. Airoidi, Claudio. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.</p>
-------	---

Título em inglês: Organofunctionalized magnesium phyllosilicates and mesoporous silicas for use in industrial dyes removal

Palavras-chaves em inglês: Phyllosilicate, Mesoporous silica, Adsorption, Dyes

Área de concentração: Química Inorgânica

Titulação: Doutor em Ciências

Banca examinadora: Claudio Airoidi (orientador), Antônio Reinaldo Cestari (DQ-UFS), Miguel Jafelicci Junior (IQ-UNESP-Araraquara), Claudia Longo (IQ-UNICAMP), Fred Yukio Fujiwara (IQ-UNICAMP)

Data de defesa: 10/06/2009

Agradecimento Especial

Ao Soberano e Poderoso Deus, Criador de todas as coisas, ao Eterno Deus, Fiel e bom pastor, pelo grande amor que por mim manifestou através de Jesus e por ter-me concedido a oportunidade de chegar até aqui.

Ao Deus que nos momentos de dificuldade sempre me diz:

“Não temas, porque eu sou contigo; não te assombres, porque eu sou o teu Deus; eu te fortaleço, e te ajudo, e te sustento com a destra da minha justiça”

Isaías 41:10

“Porque eu, o Senhor teu Deus, te tomo pela tua mão direita; e te digo: Não temas, eu te ajudo.

Isaías 41:13

A Ele o meu louvor e gratidão.

Dedicatória

Ao meu esposo Demian, por seu amor, compreensão e incentivo. Pelas inúmeras palavras de conforto e consolo nos momentos de dificuldades. Por se dispor a me ouvir e opinar sobre este trabalho quando precisei. Por compartilharmos mais uma conquista juntos.

Aos meus pais Osvaldo e Maria da Conceição, pelo incentivo que sempre me deram aos estudos, o qual foi imprescindível para chegar até aqui.

Agradecimentos

☺ *Ao Prof. Dr. Cláudio Airolði, por sua orientação, dedicação e paciência durante a realização deste trabalho.*

☺ *Aos professores e funcionários do Instituto de Química que direta ou indiretamente contribuíram para o êxito deste trabalho.*

☺ *Aos colegas de laboratório, que não serão citados nominalmente, para que se evitem esquecimentos, pela amizade e sugestões.*

☺ *Ao professor Nelson Duran, pelas medidas de potencial zeta.*

☺ *Ao Instituto de Química por seus professores e à coordenação de pós-graduação pela cordialidade e apoio.*

☺ *A FAPESP pela bolsa concedida*

CURRÍCULO

1. Dados pessoais

Nome: Andrea Sales de Oliveira Moscofian
E-mail: andrea.moscofian@gmail.com

2. Formação Acadêmica

2004-2006 Mestrado em Química
Universidade de Campinas (UNICAMP)
Título: Novos agentes sililantes aplicáveis em imobilização,
processo sol-gel, filossilicato e termoquímica de interação.

1999-2003 Bacharelado em Química Tecnológica
Universidade de Campinas (UNICAMP)

3. Produção científica

Iniciação científica

Síntese e caracterização de um silicato híbrido lamelar de alumínio obtido através do processo sol-gel
Financiador: PIBIC/CNPq - Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
Período: Agosto/2001 à Julho/2002

Preparação de um filossilicato de magnésio lamelar, modificado com grupos orgânicos derivados da uréia e aplicação na pré-concentração de moléculas orgânicas poluentes
Período: Agosto/2000 à Julho/2001

Interação de sulfatos de cobre e de cobalto com crisotila lixiviada contendo grupos imobilizados aminados
Período: Janeiro/2000 à Julho/2000

Reação de crisotila lixiviada com organossilanos
Período: Agosto/1999 à Dezembro/1999

Publicação

A. S. O. MOSCOFIAN, C. AIROLDI, Synthesized layered inorganic organic magnesium organosilicate containing a disulfide moiety as a promising sorbent for cations removal. J. Hazard. Mater., 160 (2008) 63.

A. S. O. MOSCOFIAN, C. R. SILVA, C. Airoidi, Stability of layered aluminum and magnesium organosilicates. *Microporous Mesoporous Mater.*, 107 (2008)113.

M. G. Fonseca, A. S. Oliveira and C. Airoidi, Silylating Agents Grafted onto Silica Derived from Leached Chrysotile, *J. Colloid Interface Sci.*, 240 (2001) 533.

4. Participação em evento

1. Sociedade Brasileira de Química, 31^a Reunião Anual. Preparação de um filossilicato contendo nanopartículas de prata e estudo da relação estrutura-morfologia. 2008.
2. 8th Conference on Solid State Chemistry. Bifunctionalized Magnesium organosilicate for reactive dye removal. 2008.
3. 9th International Conference on Nanostructured Materials. Bifunctionalized mesoporous silica for textile reactive dye removal. 2008.
4. Calorimetry Summer School. 2008.
5. Sociedade Brasileira de Química 30^a Reunião Anual. Síntese e caracterização de organossilicatos bifuncionalizados. 2007.
6. Tercera Escuela de Síntesis Materiales: Processo Sol-Gel. 2007.
7. 1^o Fórum de Pós Graduação em Química. 2007.
8. 13th Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry. Bifunctionalized phyllosilicate for aiming ILED application. 2006.
9. Innovative Applications of Layered Materials: from Catalysis to Nanotechnology. Layered Hybrid Aluminum and magnesium organosilicates. 2006.
10. 2nd International Symposium on Calorimetry and Chemical Thermodynamics Lead and Copper Adsorptions on Magnesium Phyllosilicate disulfide moiety- calorimetric Investigation. 2006.
11. Sociedade Brasileira de Química 28^aReunião Anual. Sílica-gel organofuncionalizada com novos agentes sililantes contendo 2-aminofenildissulfeto e 2-aminotiofenol. 2005.
12. Sociedade Brasileira de Química 25^a. Reunião Anual. Síntese e caracterização de um silicato híbrido lamelar de alumínio obtido através do processo sol-gel. 2002.

RESUMO

TÍTULO: FILOSSILICATOS DE MAGNÉSIO E SÍLCAS MESOPOROSAS ORGANOFUNCIONALIZADOS PARA O USO NA REMOÇÃO DE CORANTES INDUSTRIAIS

Filossilicatos de magnésio e sílicas mesoporosas, com grupos orgânicos ligados às estruturas poliméricas inorgânicas, foram estudados na remoção de corantes. Para a síntese dos materiais nanoestruturados organofuncionalizados foram empregados agentes sililantes, $(\text{H}_3\text{CO})_3\text{Si-R}_1$, em que R_1 é a cadeia carbônica contendo grupos funcionais: 3-aminopropiltrimetoxissilano, cloreto de octadecildimetil(3-trimetoxissilil-propil)amônio, 3-mercaptopropiltrimetoxissilano, 3-etilenodiaminopropiltrimetoxissilano e 3-dietilenotriaminopropiltrimetoxissilano. Através do processo sol-gel foram obtidos filossilicatos com estruturas inorgânicas similares àquelas dos silicatos lamelares naturais e sílicas mesoporosas empregando-se o surfatante CTAB como direcionador da estrutura inorgânica. As moléculas pendentes nos poros dos novos materiais com cargas positivas ou protonadas interagiram com as cargas negativas dos corantes utilizados na indústria têxtil: amarelo reativo GR, vermelho reativo RB e azul reativo RN. O estudo de adsorção mostrou que o filossilicato contendo cloreto de octadecildimetil(3-trimetoxissilil-propil)amônio, Fil-COTA, foi o material que apresentou a maior capacidade de adsorção, 1343 mg g^{-1} para o corante amarelo GR, 1286 mg g^{-1} para o azul reativo RN e 344 mg g^{-1} para o vermelho reativo RB. Também foram realizados testes em amostras reais de efluente têxtil. Os resultados mostraram que não é necessário ajustar o pH inicial, a saturação do material ocorre após 3 h, sendo necessária uma massa mínima de $2,5 \text{ g dm}^{-3}$ de Fil-COTA. Portanto, este material é promissor no tratamento de efluentes têxteis reais.

ABSTRACT

TITLE: ORGANOFUNCTIONALIZED MAGNESIUM PHYLLOSILICATES AND MESOPOROUS SILICAS FOR USE IN INDUSTRIAL DYES REMOVAL

Magnesium phyllosilicates and mesoporous silicas, with organic groups anchored onto an inorganic polymeric backbones were studied for dye removal. In the synthesis of the organofunctionalized nanostructured materials, the silylating agents, $(\text{H}_3\text{CO})_3\text{Si-R1}$, where R1 represents carbonic chain containing functional groups: 3-aminopropyltrimethoxysilane, octadecyl (3-trimethoxysilylpropyl)ammonium chloride, 3-mercaptopropyltri-methoxysilane, 3-ethylenediaminetrymethoxysilane and 3-diethylenetriaminetrymethoxysilane were employed. The sol-gel process was used and phyllosilicates with inorganic lamellar structures similar to those of natural silicate and mesoporous silicas were obtained using the surfactant CTAB as template to direct inorganic structure in the latter case. The pendent molecules in pores of the new material with positive charge interact with the negative charge of the dyes used in the textile industry: reactive yellow GR, reactive red RB and reactive blue RN. The adsorption study showed that the phyllosilicate containing octadecyldimethyl(3-trimethoxysilylpropyl)ammonium chloride, Fil-COTA, presented the highest adsorption capacity, 1343 mg g^{-1} for reactive yellow GR, 1286 mg g^{-1} for reactive blue RN and 344 mg g^{-1} for reactive red RB. Real samples of textile effluents were also tested. The results showed that it is not necessary to adjust the initial pH, surface saturation occurs after 3 h and the minimum mass necessary is $2,5 \text{ g dm}^{-3}$ of Fil-COTA. Thus, this is a promising material for textile effluent treatment.

ÍNDICE

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	xxi
ÍNDICE DE TABELAS.....	xxiii
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xxv
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. Indústria Têxtil.....	1
1.2. Corantes.....	3
1.2.1. Fixação do Corante.....	4
1.2.2. Classificação dos corantes.....	5
1.3. Efluentes Têxteis.....	8
1.4. Métodos de tratamento de efluentes têxteis.....	9
1.4.1. Tratamento biológico.....	9
1.4.2. Tratamento químico.....	10
1.4.3. Tratamento físico.....	10
1.4.4. Adsorção.....	11
1.4.4.1. Isoterma de Langmuir.....	12
1.4.4.2. Adsorção aplicada na remoção de corantes.....	14
1.5. Filossilicato.....	15
1.6. Sílica mesoporosa.....	25
2. OBJETIVOS.....	29
3. PARTE EXPERIMENTAL.....	31
3.1. Reagentes e Solventes.....	31
3.2. Síntese do Filossilicato de magnésio.....	33
3.2.1. Filossilicato de magnésio modificado com 3-aminopropiltrieto- xissilano.....	33
3.3. Síntese da sílica mesoporosa.....	35

3.3.1. Sílica mesoporosa modificada com 3-aminopropil-trietoxissilano	35
3.4. Caracterização.....	36
3.4.1. Análise elementar.....	36
3.4.2. Espectroscopia na região do infravermelho.....	36
3.4.3. Difractometria de raios X.....	37
3.4.4. Ressonância magnética nuclear dos núcleos de carbono e silício no estado sólido.....	37
3.4.5. Termogravimetria.....	37
3.4.6. Caracterizações físicas.....	37
3.4.7. Microscopia Eletrônica de Varredura.....	38
3.5. Adsorção de corantes.....	38
3.5.1. Medidas de pH.....	38
3.5.2. Medidas de absorvância.....	38
3.5.3. Testes prévios.....	39
3.5.4. Potencial zeta.....	39
3.5.5. Influência do pH.....	39
3.5.6. Influência do tempo.....	40
3.5.7. Isotermas de adsorção.....	40
3.6. Aplicação em efluentes reais.....	41
3.6.1. Influência do pH.....	41
3.6.2. Influência do tempo.....	41
3.6.3. Influência da massa.....	41
3.6.4. Tratamento das amostras reais nas condições otimizadas.....	42
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	43
4.1. Análise Elementar.....	44
4.2. Espectroscopia na região do infravermelho.....	46

4.3.	Difratometria de raios X.....	49
4.4.	Ressonância magnética nuclear dos núcleos de silício e carbono em estado sólido.....	56
4.5.	Termogravimetria.....	65
4.6.	Caracterizações físicas.....	69
4.7.	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	70
4.8.	Adsorção.....	71
	4.8.1. Testes prévios.....	73
	4.8.2. Potencial zeta.....	75
	4.8.3. Influência do pH.....	76
	4.8.4. Influência do tempo.....	80
	4.8.5. Isotermas de adsorção.....	82
4.9.	Aplicação em efluentes reais.....	96
	4.9.1. Influência do pH.....	96
	4.9.2. Influência do tempo.....	96
	4.9.3. Influência da massa.....	100
	4.9.4. Tratamento das amostras reais nas condições otimizadas..	101
5.	CONCLUSÃO.....	109
6.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	113

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

Fil-APTS = filossilicato de magnésio com 3-aminopropiltrimetoxissilano

Fil-COTA = filossilicato de magnésio com cloreto de octadecildimetil(3-trimetoxissililpropil)- amônio

Fil-APMP = filossilicato de magnésio bifuncionalizado com 3- aminopropiltrimetoxissilano e 3-mercaptopropiltrimetoxissilano

Fil-EDMP = filossilicato de magnésio bifuncionalizado com 3-etilenodiaminopropiltrimetoxissilano e 3-mercaptopropiltrimetoxissilano

Fil-DTMP = filossilicato de magnésio bifuncionalizado com 3-dietilenotriaminopropiltrimetoxissilano e 3-mercaptopropiltrimetoxissilano

Si-APTS = sílica mesoporosa com 3-aminopropiltrimetoxissilano

Si-COTA = sílica mesoporosa com cloreto de octadecildimetil(3-trimetoxissililpropil)amônio

Si-APMP = sílica mesoporosa bifuncionalizada com 3-aminopropiltrimetoxissilano e 3-mercaptopropiltrimetoxissilano

APTS = 3-aminopropiltrimetoxissilano

MPTS = 3-mercaptopropiltrimetoxissilano

EDTS = 3-etilenodiaminopropiltrimetoxissilano

DTTS = 3-dietilenotriaminopropiltrimetoxissilano

COTA = cloreto de octadecildimetil(3-trimetoxissililpropil)amônio

CTAB = brometo de hexadeciltrimetilamônio

TEOS = tetraetoxissilano

Tlc = talco natural

Si = sílica sem funcionalização

1D = unidimensional

2D = bidimensional

3D = tridimensional

ρ = densidade de grupos imobilizados

λ = comprimento de onda

BET = Brunauer-Emmet-Teller

RMN = ressonância magnética nuclear

rpm = rotações por minuto

u.a. = unidades arbitrárias

d = distância ou espaçamento basal

q_e = quantidade de corante adsorvida por grama de matriz (mg g^{-1})

C_i = concentração de corante na solução inicial (mg dm^{-3})

C_e = concentração de corante no equilíbrio (mg dm^{-3})

DQO = demanda química de oxigênio ($\text{mgO}_2 \text{ dm}^{-3}$)

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Ficha Técnica do Setor Paulista, no ano de 2007.....	2
Tabela 2 – Classificação dos silicatos de acordo com o arranjo dos tetraedros SiO_4	15
Tabela 3 – Classificação dos filossilicatos relacionados aos minerais argilosos.....	20
Tabela 4 – Filossilicatos sintetizados através do processo sol-gel.....	34
Tabela 5 – Sílicas mesoporosas sintetizadas através do processo sol-gel.....	35
Tabela 6 – Percentuais de C, H, N, S e Cl obtidos através de análise elementar dos compostos sintetizados e as densidades de grupos imobilizados (ρ) por grama de material.....	45
Tabela 7 – Valores de 2θ e do espaçamento basal d_{001} encontrados para os filossilicatos sintetizados.....	53
Tabela 8 – Percentuais das perdas de massa (Δm) relacionadas à variação de temperatura (Δt) dos filossilicatos sintetizados.....	68
Tabela 9 - Os valores de área superficial BET (S), diâmetro médio de poro (D_p) e volume médio de poro (V_p) obtidos para as sílicas mesoporosas.....	69
Tabela 10 – Ordem decrescente de adsorção obtida nos testes prévios para verificar o comportamento dos sólidos frente aos diferentes corantes.....	75
Tabela 11 – Valores de pH de maior adsorção para cada material, nos corantes estudados.....	79
Tabela 12 – Resultados das isotermas de adsorção ajustadas ao modelo de Langmuir, sendo Q_0 a capacidade de adsorção, b uma constante relacionada à adsorção e R^2 o coeficiente de correlação.....	86
Tabela 13 – Comparação da capacidade máxima de adsorção do Fil-COTA envolvendo diferentes adsorventes e corantes reativos.....	94
Tabela 14 – Características dos efluentes têxteis antes e após o tratamento com Fil-COTA.....	105
Tabela 15 – Determinação da porcentagem de eficiência e redução de DQO e turbidez, no tratamento dos efluentes reais com Fil-COTA.....	106

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Esquema da estrutura dos filossilicatos.....	16
Figura 2 - Vista de uma folha ou camada formada pelo compartilhamento de átomos de oxigênio entre unidades tetraédricas adjacentes de SiO_4	17
Figura 3 - Desenho esquemático de um octaedro simples de $\text{Mg}(\text{OH})_6^{4-}$ ou $\text{Al}(\text{OH})_6^{3-}$ (a) e da camada octaédrica formada a partir da condensação dos octaedros simples (b).....	18
Figura 4 – Representação esquemática para a estrutura 1:1, composta da união de uma folha tetraédrica com uma octaédrica (a) e estrutura 2:1, formada por uma camada octaédrica envolta por duas camadas tetraédricas (b).....	19
Figura 5 - Empilhamento de folhas ao longo do eixo c (a) ordenado e (b) desordenado (estruturas turbostráticas).....	19
Figura 6 – Estrutura do talco natural.....	23
Figura 7 – Representação de um filossilicato contendo os grupos orgânicos entre as lamelas.....	24
Figura 8 – Esquema de preparação de sílica mesoporosa.....	27
Figura 9 – Estrutura dos corantes reativos: amarelo reativo GR (A), azul reativo RN (B) e vermelho reativo RB (C).....	32
Figura 10 – Estruturas dos grupos ancorados nos filossilicatos sintetizados.....	34
Figura 11 – Estruturas dos grupos ancorados nas sílicas mesoporosas sintetizadas...36	
Figura 12 - Proposta de estrutura no plano dos filossilicatos de magnésio modificados organicamente.....	43
Figura 13 – Espectros na região do infravermelho de Fil-APTS (a) e Fil-COTA (b).....	47
Figura 14 – Espectros na região do infravermelho de Fil-APMP (a), do Fil-EDMP (b) e Fil-DTMP(c).....	47
Figura 15 – Espectros na região do infravermelho de Si-APTS (a), do Si-APMP (b) e Si-COTA(c).....	49
Figura 16 – Difractogramas de raios X de Fil-APTS (a) e Fil-COTA (b).....	51

Figura 17 – Difractogramas de raios X de Fil-APMP (a), do Fil-EDMP (b) e Fil-DTMP(c).....	52
Figura 18 – Estrutura do talco trioctaédrico do tipo 2:1, sendo constituído por uma camada de magnésio octaédrico envolta por duas outras de sílica tetraédricas.....	52
Figura 19 - Representação esquemática das lamelas dos filossilicatos com a indicação dos limites que determinam os valores do espaçamento basal (d).....	54
Figura 20 – Difractogramas de raios X de Si-APTS (a), do Si-APMP (b) e Si-COTA(c).....	55
Figura 21 – Estruturas das espécies Q^4 (a), Q^3 (b) e Q^2 (c).....	56
Figura 22 – Estruturas propostas para as espécies T^1 (a), T^2 (b) e T^3 (c).....	57
Figura 23 – Espectros de RMN de ^{29}Si para o Fil-APTS (a) e Fil-COTA (b).....	58
Figura 24 – Espectros de RMN de ^{29}Si para o Fil-APMP (a), Fil-EDMP (b) e Fil-DTMP (c).....	58
Figura 25 – Possíveis espécies T^1 , T^2 e T^3 presentes na estrutura dos filossilicatos de magnésio.....	59
Figura 26 – Espectros de RMN de ^{29}Si para o Si-APTS (a), Si-APMP (b) e Si-COTA(c).....	60
Figura 27 – Espectros de RMN de ^{13}C para o Fil-APTS (a) e Fil-COTA (b).....	61
Figura 28 – Espectros de RMN de ^{13}C para o Fil-APMP (a), Fil-EDMP (b) e Fil-DTMP (c).....	62
Figura 29 - Interação de CO_2 com grupos amino, formando a espécie carbamato.....	64
Figura 30 – Espectros de RMN de ^{13}C para o Si-APTS (a), Si-APMP (b) e Si-COTA(c).....	64
Figura 31 – Curvas termogravimétricas para o Fil-APTS (a) e Fil-COTA (b).....	66
Figura 32 – Curvas termogravimétricas para o Fil-APMP (a), Fil-EDMP (b) e Fil-DTMP(c).....	66
Figura 33 – Curva termogravimétrica do filossilicato de magnésio bifuncionalizado Fil-APMP e sua respectiva derivada.....	67
Figura 34 – Micrografias dos compostos Fil-EDMP (a) e Si-APMP (b).....	70
Figura 35 - Estruturas dos materiais sintetizados, destacando-se os grupos funcionais.....	71

Figura 36 – Estrutura dos corantes reativos: amarelo reativo GR (A), azul reativo RN (B) e vermelho reativo RB (C), destacando-se os grupos aniônicos sulfonatos.....	72
Figura 37 – Espectros obtidos para os corantes amarelo reativo GR (—), vermelho reativo RB (—), e azul reativo RN (—).....	74
Figura 38 – Curvas dos valores de potencial zeta das matrizes Fil-COTA (●), Fil-APMP (■), Si-APMP (▲) e Si-COTA (▼) em função do pH.....	76
Figura 39 – Influência do pH na adsorção do corante amarelo reativo GR, nas matrizes Fil-COTA (●), Fil-APMP (■), Si-APMP (▲), Si-COTA (▼), Tlc (◆) e Si(◀).....	77
Figura 40 – Influência do pH na adsorção do corante azul reativo RN, nas matrizes Fil-COTA (●), Fil-APMP (■), Si-APMP (▲), Si-COTA (▼), Tlc (◆) e Si(◀).....	77
Figura 41 – Influência do pH na adsorção do corante vermelho reativo RB, nas matrizes Fil-COTA (●), Fil-APMP (■), Si-APMP (▲), Si-COTA (▼), Tlc (◆) e Si(◀).....	78
Figura 42 – Influência do tempo na adsorção do corante amarelo reativo GR, nas matrizes Fil-COTA (●), Fil-APMP (■), Si-APMP (▲) e Si-COTA (▼).....	80
Figura 43 – Influência do tempo na adsorção do corante azul reativo RN, nas matrizes Fil-COTA (●), Fil-APMP (■), Si-APMP (▲) e Si-COTA (▼).....	81
Figura 44 – Influência do tempo na adsorção do corante vermelho reativo RB, nas matrizes Fil-COTA (●), Fil-APMP (■), Si-APMP (▲) e Si-COTA (▼).....	81
Figura 45 – Influência da concentração inicial na adsorção do corante amarelo reativo GR nas matrizes Fil-COTA (●), Fil-APMP (■), Si-APMP (▲) e Si-COTA (▼).....	83
Figura 46 – Influência da concentração inicial na adsorção do corante azul reativo RN nas matrizes Fil-COTA (●), Fil-APMP (■), Si-APMP (▲) e Si-COTA (▼).....	83
Figura 47 – Influência da concentração inicial na adsorção do corante vermelho reativo RB nas matrizes Fil-COTA (●), Fil-APMP (■), Si-APMP (▲) e Si-COTA (▼).....	84

Figura 48 – Linearização das isotermas de adsorção obtidas para o corante amarelo reativo GR nas matrizes Fil-COTA (●), Fil-APMP (■), Si-APMP (▲) e Si-COTA (▼)..84	84
Figura 49 – Linearização das isotermas de adsorção obtidas para o corante azul reativo RN nas matrizes Fil-COTA (■), Fil-APMP (■), Si-APMP (■) e Si-COTA (■)...85	85
Figura 50 – Linearização das isotermas obtidas para o corante vermelho reativo RB nas matrizes Fil-COTA (■), Fil-APMP (■), Si-APMP (■) e Si-COTA (■).....85	85
Figura 51 – Estrutura do filossilicato de magnésio (Fil-COTA) sintetizado a partir do agente sililante cloreto de octadecildimetil(3-trimetoxissililpropil)amônio.....87	87
Figura 52 – Fil-COTA juntamente com as estruturas dos corantes, mostrando as diferenças estruturais dos mesmos e ressaltando a possível interação intramolecular no corante azul.....89	89
Figura 53 – Difratogramas de raios X para o Fil-APMP antes da adsorção (a) e após a adsorção do corante amarelo reativo GR (b), azul reativo RN (c) e vermelho reativo RB (d).....90	90
Figura 54 – Difratogramas de raios X para o Fil-COTA antes da adsorção (a) e após a adsorção do corante amarelo reativo GR (b), azul reativo RN (c) e vermelho reativo RB (d). A Figura inserida acima ilustra uma ampliação da região de baixo ângulo.....91	91
Figura 55 – Difratogramas de raios X para a Si-APMP antes da adsorção (a) e após a adsorção do corante amarelo reativo GR (b), azul reativo RN (c) e vermelho reativo RB (d).....92	92
Figura 56 – Difratogramas de raios X para a Si-COTA antes da adsorção (a) e após a adsorção do corante amarelo reativo GR (b), azul reativo RN (c) e vermelho reativo RB (d).....92	92
Figura 57 – Curvas de titulação calorimétrica Q_{res} (▲), Q_{tit} (■) e Q_{dil} (●), para o Fil-COTA com corante amarelo reativo GR.....95	95
Figura 58 – Influência do pH no tratamento da amostra real 1, sendo (a) o tratamento sem o ajuste de pH e (b) em pH 7, para os filossilicatos Fil-APTS (—), Fil-COTA (—), Fil-APMP (—), Fil-EDMP (—), Fil-DTMP (—) e 6,0 cm ³ de efluente bruto(—).....97	97
Figura 59 – Influência do pH no tratamento da amostra real 2, sendo (a) o tratamento sem o ajuste de pH e (b) em pH 7, para os filossilicatos Fil-APTS (—), Fil-COTA (—), Fil-APMP (—), Fil-EDMP (—), Fil-DTMP (—) e 6,0 cm ³ de efluente bruto(—).....98	98

Figura 60 – Influência do pH no tratamento da amostra real 3, sendo (a) o tratamento sem o ajuste de pH e (b) em pH 7, para os filossilicatos Fil-APTS (—), Fil-COTA (—), Fil-APMP (—), Fil-EDMP (—), Fil-DTMP (—) e 6,0 cm ³ de efluente bruto(—).....	98
Figura 61 – Influência do tempo de contato no tratamento de 6,0 cm ³ da amostra de efluente 1 (—), empregando-se aproximadamente 20 mg de Fil-COTA. Após 0,5 h (—), 1 h (—), 2 h (—), 3 h (—), 4 h (—), 6 h (—), 8 h (—), 12 h (—), 24 h (—) e 48 h (—).....	99
Figura 62 – Influência da massa no tratamento de 6,0 cm ³ da amostra de efluente 1 (—), empregando-se 5 mg (—), 10 mg (—), 15 mg (—) e 20 mg (—) de Fil-COTA	100
Figura 63 – Tratamento de 200 cm ³ de efluente 1, empregando-se 500 mg de Fil-COTA, sem o ajuste de pH e tempo de contato de 6 h, sob agitação, sendo o Fil-COTA (—) e o efluente bruto (—). A foto ilustra a coloração do efluente bruto à esquerda e do efluente tratado à direita.....	102
Figura 64 – Tratamento de 200 cm ³ de efluente 2, empregando-se 500 mg de Fil-COTA, sem o ajuste de pH e tempo de contato de 6 h, sob agitação, sendo o Fil-COTA (—) e o efluente bruto (—). A foto ilustra a coloração do efluente bruto à esquerda e do efluente tratado à direita.....	103
Figura 65 – Tratamento de 200 cm ³ de efluente 3, empregando-se 500 mg de Fil-COTA, sem o ajuste de pH e tempo de contato de 6 h, sob agitação, sendo o Fil-COTA (—) e o efluente bruto (—). A foto ilustra a coloração do efluente bruto à esquerda e do efluente tratado à direita.....	104

1. INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, os problemas ambientais têm se tornado cada vez mais críticos e freqüentes, principalmente devido ao crescimento populacional e ao aumento da atividade industrial. Sem dúvida, a contaminação de águas naturais é um dos grandes problemas da sociedade moderna. Dentro deste contexto, o setor têxtil apresenta um especial destaque, devido a seu grande parque industrial instalado que forçosamente gera grandes volumes de efluentes, os quais, quando não corretamente tratados, podem causar sérios problemas de contaminação ambiental [1].

1.1. Indústria Têxtil

Atualmente, a cadeia produtiva têxtil do Brasil é formada por aproximadamente 30.000 empresas, entre fiações, tecelagens, malharias, estamparias, tinturarias e confecções, que geram 1,6 milhão de empregos formais e informais e que apresentou no ano de 2006 um faturamento de US\$ 33 bilhões, exportações de US\$ 2,08 bilhões e importações de US\$ 2,14 bilhões.

O Brasil é o sexto maior produtor têxtil do planeta. O setor têxtil de confecções é um dos que mais emprega no país, sendo o segundo maior empregador da indústria de transformação da qual representa 18,6 % do produto interno bruto [2]. O setor têxtil brasileiro investe uma média de US\$ 1 bilhão por ano para manter seus parques produtores sempre atualizados tecnologicamente. O setor paulista apresentou um crescimento em torno de 5 % no faturamento em 2007, saltando de US\$ 12,5 bilhões em 2006 para US\$ 13,1 bilhões. De janeiro a outubro/2007, o estado de São Paulo, que detém 25% das exportações nacionais de têxteis e confeccionados, acumulou US\$ 466 milhões de faturamento externo (5% mais que no mesmo período em 2006). Na Tabela 1 são apresentados os dados registrados no ano de 2007 [3].

A indústria têxtil teve importante papel no desenvolvimento da política industrial nacional, pois foi através dela que o Brasil iniciou seu processo de industrialização, sendo hoje, as empresas do ramo têxtil, em sua maioria, de pequeno e médio porte. No entanto, 80 a 90% do faturamento e da produção do setor correspondem à atividade de

grandes indústrias. A região sudeste é destaque neste setor, seguida pelas regiões sul e nordeste [4].

Tabela 1 - Ficha Técnica do Setor Paulista, no ano de 2007.

Faturamento	US\$ 12,9 bilhões
Balança Comercial	US\$ 227 milhões de déficit contra US\$ 88 milhões de déficit em 2006
Exportações em SP	US\$ 561 milhões contra US\$ 535 milhões no mesmo período em 2006
Importações em SP	US\$ 788 milhões contra US\$ 623 milhões no mesmo período em 2006
Empregos	465 mil empregos diretos
Produção	Têxtil cresceu 5,28 % e vestuário 3,46 %
Varejo	Crescimento de 12,46 %
ICMS Paulista	12 % para indústrias

Fonte: ABIT, IEMI, IBGE, MDIC, adaptado pela ABIT/Sinditêxtil

A indústria têxtil desempenha um papel importante na economia de muitos países. No Brasil, esta indústria se destaca entre os oito setores mais importantes da atividade industrial, ocupando os primeiros lugares em empregos diretos e em faturamento. Embora as diferenças tecnológicas entre as pequenas e grandes indústrias sejam bastante significativas, todas têm em comum a particularidade de utilizar grandes quantidades de água. Este fato, associado ao baixo aproveitamento dos insumos (corantes, detergentes, engomantes, amaciantes etc), faz com que a indústria têxtil seja responsável pela geração de grandes volumes de resíduos, com elevada carga orgânica e forte coloração [5].

1.2. Corantes

As cores sempre exerceram fascínio sobre a humanidade. Por toda a história, corantes e pigmentos foram objetos de atividades comerciais. Muitos dos velhos tecidos encontrados em múmias egípcias eram coloridos. O uso de corantes pelo homem tem mais de 4.000 anos. Mesmo nas cavernas, utilizavam pigmentos para fazer inscrições rupestres, que eram, inicialmente, obtidos de fontes naturais. Hoje, são vendidos mais de oito mil compostos diferentes. Estas substâncias podem ser tanto orgânicas como inorgânicas, que dão cor à roupas, papéis, casas, carros etc.

Entretanto, muitos corantes naturais utilizados na antiguidade ainda são empregados em larga escala. Exemplos são o índigo, um pigmento azul, extraído de planta homônima (*indigofera tinctoria*) e a henna, utilizada na indústria de cosméticos [6].

Em 1856, William Henry Perkin, um químico inglês, sintetizou o primeiro corante em laboratório, a mauveína. Hoje, mais de 90% dos corantes empregados são sintéticos. Até mesmo o índigo, um dos mais utilizados, foi obtido sinteticamente em 1880. A maior parte dos corantes fabricados é utilizado pela indústria têxtil; mas as indústrias de artefatos de couro ou de papel, indústrias alimentícias, de cosméticos, tintas e plásticos também são usuários importantes [6].

Na indústria têxtil o processo de tingimento é um dos fatores fundamentais no sucesso comercial dos produtos. Além da padronagem e beleza da cor, o consumidor normalmente exige algumas características básicas do produto, tais como elevado grau de fixação em relação à luz, resistência à lavagem e transpiração, tanto inicialmente quanto após uso prolongado. Para garantir essas propriedades, as substâncias que conferem coloração às fibras devem apresentar alta afinidade, uniformidade na coloração, resistência aos agentes desencadeadores do desbotamento e ainda apresentar-se viáveis economicamente [7].

As estruturas químicas dos corantes possuem dois componentes principais: um grupo cromóforo, responsável pela cor que absorve a luz solar e artificial, e o grupo funcional que permite sua fixação às fibras do tecido [8].

1.2.1. Fixação do Corante

A forma de fixação da molécula do corante às fibras geralmente é feita em solução aquosa e pode envolver basicamente quatro tipos de interações químicas: ligações iônicas, ligações de hidrogênio, interações de van der Waals e ligações covalentes [6].

Interações iônicas - baseadas em interações mútuas entre o centro positivo dos grupos amino e carboxilatos presentes na fibra e a carga iônica da molécula do corante ou vice-versa. Exemplos característicos deste tipo de interação são encontrados na tintura da lã, seda e poliamida.

Interações de van der Waals - baseadas na interação proveniente da aproximação máxima entre orbitais π do corante e da molécula da fibra, de tal modo que as moléculas do corante são "ancoradas" firmemente sobre a fibra por um processo de afinidade, sem formar uma ligação propriamente dita. Esta atração é especialmente efetiva quando a molécula do corante é linear/longa e/ou achatada e pode assim se aproximar o máximo possível da molécula da fibra. Exemplos característicos deste tipo de interação são encontrados na tintura de lã e poliéster com corantes com alta afinidade por celulose.

Ligações de hidrogênio - provenientes da ligação entre átomos de hidrogênio covalentemente ligados no corante e pares de elétrons livres de átomos doadores em centros presentes na fibra. Exemplos característicos deste tipo de interação são encontradas na tintura de lã, seda e fibras sintéticas como acetato de celulose.

Ligações covalentes - provenientes da formação de uma ligação covalente entre a molécula do corante contendo grupo reativo (grupo eletrofílico) e resíduos nucleofílicos da fibra. Exemplos característicos deste tipo de interação são tinturas de fibras de algodão.

1.2.2. Classificação dos corantes

Os corantes são classificados de acordo com suas estruturas químicas (antraquinona, azo etc) ou de acordo com o método pelo qual ele é fixado à fibra têxtil. Os principais grupos de corantes classificados pelo modo de fixação são mostrados a seguir.

Corantes reativos – Entre as diferentes classes de corantes, a classe dos corantes reativos é a mais usada, pois são compostos coloridos que têm alta solubilidade em água e possuem grupos reativos adequados, capazes de formar ligações covalentes entre o corante e a fibra, que levam à alta estabilidade química e fotolítica [9-11]. Estes corantes são compostos que possuem um grupo eletrofílico (reativo) que forma ligações covalentes com grupos hidroxila das fibras celulósicas, com grupos amino, hidroxila e tióis das fibras protéicas e também com grupos amino das poliamidas, o que confere a estes corantes uma maior estabilidade quando comparada a outros tipos de corantes. Os principais tipos de corantes reativos possuem como grupos cromóforos funções azo e antraquinona e como grupos reativos os grupos clorotriazinila e sulfatoetilsulfonila.

Corantes diretos - Este grupo de corantes caracteriza-se como compostos solúveis em água capazes de tingir fibras de celulose (algodão, viscose etc) através de interações de van der Waals. A afinidade do corante é aumentada pelo uso de eletrólitos, pela planaridade na configuração da molécula do corante ou a dupla-ligação conjugada que aumenta a adsorção do corante sobre a fibra. Esta classe de corantes é constituída principalmente por corantes contendo mais de um grupo azo (díazo, triazo etc) ou pré-transformados em complexos metálicos. Nas últimas décadas as atividades de pesquisa dos fabricantes de corantes diretos têm sido relativamente pequenas quando comparadas à grande comercialização dessa classe de corantes. A grande vantagem desta classe de corantes é o alto grau de exaustão (fixação) durante a aplicação e conseqüente diminuição do conteúdo do corante nas águas de rejeito.

Corantes azóicos - são compostos coloridos, insolúveis em água, que são realmente sintetizados sobre a fibra durante o processo de tingimento. Nesse processo a fibra é impregnada com um composto solúvel em água, conhecido como agente de acoplamento, como o naftol, que apresenta alta afinidade por celulose. A adição de um

sal de diazônio (RN_2^+) provoca uma reação com o agente de acoplamento já fixado na fibra e produz um corante insolúvel em água. O fato de usar um sistema de produção do corante diretamente sobre a fibra, através da combinação de um corante precursor sem grupos sulfônicos e a formação de um composto solúvel, permite um método de tingimento de fibras celulósicas (especificamente alongadas) com alto padrão de fixação e alta resistência à luz e umidade.

Corantes ácidos - O termo corante ácido corresponde a um grande grupo de corantes aniônicos portadores de um a três grupos sulfônicos. Estes grupos substituintes ionizáveis tornam o corante solúvel em água, e têm vital importância no método de aplicação do corante em fibras protéicas (lã, seda) e em fibras de poliamida sintética. No processo de tintura, o corante previamente neutralizado (solução contendo cloreto, acetato, hidrogenossulfato etc) se liga à fibra através de uma troca iônica envolvendo o par de elétrons livres dos grupos amino e carboxilato das fibras protéicas, na forma não-protonada. Estes corantes caracterizam-se por substâncias com estrutura química baseada em compostos azo, antraquinona, triarilmetano, azina, xanteno, ketonimina, nitro e nitroso, que fornecem uma ampla faixa de coloração e grau de fixação.

Corantes básicos (catiônicos): As ligações iônicas são formadas entre o cátion da molécula do corante e os sítios aniônicos na fibra, o que implica que são fortemente ligados e não migram facilmente. Produzem cores brilhantes e boa resistência (exceto em fibras naturais), e apresentam uma cartela de cores ilimitada.

Corantes à cuba - É uma grande e importante classe de corantes baseada nos índigos, tioindigóides e antraquinóides. Eles são aplicados em condições praticamente insolúveis em água, sendo durante o processo de tintura, reduzidos com ditionito, em solução alcalina, transformando-se em um composto solúvel (forma leuco). Posteriormente, pela oxidação pelo ar, peróxido de hidrogênio etc, regenera-se a forma original do corante sobre a fibra. Neste tipo de corante, o grupo carbonila pode estar situado no grupo etilênico ou em subunidades alicíclicas. A maior aplicação deste tipo de corante tem sido a tintura de algodão, embora devido às suas excelentes propriedades de fixação, outros materiais também são utilizados. Entretanto, como a

produção química de hidrossulfito de sódio pode causar problemas ecológicos, o custo desta classe de corantes é bastante alto.

Corantes de enxofre - É uma classe de corantes que após a aplicação se caracterizam por compostos macromoleculares que apresentam pontes de polissulfetos ($-S_n^-$), sendo altamente insolúveis em água. Em princípio são aplicados após pré-redução em banho de ditonito de sódio que lhes confere a forma solúvel, sendo reoxidados subsequentemente sobre a fibra pelo contato com ar. Estes compostos têm sido utilizados principalmente na tintura de fibras celulósicas, conferindo cores como preto, verde oliva, azul marinho, marrom, apresentando boa fixação das mesmas. Entretanto, estes corantes usualmente apresentam resíduos altamente tóxicos.

Corantes dispersivos - Constitui uma classe de corantes insolúveis em água aplicados em fibras de celulose e outras fibras hidrofóbicas através de suspensão (partículas entre 1 a 4 micra). Durante o processo de tintura, o corante sofre hidrólise e a forma originalmente insolúvel é lentamente precipitada na forma dispersa (finalmente dividido) sobre o acetato de celulose. O grau de solubilidade do corante deve ser pequeno, mas definido e influencia diretamente o processo e a qualidade da tintura. Usualmente, o processo de tintura ocorre na presença de agentes dispersantes com longas cadeias que normalmente estabilizam a suspensão do corante, facilitando o contato entre o corante e a fibra hidrofóbica. Esta classe de corantes tem sido utilizada principalmente para tinturas de fibras sintéticas, tais como: acetato celulose, nylon, poliéster e poliacrilonitrila.

Corantes pré- metalizados - São úteis principalmente para tintura de fibras protéicas e poliamida. Os corantes são caracterizados pela presença de um grupo hidroxila ou carboxila na posição orto em relação ao cromóforo azo, permitindo a formação de complexos com íons metálicos. Neste tipo de tintura explora-se a capacidade de interação entre o metal e os grupamentos funcionais portadores de pares de elétrons livres, como aqueles presentes nas fibras protéicas. Exemplos mais comuns deste grupo são os complexos estáveis de cromo:corante (1:1) ou (1:2). A desvantagem

ecológica deste tipo de corante está associada ao alto conteúdo de metal (cromo) nas águas de rejeito.

Corantes branqueadores - As fibras têxteis no estado bruto por serem compostas primariamente de materiais orgânicos, apresentam como característica uma aparência amarelada por absorver luz particularmente na faixa de baixo comprimento de onda. A diminuição dessa tonalidade tem sido diminuída na indústria ou na lavanderia pela oxidação da fibra com alvejantes químicos ou utilizando os corantes brancos também denominados de branqueadores ópticos ou mesmo branqueadores fluorescentes. Estes corantes apresentam grupos carboxílicos, azometino (-N=CH-) ou etilênicos (-CH=CH-) aliados a sistemas benzênicos, naftalênicos, pirênicos e anéis aromáticos que proporcionam emissão por fluorescência na região de 430 a 440 nm quando excitados por luz ultravioleta [7].

1.3. Efluentes Têxteis

Os efluentes têxteis caracterizam-se por serem altamente coloridos, devido à presença de corantes que não se fixam na fibra durante o processo de tingimento [1,10]. A característica destes efluentes depende da tecnologia e dos processos industriais de tingimento utilizados e também dos tipos de fibras e produtos químicos empregados. O alto consumo de água demandado pela indústria têxtil é devido às operações de lavagem, tingimento e acabamento dos tecidos, bem como de lavagem de pisos e equipamentos [6]. Os efluentes industriais contêm inúmeras substâncias contaminantes, devido à intensa utilização de produtos químicos, que podem causar danos ao meio ambiente se não forem adequadamente removidos ou tratados. Os poluentes da indústria têxtil apresentam-se em elevadas concentrações que, associado a grandes vazões, proporcionam ao efluente cargas consideráveis de difíceis tratamentos. Geralmente os poluentes resultantes da indústria têxtil são orgânicos e solúveis.

Em geral, estima-se que aproximadamente 20 % da carga de corantes é perdida nos resíduos de tingimento, o que representa um dos grandes problemas ambientais

enfrentados pelo setor têxtil [5]. Quando não tratados adequadamente, e lançados em águas naturais, os efluentes provenientes do processo de tingimento de fibras têxteis podem modificar o ecossistema, diminuindo a transparência da água e a penetração da radiação solar, o que pode modificar a atividade fotossintética e o regime de solubilidade dos gases [1,13-16]. Entretanto, admite-se que o maior problema ambiental envolvendo corantes esteja representado pela ampla utilização de azocorantes, espécies químicas de reconhecido efeito carcinogênico e mutagênico. Uma vez que os azocorantes representam cerca de 60 % dos corantes atualmente utilizados no mundo, daí a necessidade de novas tecnologias de tratamento passam a ser importantes [8,17, 18].

1.4. Métodos de tratamento de efluentes têxteis

Há vários métodos para a remoção de poluentes do efluente, os quais podem ser divididos em três categorias: biológica, química e física. Todos os métodos têm suas vantagens e desvantagens. Devido ao alto custo, muitos dos métodos convencionais de tratamento de efluente não são aplicados em larga escala na indústria têxtil. No presente momento não há nenhum processo singular capaz de realizar um tratamento adequado, principalmente devido à natureza complexa dos efluentes. Na prática, uma combinação de diferentes métodos é geralmente utilizada para alcançar a qualidade desejada da água de uma maneira mais econômica [19].

1.4.1. Tratamento biológico

Alguns métodos de biodegradação, tais como descolorização por fungos, algas e bactérias, degradação microbiológica, adsorção por biomassa microbiológica e sistemas de biorremediação, são freqüentemente aplicados para tratamento de efluentes industriais, pois muitos microrganismos como bactérias, algas e fungos são capazes de acumular e degradar diferentes poluentes [20]. Entretanto, suas aplicações são geralmente restritas. O tratamento biológico requer uma grande extensão de área e é limitado pela sensibilidade das variações climáticas, bem como pela toxicidade de

alguns produtos químicos e também é menos flexível em projetos e operações. O tratamento biológico é incapaz de obter uma eliminação satisfatória da cor com processos de biodegradação convencional. Além disso, apesar de algumas moléculas serem degradadas, muitas outras são recalcitrantes devido a sua estrutura química complexa e origem orgânica sintética. Em particular, os azo corantes não são totalmente degradados devido a sua natureza xenobiótica [19, 21].

1.4.2. Tratamento químico

Alguns métodos químicos para tratamento de efluentes industriais incluem coagulação ou floculação combinados com flotação e filtração, precipitação-floculação com Fe(II)/Ca(OH)_2 , eletroflotação, coagulação eletrocinética, métodos de oxidação convencionais por agentes oxidantes (ozônio), irradiação ou processos eletroquímicos [22-26]. Estas técnicas químicas são geralmente caras e, embora o corante seja removido, a acumulação de lodos concentrados cria um problema de tratamento de resíduos [27]. Existe também a possibilidade de um problema de poluição secundária aparecer devido ao excessivo uso de produtos químicos. Recentemente, outras técnicas emergentes, conhecidas como processos de oxidação avançada, que são baseadas na geração de um agente oxidante muito poderoso como, por exemplo, radicais hidroxila, são aplicadas com sucesso para a degradação de poluentes. Apesar destes métodos serem eficientes para o tratamento de águas contaminadas com poluentes, eles são muito caros e não atrativos comercialmente. A alta demanda de energia elétrica e consumo de reagentes químicos também são problemas comuns.

1.4.3. Tratamento físico

Diferentes métodos físicos são também amplamente usados para a remoção de cor, tais como processos de filtração com membrana denominados nanofiltração, osmose reversa e eletrodialise, troca iônica e técnicas de adsorção [18,19,25].

1.4.4. Adsorção

A adsorção é a incorporação de uma espécie, também denominada de adsorbato, que se fixa a uma superfície, que tem a função adsorvente. Os processos de adsorção podem ser classificados de acordo com as fases que constituem a interface: líquido/gás, sólido/gás, sólido/líquido e líquido/líquido [28].

A operação de adsorção sólido-líquido explora a habilidade que certos sólidos têm de concentrar na sua superfície substâncias específicas de soluções aquosas. Dessa forma, os componentes das soluções aquosas podem ser separados. Devido às diferentes forças de interações envolvidas no fenômeno de adsorção, este é comumente distinguido em adsorção física (fisissorção) ou química (quimissorção) [28]. Adsorção física, ou adsorção de van de Waals, é um fenômeno reversível. A fisissorção é o resultado de interações intermoleculares de atração relativamente fracas entre as moléculas do sólido e a substância adsorvida. Adsorção química é o resultado da interação química entre o sólido e a substância adsorvida em um processo freqüentemente irreversível. Na quimissorção há a formação de uma ligação química entre a molécula do adsorbato e a superfície do adsorvente, o que direciona o fenômeno na constituição de uma monocamada de moléculas adsorvidas.

A adsorção pode ser avaliada quantitativamente através das isotermas de adsorção, que são equações matemáticas usadas para descrever, em termos quantitativos, a adsorção de solutos por sólidos a temperaturas constantes. Ela mostra a quantidade de um determinado soluto adsorvida por uma superfície adsorvente, em função da concentração de equilíbrio do soluto. A técnica usada para gerar os dados de adsorção é, a princípio, bastante simples, pois uma quantidade conhecida do soluto é adicionada ao sistema contendo uma quantidade conhecida de adsorvente. Admite-se que a diferença entre a quantidade adicionada e a remanescente na solução encontra-se adsorvida na superfície do adsorvente [29].

Considerando-se C_e a concentração de equilíbrio do adsorbato em solução (mg dm^{-3}) e q_e a quantidade de material adsorvido pelo adsorvente (mg g^{-1}), os gráficos de q_e em função de C_e produzem isotermas e podem apresentar-se de várias formas, fornecendo informações importantes sobre o mecanismo de adsorção. Elas mostram a

relação de equilíbrio entre a concentração na fase fluida (solução) e a concentração nas partículas adsorventes, em uma determinada temperatura [29].

As isotermas podem, freqüentemente, ser representadas por equações simples que relacionam diretamente a quantidade de soluto adsorvida em função da concentração de equilíbrio do soluto e as mais utilizadas na modelagem da adsorção são: Langmuir, Freundlich e Brunauer, Emmett, Teller (BET) [30].

No presente trabalho empregou-se o modelo de Langmuir para ajustar os dados experimentais.

1.4.4.1 Isoterma de Langmuir

Este é um dos modelos mais simples das isotermas de adsorção. A teoria de Langmuir, inicialmente utilizada para descrever a adsorção de gases por sólidos [28], considera que:

- as moléculas são adsorvidas e aderem à superfície do adsorvente em sítios definidos e localizados, em monocamada em superfícies homogêneas. A adsorção torna-se máxima quando uma camada monomolecular cobre totalmente a superfície do adsorvente;
- cada sítio pode acomodar uma e somente uma entidade adsorvida;
- a energia da entidade adsorvida é a mesma em todos os sítios da superfície e não depende da presença ou ausência de outras entidades adsorvidas nos sítios vizinhos, ou seja, apresenta interação desprezível entre as moléculas adsorvidas.

A equação de Lagmuir está representada na equação 1:

$$q_e = \frac{bQ_0C_e}{1 + bC_e} \quad (1)$$

sendo q_e à quantidade de soluto adsorvida por massa de adsorvente, C_e a concentração de equilíbrio do soluto, b é uma 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 Q_0 é uma constante que representa a cobertura do adsorbato em uma monocamada, ou seja, a máxima quantidade de soluto que pode ser adsorvida.

Os parâmetros b e Q_0 são determinados a partir de dados experimentais. Para tal, é feito um ajuste dos dados à equação modificada de Langmuir, a partir da qual se pode obter a linearização da curva. Uma das formas lineares da equação de Langmuir [30] é representada na equação 2:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{Q_0} + \frac{1}{(Q_0 b)} \quad (2)$$

Caso o sistema obedeça ao modelo da isoterma de Langmuir, o gráfico de C_e/q_e em função de C_e deve dar uma reta, com o coeficiente angular correspondente a $1/Q_0$ e o coeficiente linear $1/(Q_0 \times b)$. Assim, o gráfico linear de C_e/q_e em função de C_e confirma a validade do modelo de Langmuir para o processo.

Como o modelo para a isoterma de Langmuir envolve um conjunto de sítios de adsorção uniformes, em vista da não uniformidade das superfícies reais, muitos casos de adsorção não se ajustam a esse modelo. Assim, o modelo falha devido à heterogeneidade da superfície. Na adsorção química, em muitos casos, tipos diferentes de centros ativos têm diferentes capacidades de adsorção para um determinado composto. Em outros casos, a adsorção ocorre apenas em sítios de adsorção específicos, sendo o restante deles ficando desocupados. Noutros, devido à própria estrutura cristalina do material adsorvente formada por vértices, notam-se diferentes calores e capacidades de adsorção.

Assim, a heterogeneidade e interação superficial são fatores de importância considerável na química de superfície e, portanto, somente dados experimentais poderão mostrar se um sistema segue o modelo de Langmuir. Apesar de todas estas limitações, os dados experimentais de muitos sistemas se ajustam razoavelmente bem ao modelo de Langmuir [29,31-34].

1.4.4.2. Adsorção aplicada na remoção de corantes

De acordo com as informações da literatura, a adsorção em fase líquida é um dos métodos mais populares e eficientes para remoção de poluentes existente em efluentes. Ela tem sido considerada superior a outras técnicas para reuso de água em termos de custo inicial, flexibilidade e simplicidade de projeto, facilidade de operação etc. Para os métodos de adsorção não há problemas de formação de intermediários, sendo dependentes somente de fatores físico-químicos tais como: interação adsorvente/corante, área superficial do adsorvente, tamanho da partícula, temperatura, pH e tempo de contato [19].

O carvão ativado é geralmente o adsorvente mais utilizado para remoção de corantes devido a sua alta capacidade de adsorção e elevada eficiência de remoção [35-38], sendo muito eficiente para a adsorção de corantes catiônicos e ácidos. Esta capacidade é devida principalmente à sua característica estrutural e à estrutura dos poros, que conferem ao adsorvente uma grande área superficial e também à natureza química, permitindo que sua superfície seja facilmente modificada por tratamento químico para melhorar suas propriedades. Entretanto, o carvão ativado apresenta várias desvantagens, como alto custo e ineficiência com corantes diretos e reativos [39,40]. A regeneração do carvão saturado também tem um alto custo, não é simples e resulta em perda de adsorvente. Nos últimos anos, devido a estes inconvenientes encontrados no uso do carvão ativado, as pesquisas se intensificaram para produzir adsorventes alternativos para substituí-lo. A atenção tem sido direcionada para vários suportes sólidos alternativos que são capazes de remover poluentes de água contaminada tais como: casca de laranja [41], casca de maracujá [42], cinzas volantes [43,44], terra diatomácea [45], farelo de trigo [46], casca de eucalipto [47], casca de pinhão [11], argila [7], quitina e quitosana [48-55], bagaço de cana-de-açúcar [56], betonita e betonita modificada [57,58], sepiolita [59,60], caulinita [61], montmorilonita [62], esmectita [63], couro [5], pseudo-boemita [64], zeólitas [59], sílica modificada [65,66] etc. Dentro deste contexto, o presente trabalho propõe à utilização de filossilicatos de magnésio e sílicas mesoporosas, modificados organicamente, como novos adsorventes para a remoção de corantes reativos presentes em solução.

1.5. Filossilicatos

A classe mineral dos silicatos é de maior importância, superando qualquer outra, pois cerca de 25 % dos minerais conhecidos e quase 40 % dos minerais comuns são silicatos. Sabe-se que os minerais dominantes da crosta terrestre são os silicatos e óxidos, cujas propriedades dependem das condições físicas e químicas de suas formações. Os silicatos são compostos formados por unidades estruturais extremamente estáveis contendo tetraedros, representados por SiO_4 que, dependendo do tipo de polimerização envolvido, pode formar diferentes grupos de compostos. A estrutura dos silicatos pode consistir em tetraedros independentes, como arranjos de grupos tetraédricos múltiplos, cadeias simples, cadeias duplas ou faixas, folhas ou armações tridimensionais. Assim, conforme o arranjo, os silicatos podem ser agrupados em classes, como mostra a Tabela 2 [67].

Tabela 2 – Classificação dos silicatos de acordo com o arranjo dos tetraedros SiO_4 [67].

Classe	Arranjos dos tetraedros
Nesosilicatos	Isolados
Sorossilicatos	Duplos
Ciclossilicatos	Anéis
Inossilicatos	Cadeias simples ou duplas
Filossilicatos	Folhas
Tectossilicatos	Estruturas tridimensionais

A classe dos filossilicatos é a que possui maior participação dentro da química de materiais. O nome desta classe de compostos derivou do grego *phylon*: que significa folha. A maioria destes compostos apresenta hábito lamelar com clivagem perfeita ao longo do plano cristalográfico (001). Suas durezas e densidades são baixas,

conferindo uma certa flexibilidade de movimentos para suas folhas (lamelas), que podem ser aproveitadas para uma série de reações [68].

Estes sólidos lamelares apresentam uma organização em camadas em que as unidades lamelares são conhecidas como matriz hospedeira ou simplesmente matriz lamelar. O espaço existente entre os baricentros de duas lamelas adjacentes ou do início de uma lamela até o início da lamela seguinte é conhecido como espaçamento basal. A distância entre duas lamelas adjacentes é denominada, de cavidade ou espaço interlamelar. É neste espaço que pode ocorrer a introdução de espécies químicas de interesse, conhecidas como moléculas convidadas ou hóspedes. A Figura 1 ilustra a estrutura lamelar dos filossilicatos [69].

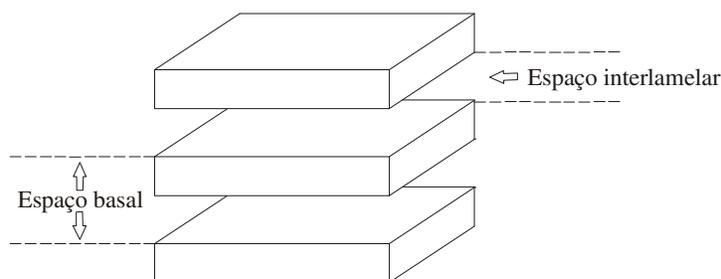


Figura 1 – Esquema da estrutura dos filossilicatos.

As lamelas são constituídas pela fase inorgânica e são mantidas unidas por interações fracas, do tipo van der Waals, sendo que a separação entre as mesmas define o espaço interlamelar.

Os filossilicatos são, basicamente, compostos de dois tipos de folhas, a octaédrica e a tetraédrica, designadas por O e T, respectivamente. Cada folha é composta de planos de átomos auto-arranjados uns sobre os outros, um plano de hidroxilas e/ou oxigênios seguido de um plano de alumínio e/ou magnésios ou silícios, e assim por diante. As variações entre os filossilicatos e as diferenças em suas propriedades físicas e químicas ocorrem devido às várias combinações das folhas tetraédricas e octaédricas e aos efeitos eletrostáticos provenientes de substituições químicas [67].

A folha tetraédrica é constituída por hexágonos formados de seis tetraedros de SiO_4 unidos entre si, compartilhando os átomos de oxigênio com três tetraedros adjacentes, produzindo uma folha com uma rede planar. Uma representação é mostrada na Figura 2, notando-se que cada tetraedro contém o átomo de silício no centro, o qual se interliga por átomos de oxigênio nos vértices, numa projeção planar infinita, para formar uma folha ou camada. Estas folhas são unidas por cátions, que se ligam aos O^{2-} dos ápices dos tetraedros formando a estrutura.

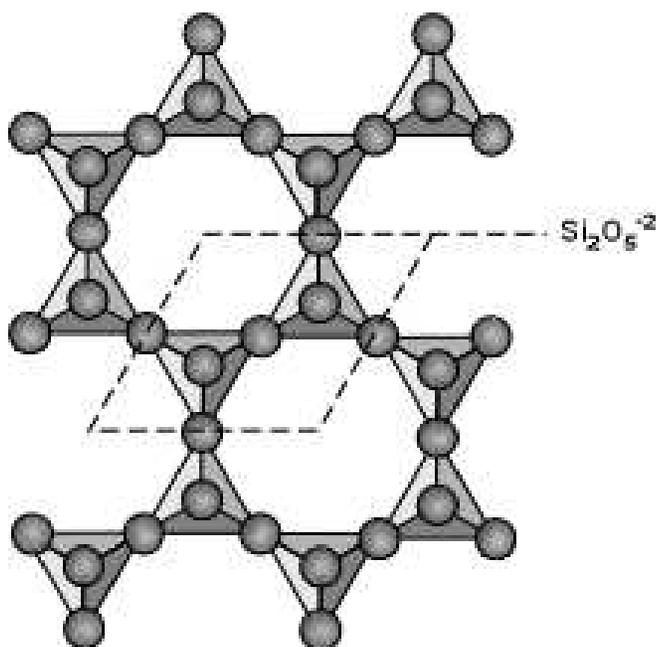


Figura 2 - Vista de uma folha ou camada formada pelo compartilhamento de átomos de oxigênio entre unidades tetraédricas adjacentes de SiO_4 .

A folha octaédrica é obtida através da condensação de octaedros simples de $\text{Mg}(\text{OH})_6^{4-}$ ou $\text{Al}(\text{OH})_6^{3-}$, como mostra a Figura 3.

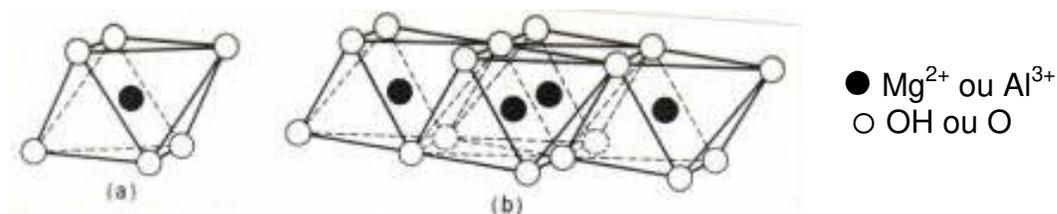


Figura 3 - Desenho esquemático de um octaedro simples de $\text{Mg}(\text{OH})_6^{4-}$ ou $\text{Al}(\text{OH})_6^{3-}$ (a) e da camada octaédrica formada a partir da condensação dos octaedros simples (b).

Cada átomo de oxigênio é compartilhado por três octaedros, mas dois deles podem compartilhar apenas dois átomos de oxigênio vizinhos. Nesta folha, os grupos octaedros são arranjados para formar uma rede hexagonal, que é repetida, indefinidamente, para formar uma camada de $[\text{Mg}_6\text{O}_{12}]^{12-}$ ou $[\text{Al}_4\text{O}_{12}]^{12-}$ [70]. A menor unidade estrutural contém três octaedros. Se todos os três estão ocupados com o cátion octaédricamente coordenado em seu centro, a camada é classificada como trioctaédrica. Se apenas dois dos octaedros estão ocupados e o terceiro está vago, a camada é classificada como dioctaédrica [71].

Quando se une uma folha tetraédrica com uma octaédrica se obtém uma folha do tipo 1:1 ou T-O. Uma folha do tipo 2:1 ou T-O-T é obtida quando uma camada octaédrica está entre duas camadas tetraédricas. A Figura 4 ilustra estes arranjos. As camadas crescem nas direções a e b, e estão empilhadas ao longo do eixo c, conforme ilustra a Figura 5 (a). Esse empilhamento poderá ser organizado ou não, neste último caso tem-se a formação das estruturas denominadas turbostráticas conforme ilustra a Figura 5 (b) [72].

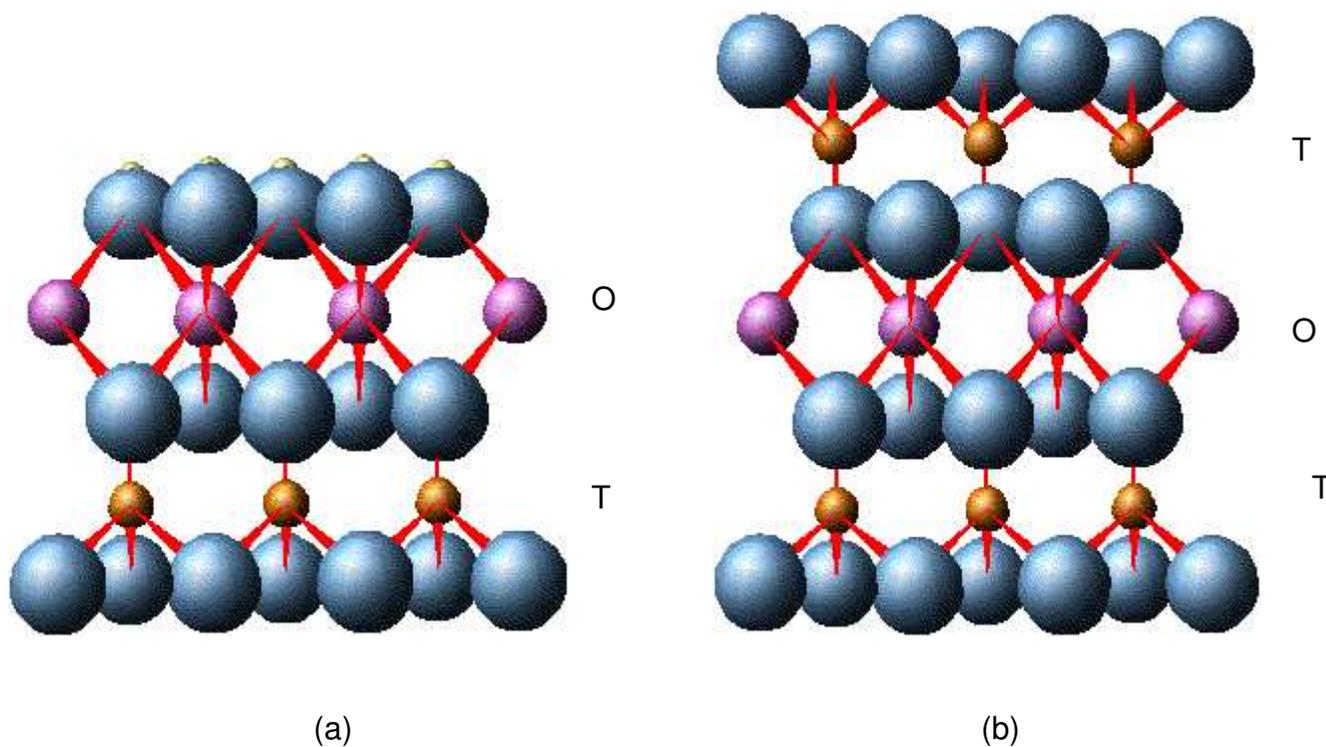


Figura 4 – Representação esquemática para a estrutura 1:1, composta da união de uma folha tetraédrica com uma octaédrica (a) e estrutura 2:1, formada por uma camada octaédrica envolta por duas camadas tetraédricas (b).

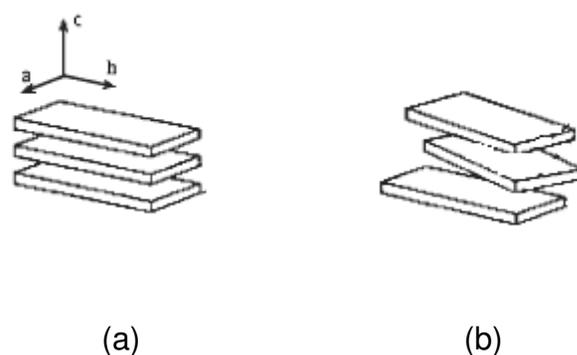


Figura 5 - Empilhamento de folhas ao longo do eixo c (a) ordenado e (b) desordenado (estruturas turbostráticas).

A ocorrência de substituições isomórficas de íons de carga distinta na rede faz com que as camadas 1:1 e 2:1 não estejam eletricamente neutras. Assim, o excesso de carga é neutralizado por vários tipos de espécies interlamelares como cátions individuais, cátions hidratados e grupos de hidróxidos [73]. Os filossilicatos estão, portanto, classificados convenientemente com base no tipo de lamela 1:1 ou 2:1, carga da lamela e tipo de espécie interlamelar, em oito grupos. Esses grupos são ainda subdivididos de acordo com o tipo de camada octaédrica (di ou tri), composição química, geometria da superposição das camadas individuais e região interlamelar [73], conforme mostra a Tabela 3.

Tabela 3 – Classificação dos filossilicatos relacionados aos minerais argilosos [73].

Tipo de Lamela	Grupo (x = carga por fórmula)	Subgrupo	Espécies
1:1	Serpentina - caulim x ~ 0	Serpentina Caulim	Crisotila, antigorita Caulinita, nacrita
2:1	Talco-pirofilita x ~ 0	Talcos Pirofilita	Talco, willemseita Pirofilita
	Esmectita x ~ 0,2 – 0,6	Saponita Montmorilonita	Saponita, hectorita Montmorilonita, beidelita
	Vermiculita x ~ 0,2 – 0,6	Trioctaédricas Dioctaédricas	Vermiculita trioctaédrica Vermiculita dioctaédrica
	Mica x ~ 1	Trioctaédricas Dioctaédricas	Biotita, lepidolita Muscovita, paragonita
	Mica x ~ 2	Trioctaédricas Dioctaédricas	Clintonita Margarita
	Clorita x ~ variável	Trioctaédricas Dioctaédricas	Chamosita Donbassita
		Di, trioctaédricas	Sudoita
2:1	Sepiolita-paligorskita x ~ variável	Sepiolita Paligorskitas	Sepiolita Paligorskita

As modificações químicas desses materiais possibilitam, no geral, o desenvolvimento de reações que ocorrem somente na superfície, como na lacuna interlamelar, dependendo do tipo de filossilicato. Para lamelas não expansíveis, apesar dessa classificação, a obtenção de derivados de intercalação já foi realizada com sucesso, como para a caulinita, cuja primeira reação de intercalação foi feita na década

de setenta, com sais de potássio, rubídio, céσιο e amônio derivados de ácidos carboxílicos. Posteriormente, as intercalações de compostos orgânicos tais como uréia, formamida, metilformamida, dimetilformamida, dimetilsulfóxido e hidrato de hidrazina também foram realizadas [72]. Por outro lado, para os filossilicatos expansíveis como as esmectitas, várias reações no espaço interlamelares envolvendo processos de troca iônica e intercalação de moléculas neutras, complexos metálicos, polímeros ou organocátions têm sido reportadas. Desse modo, uma grande diversidade de reações e, portanto, novos materiais podem ser explorados.

O estudo de formação de híbrido inorgânico-orgânico tem atraído muitas atenções nos últimos anos. A incorporação de espécies orgânicas convidadas pela intercalação em materiais lamelares expansíveis fornece uma oportunidade única para orientar e manipular espécies intercaladas e para alterar a reatividade e as propriedades eletrônicas e ópticas de ambos, do convidado e do hospedeiro [74,75]. Do ponto de vista tecnológico, esses materiais podem ser empregados como suportes catalíticos [76], adsorventes de moléculas orgânicas poluentes [77] ou ainda como reforços em polímeros [78]. O composto híbrido de estrutura semelhante a um filossilicato, pode ser entendido como um composto inorgânico de estrutura lamelar, tendo um elemento metálico envolto por derivados de ortossilicato do agente sililante usado no processo de síntese [67,79-81].

Os métodos mais utilizados para a síntese de silicatos híbridos inorgânico-orgânicos envolvem reações que partem de uma matriz precursora, na qual um reagente orgânico modificador é incorporado à superfície do material e/ou no espaço interlamelar, ou ainda, através do método sol-gel, no qual a fase inorgânica, quando formada, passa a incorporar simultaneamente um grupo orgânico em sua estrutura [80,82]. O processo de organofuncionalização de uma superfície consiste no uso de um modificador que contém um determinado grupo orgânico, neste caso um n-alquilalcoxissilano, que é ligado à superfície do suporte, geralmente por interações entre o radical alcoxi e as hidroxilas superficiais [83,84]. O grupo orgânico contido na extremidade da cadeia poderá, ainda, sofrer novas reações, aumentando o número de carbonos das cadeias imobilizadas [85].

Em anos recentes, os silicatos lamelares modificados organicamente são freqüentemente obtidos pelo processo sol-gel que, no caso específico, trata de reações de copolimerização de íons metálicos com trialcóxissilanos do tipo $(RO)_3SiEX$, sendo E uma cadeia orgânica, também denominada de grupo espaçador, e X uma função desejada. Desse modo, uma série de compostos híbridos com diferentes funcionalidades pode ser sintetizada, dependendo do agente sililante e do sal metálico de partida [86,87].

O processo sol-gel é baseado na polimerização de precursores moleculares, tais como os alcóxidos metálicos $M(OR)_n$. As reações de hidrólise e condensação desses alcóxissilanos levam à formação de oxopolímeros metálicos. Uma das características principais oferecidas pelo processo sol-gel é permitir a inserção de moléculas orgânicas em uma rede polimérica inorgânica. Os componentes inorgânicos e orgânicos desejados podem, então, ser combinados, originando os híbridos inorgânico-orgânicos. Esta técnica apresenta algumas vantagens inerentes sobre outras na obtenção desses híbridos, como o controle da estrutura e porosidade, com formação de materiais meso ou microporosos, composição homogênea, pureza e habilidade para preparação de materiais modulados com partículas esféricas, fibras ou filmes finos [88]. Esse processo sintético é, geralmente, dividido em dois estágios: hidrólise do alcóxido onde são produzidos os grupos hidroxilas e policondensação dos mesmos com os grupos alcóxidos remanescentes, podendo estas reações ocorrer tanto em meio ácido como básico [89].

No caso de filossilicatos modificados obtidos pelo processo sol-gel, os grupos orgânicos estão presentes na superfície e entre as lamelas, conferindo, ao material, funcionalidades específicas, dependendo da natureza química do grupo X ligado ao alcóxissilano de partida [90,91].

Os primeiros filossilicatos de magnésio e de níquel modificados foram obtidos com grupos metacrilatos pela rota sol-gel [92], envolvendo as reações entre cloretos metálicos de magnésio ou níquel com 3-propilmetacrilatotrimetoxissilano catalisadas por base em meio aquoso. Depois dessa investigação, outros filossilicatos modificados de magnésio foram sintetizados contendo os grupos fenil, aminopropil, mercaptopropil, alquil e alquil uréias de cadeias crescentes e aminofenildissulfeto [79,83,93-95]. O

interessante é que esses filossilicatos de magnésio modificados têm estrutura similar à do talco. Como se sabe, o talco é um filossilicato de magnésio trioctaédrico do tipo 2:1, sendo constituído por uma camada de magnésio octaédrico envolta por duas de sílica tetraédricas, conforme ilustra a Figura 6. A fórmula geral do talco é $[Mg_6Si_8O_{20}](OH)_4$ [96] e este mineral possui espaçamento basal de 950 a 1000 pm [97].

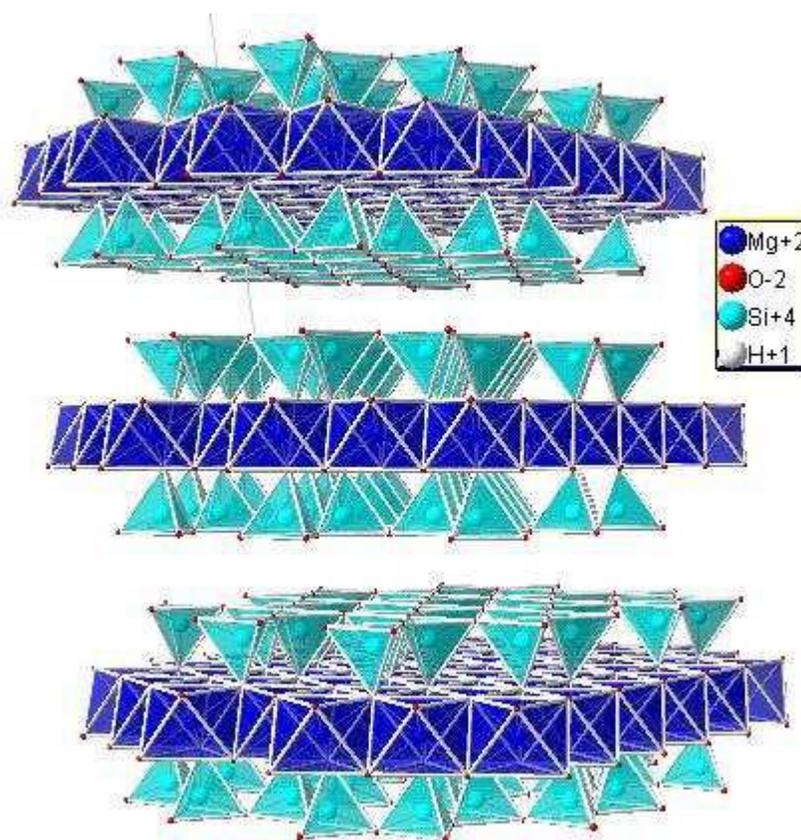


Figura 6 – Estrutura do talco natural.

No caso desses filossilicatos modificados obtidos pelo processo sol-gel, observou-se que entre as lamelas estão presentes os grupos orgânicos, conferindo ao material funcionalidades específicas, dependendo da natureza química do grupo R ligado ao alcoxissilano de partida $(CH_3O)_3SiR$, conforme mostra a Figura 7.

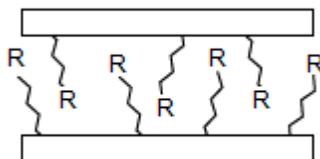


Figura 7 – Representação de um filossilicato contendo os grupos orgânicos entre as lamelas.

A importância dessas sínteses está na obtenção de materiais híbridos com estrutura similar ao talco, contendo os grupos orgânicos entre as lamelas e sem as impurezas comumente encontradas na estrutura do mineral ou na superfície, como ferro e níquel, por exemplo.

Uma rota alternativa para obtenção desses materiais é a síntese hidrotérmica do mineral, com a incorporação direta dos agentes entre as lamelas, por difusão na formação da estrutura. No entanto, esses métodos requerem temperaturas altas e condições de reações cuidadosamente controladas, o que acarreta elevado tempo de cristalização dos produtos [98].

O presente trabalho trata das sínteses de filossilicatos organofuncionalizados, com estruturas semelhantes ao talco natural, utilizando a rota sol-gel de síntese descrita acima. Foram preparados diversos materiais contendo funcionalidades específicas dentro do espaço interlamelar. Estes materiais foram obtidos visando à aplicação na remoção de corantes presentes em solução.

1.6. Sílica mesoporosa

Os materiais mesoporosos, os quais apresentam com diâmetros médios de poros entre 2 e 50 nm, segundo a classificação da IUPAC [99], têm despertado grande interesse desde a sua descoberta em 1992 por um grupo de pesquisa da Mobil Oil Corporation que apresentou à comunidade científica uma nova família de peneiras moleculares denominadas M41S [100,101]. O MCM (Mobil Composition of Matter) 41 foi o primeiro material a apresentar um arranjo regular de poros, acima de 2 nm, bem como uma distribuição de tamanho de poro bem estreita [100,101]. Estes materiais (alumino) silicatos mesoporosos, com tamanhos de poros na faixa de 2 a 10 nm, ultrapassaram a barreira de tamanho de poros das zeólitas microporosas. As áreas superficiais extremamente altas ($> 1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) e o refinamento do tamanho de poros tornaram esses materiais alvo de grande interesse. A descoberta dos materiais da família M41S trouxe uma nova abordagem para os procedimentos de síntese de materiais; ao invés do uso de moléculas simples como moldes, empregou-se a auto-interação de agregados moleculares ou interações supramoleculares como agentes direcionadores de estrutura.

O mecanismo de formação desses materiais, chamado de “Modelagem por Cristal Líquido” (LTC), consiste basicamente num processo de auto-agregação de moléculas complexas que funcionam como direcionadores de estrutura [101]. Nesse processo, uma fonte de sílica, um surfactante e um solvente (usualmente água) são misturados em quantidades apropriadas. A partir de uma determinada concentração micelar crítica (CMC) o surfactante forma uma fase micelar que pode ser hexagonal (MCM-41), cúbica (MCM-48) ou lamelar (MCM-50). Outras condições da solução também podem influenciar esse comportamento, como pH, temperatura etc [101].

Com os avanços na pesquisa em torno do processo de síntese, novas abordagens foram sendo investigadas. Direcionadores poliméricos passaram a ser utilizados, como poli(óxidos de etileno), alquilenos não iônicos e copolímeros bloco de poli(óxidos de alquilenos), dando origem a uma nova classe de sílicas mesoporosas altamente ordenadas com poros na faixa de 5 a 30 nm, entre as quais se pode citar a SBA-11 (cúbica), SBA-12 (hexagonal 3D), SBA-15 (hexagonal 2D) e SBA-16 (cúbica

em forma de gaiola) [102], com tamanhos de poros superiores aos da família MCM.

O interesse primário no desenvolvimento da MCM-41 era a aplicação na indústria de petróleo, em especial no processamento de resíduos pesados [103]. A incorporação de diversos metais na estrutura das paredes da sílica foi testada numa tentativa de aumentar o potencial catalítico. Parte considerável do esforço de pesquisa tem sido no sentido de se obter uma distribuição homogênea de átomos metálicos na estrutura da sílica, de modo a se obter o maior número possível de sítios ativos.

As sílicas mesoporosas têm atraído a atenção nos últimos anos, por tratar-se de materiais com tamanhos de poros uniformes na faixa de 2 a 50 nm e possuírem alta área superficial [104]. Este tipo de material é largamente empregado em muitas áreas da ciência e tecnologia como adsorventes, suporte catalítico, em colunas cromatográficas [105,106], entre outras.

A obtenção da sílica mesoporosa se dá através do processo sol-gel no qual ocorre a co-condensação entre grupos silanóis, que são formados na hidrólise, e a conseqüente polimerização para chegar ao produto final, sendo que a presença do direcionador ao meio funciona na formação de micela. Neste processo a micela é envolta pelo reagente TEOS, $\text{Si}(\text{OEt})_4$, que também permite a agregação do agente sililante, antes que ocorra o direcionamento da co-condensação da estrutura inorgânica, fato que acarreta o direcionamento estrutural, para que sejam formados os poros. A remoção do surfactante pode ser feita por calcinação, extração com etanol ou ácido quente [107-110]. Como o próprio processo diz, a calcinação elimina o material orgânico para deixar a estrutura inorgânica, enquanto na extração, os grupos pendentes são mantidos nas superfícies mesoporosas.

Na funcionalização durante o processo sol-gel, o agente sililante genérico $(\text{RSiOEt})_3$ é incorporado à sílica durante o próprio processo de co-condensação, conforme ilustra a Figura 8. As mais distintas moléculas têm sido usadas como direcionadores para a obtenção destes híbridos nestas rotas com reconhecido sucesso, dos quais se pode destacar catiônicos [111], aniônicos [112], bem como direcionadores neutros, tais como as aminas [109], as diaminas [113] e os poliéteres [114]. Todos estes direcionadores permitem a preparação de compostos mesoestruturados, que pode ser

feita à base de sílica, aluminossilicatos, bem como dos mais diversos óxidos inorgânicos.

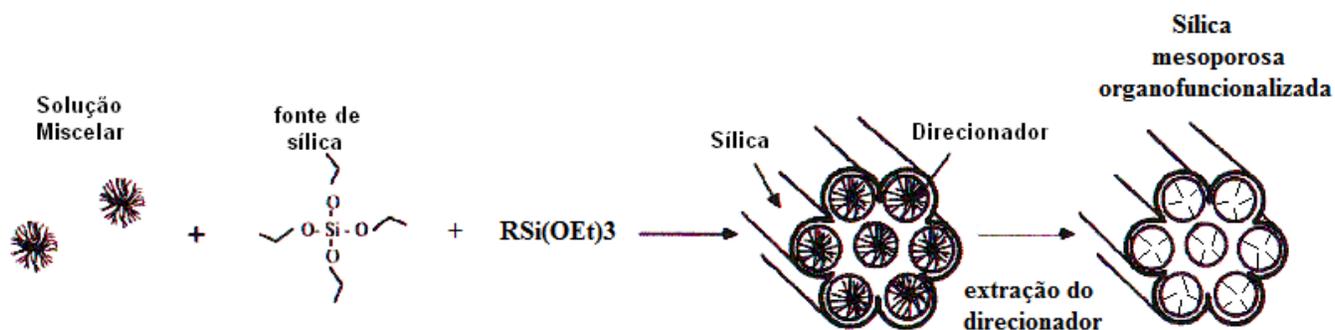


Figura 8 – Esquema de preparação de sílica mesoporosa.

Neste trabalho empregou-se o direcionador catiônico brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTAB), juntamente com TEOS e agentes sililantes comerciais, para a síntese de sílicas mesoporosas do tipo MCM-41(hexagonal). Os materiais obtidos foram empregados como adsorventes de corantes reativos utilizados pela indústria têxtil.

2. OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho foi obter materiais organofuncionalizados a partir do processo sol-gel, que contenham superfícies carregadas positivamente, ou que possam ser protonados, visando à interação com corantes reativos aniônicos presentes em efluentes de indústrias têxteis. Para isso, seguiram-se os estágios:

- a) obter filossilicatos de magnésio e sílicas mesoporosa contendo grupos funcionais distintos, partindo-se de diferentes agentes sililantes;
- b) Explorar a capacidade de adsorção dos materiais sintetizados frente aos corantes reativos aniônicos presentes em soluções aquosas;
- c) Testar o desempenho dos materiais no tratamento de amostras de efluentes têxteis reais.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Reagentes e Solventes

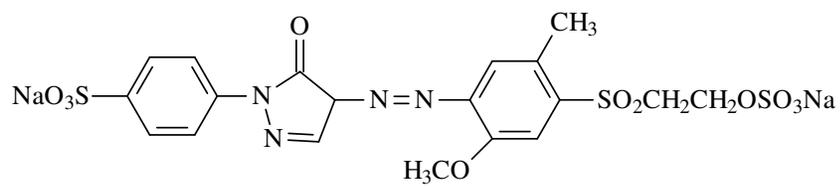
O talco natural (Tlc) foi fornecido pela Magnesita S.A, Brumado, Bahia, Brasil, cujas porcentagens em massa de SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 , CaO e MgO foram 56,0; 1,5; 0,5; 0,05; 0,1 e 29,0 %, respectivamente.

Os reagentes hidróxido de sódio (Synth), hidróxido de amônio (Synth), nitrato de magnésio hexahidratado (Vetec), ácido clorídrico (Synth), etanol (Synth), 3-aminopropiltrióxissilano (APTS) (Aldrich), 3-mercaptopropiltrimetoxissilano (MPTS), 3-etilenodiaminopropiltrimetoxissilano (Aldrich) (EDTS), 3-dietilenotriaminopropiltrimetoxissilano (Aldrich) (DTTS), cloreto de octadecildimetil(3-trimetoxissililpropil)amônio (COTA), brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTAB), tetraetoxissilano (TEOS) foram utilizados sem prévia purificação.

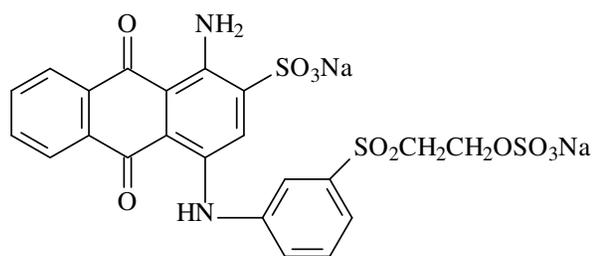
Os corantes utilizados: amarelo reativo GR, vermelho reativo RB e azul reativo RN, foram fornecidos gratuitamente pela Dystar Ltda, Suzano/São Paulo. Os mesmos foram empregados sem purificação prévia, na forma de solução aquosa, preparada em água desionizada. A Figura 9 mostra a estrutura destes corantes.

Para o estudo da influência do pH utilizou-se soluções tampões em pH 4 composição: biftalato de potássio e água desionizada, pH 7 composição: hidróxido de sódio, hidróxido de potássio, ácido fosfórico e água desionizada e pH 9 composição: cloreto de potássio, ácido bórico, hidróxido de sódio e água desionizada, ambas fornecidas pela Synth.

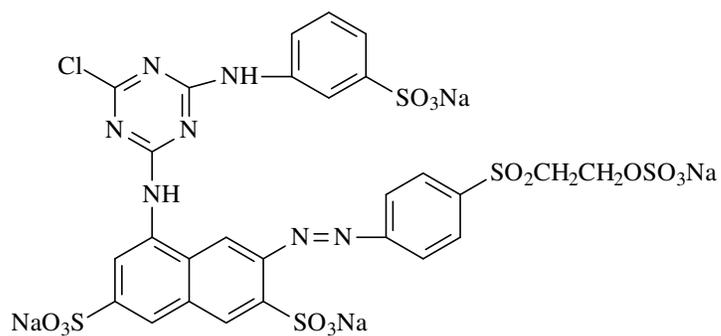
As amostras de efluentes têxteis foram coletadas em uma indústria de tingimento na região de Americana, estado de São Paulo. Foram fornecidas três amostras, coletadas no mesmo dia, porém, em horários diferentes. Estas amostras contendo uma mistura de corantes reativos, dispersivos, peróxido de hidrogênio e soda cáustica foram armazenadas em geladeira.



(A)



(B)



(C)

Figura 9 – Estrutura dos corantes reativos: amarelo reativo GR (A), azul reativo RN (B) e vermelho reativo RB (C).

3.2. Síntese do Filossilicato de magnésio

Os filossilicatos de magnésio foram preparados empregando-se a relação estequiométrica Si/Mg de 4/3, correspondente à mesma relação encontrada no mineral natural talco [95]. Os silanos empregados foram: 3-aminopropiltriétoxissilano (APTS), 3-mercaptopropiltrimetoxissilano (MPTS), 3-etilenodiaminopropiltrimetoxissilano (EDTS), 3-dietilenotriaminopropiltrimetoxissilano (DTTS) e cloreto de octadecildimetil(3-trimetoxissililpropil)amônio (COTA).

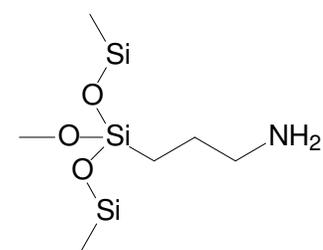
3.2.1. Filossilicato de magnésio modificado com 3-aminopropiltriétoxissilano

Preparou-se duas soluções, a primeira contendo 15,0 cm³ (0,064 mol) de APTS em 150 cm³ de etanol e a segunda contendo 12,3 g (0,048 mol) de Mg(NO₃)₂·6H₂O em 150 cm³ de etanol. A primeira solução foi gotejada sobre a segunda solução que estava em banho de glicerina a 313 K. Em seguida, adicionou-se 192 cm³ (0,096 mol) de hidróxido de sódio 0,50 mol dm⁻³. O sistema foi mantido em agitação por 24 h e envelhecido por 7 dias. Após este período efetuou-se centrifugação e lavagem com porções de etanol e com água desionizada até pH próximo a 7. O sólido denominado Fil-APTS foi seco ao ar por 24 h e a vácuo na temperatura ambiente por vários dias, até completa secagem.

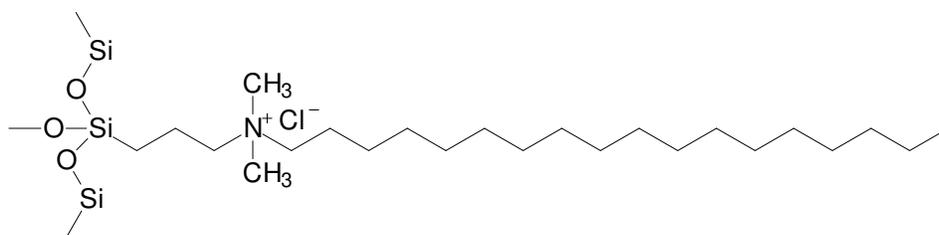
Procedimento semelhante a este foi empregado usando os demais silanos citados anteriormente, obtendo-se os materiais listados na Tabela 4. As estruturas dos grupos ancorados estão ilustradas na Figura 10.

Tabela 4 – Filossilicatos sintetizados através do processo sol-gel.

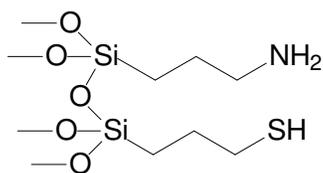
Denominação	Filossilicato
Fil-APTS	Com 3-aminopropiltriétoxissilano
Fil-COTA	Com cloreto de octadecildimetil(3-trimetoxisililpropil)-amônio
Fil-APMP	Bifuncionalizado com 3-aminopropiltrimetoxisilano e 3-mercaptopropiltrimetoxisilano
Fil-EDMP	Bifuncionalizado com 3-etilenodiaminopropiltrimetoxisilano e 3-mercaptopropiltrimetoxisilano
Fil-DTMP	Bifuncionalizado com 3-dietilenotriaminopropiltrimetoxisilano e 3-mercaptopropiltrimetoxisilano



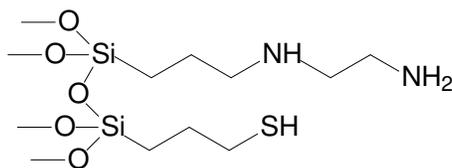
Fil-APTS



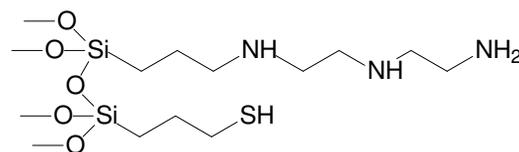
Fil-COTA



Fil-APMP



Fil-EDMP



Fil-DTMP

Figura 10 – Estruturas dos grupos ancorados nos filossilicatos sintetizados.

3.3. Síntese da sílica mesoporosa

As sílicas mesoporosas foram sintetizadas empregando-se a razão molar Si : CTAB : NH₄OH : Etanol : H₂O igual a 1 : 0,36 : 18,3 : 46 : 152 [115]. Os silanos empregados foram: tetraetoxissilano (TEOS), 3-aminopropiltriethoxissilano (APTS), 3-mercaptopropiltrimetoxissilano (MPTS) e cloreto de octadecildimetil(3-trimethoxissililpropil)amônio (COTA).

3.3.1. Sílica mesoporosa modificada com 3-aminopropiltriethoxissilano

Adicionou-se 2,4 g de CTAB em um balão de fundo redondo, acrescentou-se uma solução contendo 50,0 cm³ de água desionizada, 45,0 cm³ de etanol e 13,0 cm³ de hidróxido de amônio. O sistema foi mantido em agitação vigorosa por 30 min. Em seguida, reduziu-se a velocidade de agitação e adicionou-se uma solução contendo 5,0 cm³ de etanol, 3,4 cm³ (16,5 mmol) de TEOS e 0,40 cm³ (1,8 mmol) de APTS. Manteve-se agitação do sistema por 2 h, filtrou-se em seguida em funil de Buchner, lavando-se várias vezes com etanol. O sólido Si-APTS foi seco a vácuo na temperatura ambiente por várias horas até completa secagem. A remoção do CTAB foi realizada através de extração ácida, mantendo-se o sólido em refluxo por 24 h em 150 cm³ de solução de ácido clorídrico 1,0 mol dm⁻³ em etanol [115]. Após essa operação, efetuou-se a filtração e secagem como mencionado anteriormente.

Procedimentos semelhantes a este foram empregados usando os demais silanos citados anteriormente, obtendo-se os materiais listados na Tabela 5. As estruturas dos grupos ancorados estão ilustradas na Figura 11.

Tabela 5 – Sílicas mesoporosas sintetizadas através do processo sol-gel.

Denominação	Sílica Mesoporosa
Si-APTS	Com 3-aminopropiltrimetoxissilano
Si-COTA	Com cloreto de octadecildimetil(3-trimethoxissililpropil)amônio
Si-APMP	Bifuncionalizada com 3-aminopropiltrimetoxissilano e 3-mercaptopropiltrimetoxissilano

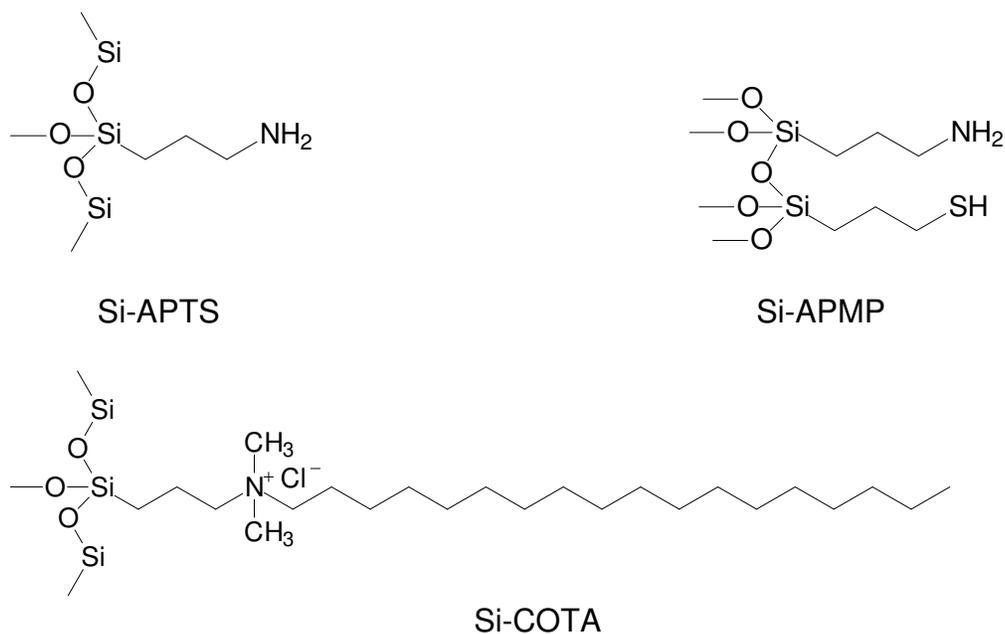


Figura 11 – Estruturas dos grupos ancorados nas sílicas mesoporosas sintetizadas.

3.4. Caracterização

3.4.1. Análise elementar

O grau de funcionalização dos compostos sintetizados foi determinado pelas quantidades de nitrogênio, hidrogênio e carbono, em um aparelho de análise elementar modelo 2400, da Perkin Elmer.

3.4.2. Espectroscopia na região do infravermelho

Os espectros dos compostos foram obtidos na faixa espectral de 4000 – 400 cm⁻¹, empregando-se pastilha de KBr em um espectrômetro Bomem – Hartmann & Braun, série MB, com transformada de Fourier, com resolução de 4 cm⁻¹.

3.4.3. Difractometria de raios X

Os difratogramas foram obtidos em um difratômetro da Shimadzu, modelo XRD7000. A voltagem utilizada foi de 40 kV, corrente de 30 mA, utilizando a fonte de radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\alpha = 0,154 \text{ nm}$) e varredura de 1,4 a 70 °.

3.4.4. Ressonância magnética nuclear dos núcleos de carbono e silício no estado sólido

Os espectros de RMN de ^{13}C e ^{29}Si no estado sólido foram obtidos no espectrômetro Bruker AC 300/P, rotor 7 mm, rotação 4 kHz, utilizando as técnicas CP/MAS, polarização cruzada, ângulo mágico, com tempo de contato de 1 ms para o silício e 3 ms para o carbono, com tempo de repetição de 1 s para silício e 3 s para carbono. As frequências utilizadas foram 75,47 e 59,61 MHz para carbono e silício, respectivamente.

3.4.5. Termogravimetria

As curvas termogravimétricas foram obtidas empregando um aparelho, modelo 9900 da Dupont, da temperatura ambiente até 1223 K a uma razão de aquecimento de $0,17 \text{ K s}^{-1}$, sob atmosfera de nitrogênio.

3.4.6. Caracterizações físicas

As determinações de área superficial, volume e tamanho dos poros da sílica mesoporosa foram calculados através da isoterma de adsorção de nitrogênio a 77 K, obtidas usando o analisador Micrometrics ASAP 2010.

3.4.7. Microscopia Eletrônica de Varredura

As micrografias dos materiais foram obtidas através do microscópio eletrônico de varredura JSM 6360LV, sob vácuo, com aceleração de feixe de 20 kV. As imagens foram obtidas por detecção de Elétrons secundários. As amostras foram suportadas em porta-amostras de cobre contendo fita de carbono. Após o preparo, as amostras sofreram metalização com ouro para então, serem analisadas.

3.5. Adsorção de corantes

Os materiais sintetizados foram empregados no estudo de adsorção de corantes industriais. O talco natural e a sílica mesoporosa sem funcionalização, previamente sintetizada, também foram estudados para comparação.

3.5.1. Medidas de pH

As medidas de pH foram realizadas em um pHmetro Analyser pH/Íon modelo 450M, utilizando um eletrodo combinado de vidro. A calibração do instrumento foi realizada empregando-se soluções tampão pH 4 e 7.

3.5.2. Medidas de absorvância

As leituras de absorvância foram realizadas em um espectrofotômetro Shimadzu MultiSpec-1501 modelo TCC-240A, nos comprimentos de onda de máxima absorção dos corantes, sendo 417, 516 e 590 nm para os corantes amarelo, vermelho e azul, respectivamente. Estes valores foram definidos através da leitura de soluções 40,0 mg dm⁻³ dos respectivos corantes. A precisão deste método analítico foi determinada medindo dez vezes a concentração de uma solução de corante de 24,0 mg dm⁻³, cujo desvio padrão (sd) foi 0,023.

3.5.3. Testes prévios

Foram realizados alguns testes prévios para verificar o comportamento dos sólidos frente aos corantes. Para isso, uma massa de aproximadamente 20 mg de cada material foi colocada em contato com uma solução concentrada de cada corante. Este sistema foi mantido em agitação orbital a 250 rpm, na temperatura de 298 ± 2 K, por 24 h. Após este período, efetuou-se filtração, diluições quando necessário, e fez-se a leitura de absorvância. A partir destes valores determinou-se a ordem de adsorção para cada matriz, para cada corante. A partir desta ordem, selecionaram-se os materiais para um estudo mais aprofundado.

3.5.4. Potencial zeta

A carga superficial das partículas foi analisada por um Malvern Zetasizer. Para isso, aproximadamente 10 mg de sólido foram suspensos em $10,0 \text{ cm}^3$ de água desionizada, o pH foi ajustado adicionando-se soluções de HCl e NaOH $0,10 \text{ mol dm}^{-3}$. Esta suspensão foi injetada na cela de microeletroforese usando uma micropipeta, para a determinação do potencial zeta em diferentes valores de pH. Antes de cada medida, a cela foi lavada várias vezes com água desionizada.

3.5.5. Influência do pH

Preparou-se uma solução estoque $20,0 \text{ g dm}^{-3}$ de cada corante e a partir da diluição da mesma, com soluções tampão pH 4, 7, 9 e água desionizada, obteve-se soluções $4,0 \text{ g dm}^{-3}$ e as curvas analíticas na faixa de 4 a 32 mg dm^{-3} . Uma massa de aproximadamente 20 mg das matrizes Tlc, Fil-APMP, Fil-COTA, Si, Si-APMP e Si-COTA foram colocadas em contato com $6,0 \text{ cm}^3$ de solução $4,0 \text{ g dm}^{-3}$ nos diferentes pH citados anteriormente. Este sistema foi mantido em agitação orbital a 250 rpm, na temperatura de 298 ± 2 K por 24 h. Após este período, efetuou-se filtração, diluições quando necessário, e fez-se a leitura de absorvância e posterior determinação

quantitativa do corante no material. Os resultados mostraram os valores ótimos de pH de adsorção para cada matriz.

3.5.6. Influência do tempo

Uma massa de aproximadamente 20 mg das matrizes Fil-APMP, Fil-COTA, Si-APMP e Si-COTA foi colocada em contato com 6,0 cm³ de solução 4,0 g dm⁻³ de cada corante, no pH ótimo. Este sistema foi mantido em agitação orbital a 250 rpm, na temperatura de 298 ± 2 K por 5, 10, 30, 45, 60, 90, 120, 240, 720 e 1440 min, para o corante amarelo, e 15, 30, 60, 90, 120, 180, 360, 720, 1440 e 2880 min, para os corantes azul e vermelho. Após este período, efetuou-se filtração, diluições quando necessário, e fez-se a leitura de absorbância. Os resultados mostraram o tempo necessário para atingir a máxima adsorção do material.

3.5.7. Isotermas de adsorção

Uma massa de aproximadamente 20 mg das matrizes Fil-APMP, Fil-COTA, Si-APMP e Si-COTA foram colocadas em contato com 6,0 cm³ de solução de diferentes concentrações na faixa de 100-20000 mg dm⁻³ de cada corante. Este sistema foi mantido em agitação orbital à 250 rpm, na temperatura de 298 ± 2 K por 720 min para Fil-APMP, Si-APMP e Si-COTA e 1800 min para o Fil-COTA, para o corante amarelo e 1440 min para os demais corantes. Após este período, efetuou-se filtração, diluições quando necessário, e fez-se a leitura de absorbância. Aplicou-se o modelo de isoterma de Langmuir para ajustar os dados experimentais. A concentração retida na fase adsorvente q_e (mg g⁻¹) foi calculada usando a equação 3:

$$q_e = \frac{(C_i - C_e)V}{m} \quad (3)$$

em que q_e é a quantidade de corante adsorvida por grama de matriz (mg g^{-1}), C_i e C_e são a concentração de corante na solução inicial e em equilíbrio (mg dm^{-3}), respectivamente, V corresponde ao volume de solução de corante adicionada (dm^{-3}) e m é a quantidade de matriz utilizada (g). Após o processo de adsorção os sólidos contendo o corante foram analisados por difratometria de raios X.

3.6. Aplicação em efluentes reais

3.6.1 Influência do pH

Inicialmente uma amostra de aproximadamente 20 mg dos filossilicatos sintetizados Fil-APTS, Fil-COTA, Fil-APMP, Fil-EDMP e Fil-DTMP foram colocadas em contato com $6,0 \text{ cm}^3$ de cada efluente. Este sistema foi mantido em agitação orbital a 250 rpm, na temperatura de $298 \pm 2 \text{ K}$ por 24 h. Após este período, efetuou-se filtração e fez-se a leitura de absorbância. O mesmo procedimento foi realizado, porém, ajustando-se o pH de cada efluente para 7, adicionando-se solução de ácido clorídrico $0,10 \text{ mol dm}^{-3}$.

3.6.2. Influência do tempo

Amostras de aproximadamente 20 mg de Fil-COTA foram colocadas em contato com $6,0 \text{ cm}^3$ do efluente 1. Este sistema foi mantido em agitação orbital a 250 rpm, na temperatura de $298 \pm 2 \text{ K}$, por 30, 60, 120, 180, 240, 300, 360, 480, 720 e 1440 min. Após este período, efetuou-se filtração e fez-se a leitura de absorbância. Os resultados mostraram o tempo necessário para atingir a saturação da superfície.

3.6.3. Influência da massa

Massas de aproximadamente 5, 10, 15 e 20 mg de Fil-COTA foram colocadas em contato com $6,0 \text{ cm}^3$ do efluente 1, sem o ajuste de pH. Este sistema foi mantido em

agitação orbital a 250 rpm, na temperatura de 298 ± 2 K por 6 h. Após este período, efetuou-se filtração e fez-se a leitura de absorbância.

3.6.4. Tratamento das amostras reais nas condições otimizadas

Após a otimização das condições experimentais como pH, tempo de contato e quantidade de massa, empregou-se o Fil-COTA no tratamento das três amostras de efluentes reais. Para isso, uma massa de aproximadamente 500 mg de Fil-COTA foi colocada em contato com $200,0 \text{ cm}^3$ de cada efluente. Este sistema foi mantido em agitação como anteriormente. Após este período, efetuou-se filtração e fez-se a leitura de absorbância na faixa de 400 a 800 nm.

Após o tratamento, fez-se a leitura da absorbância em 417, 516 e 590 nm, correspondentes aos comprimentos de onda dos corantes estudados neste trabalho e calculou-se a eficiência em cada comprimento através da equação (4) [116]:

$$E(\%) = (A_0 - A/A_0) \times 100 \quad (4)$$

sendo A_0 é a absorbância do efluente bruto e A é a absorbância após o tratamento.

Efetuuou-se a análise do pH, antes e após o tratamento, e da turbidez e demanda química de oxigênio (DQO) em um laboratório externo.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão discutidas as técnicas de caracterização empregadas para os filossilicatos de magnésio e sílicas mesoporosas, organofuncionalizados. Também serão apresentados os resultados de adsorção dos três corantes reativos utilizados em indústria têxtil: amarelo reativo GR, azul reativo RN e vermelho reativo RB. Além disso, os resultados obtidos no tratamento de amostras de efluentes têxteis reais.

Na síntese dos filossilicatos de magnésio através da rota sol-gel, os grupos alcóxidos dos trialcoxissilanos, $(RO)_3Si-R$, se hidrolisam em meio básico, formando os grupos silanóis e estes por sua vez, sofrem uma reação de condensação com o hidróxido de magnésio, para formar a fase inorgânica, através da ligação Si-O-Mg [117], conforme ilustra a Figura 12.

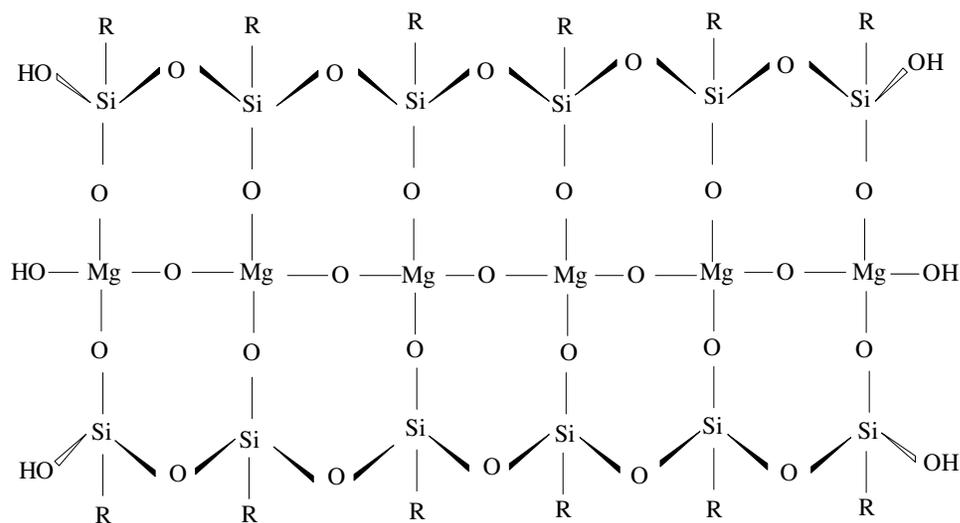


Figura 12 - Proposta de estrutura no plano dos filossilicatos de magnésio modificados organicamente.

O interesse por estes materiais, obtidos por esta rota, está relacionado à possibilidade de associar em um único material propriedades distintas como, por exemplo, a resistência mecânica e as propriedades químicas das moléculas orgânicas ligadas covalentemente na matriz inorgânica [118]. É interessante ressaltar que os filossilicatos bifuncionalizados, sintetizados neste trabalho, tratam-se de materiais inéditos.

A obtenção da sílica mesoporosa se dá também através do processo sol-gel no qual ocorre a co-condensação entre grupos silanóis, que são formados na hidrólise, e a conseqüente polimerização para chegar ao produto final, sendo que a presença do direcionador ao meio funciona na formação de micela. Neste processo a micela é envolta pelo reagente $\text{Si}(\text{OEt})_4$, que também permite a agregação do agente sililante, antes que ocorra o direcionamento da co-condensação da estrutura inorgânica, fato que acarreta o direcionamento estrutural, para que sejam formados os poros.

É interessante ressaltar que se tentou modificar o talco natural, utilizando-se os mesmos agentes sililantes, no entanto, a imobilização não foi bem sucedida. Este fato pode ser explicado através dos resultados de ressonância magnética nuclear de silício para o talco natural, que revelou a presença de um único pico indicando a existência da espécie Q^4 , onde o silício está ligado a quatro grupos siloxanos [106,119]. Este dado sugere que para esta amostra de talco natural não apresenta grupos silanóis livres disponíveis ou susceptíveis na superfície para reagir com o agente sililante de interesse. Os espectros na região do infravermelho corroboraram essa afirmação, pois não indicaram a banda do estiramento Si-OH, em aproximadamente 965 cm^{-1} . Assim sendo, conclui-se que a amostra de talco natural empregada possui baixa reatividade, não sendo possível utilizá-lo para comparações com os demais materiais sintetizados.

4.1. Análise Elementar

A análise elementar é uma importante ferramenta no estudo de imobilização de quaisquer agentes sililantes em um suporte inorgânico, pois permite quantificar dos grupos imobilizados por unidade de massa de suporte.

Com o resultado dos percentuais dos elementos pode ser calculado o grau de imobilização, porém, o percentual de hidrogênio pode ser influenciado pela possível

umidade do material e no caso do carbono, pode acontecer que alguns dos grupos alcóxidos não estejam hidrolisados e assim falsear o resultado. Dessa forma, os resultados mais seguros provêm das análises de nitrogênio e enxofre. Assim sendo, para a determinação do grau de funcionalização, divide-se a massa de nitrogênio ou enxofre presente em 1 g de material, pela massa atômica do elemento correspondente e por fim, divide-se este valor pelo número de átomos de nitrogênio ou enxofre presentes em cada molécula de agente sililante, obtendo-se então o grau de funcionalização, ou densidade de grupos imobilizados (ρ). Assim, a partir dos percentuais de nitrogênio e enxofre foi possível determinar o teor do agente sililante ancorado nas matrizes e estabelecer as densidades de moléculas orgânicas imobilizadas.

Os dados de análise elementar dos compostos sintetizados encontram-se na Tabela 6. É interessante ressaltar que no caso dos compostos bifuncionalizados (Fil-APMP, Fil-EDMP, Fil-DTMP e Si-APMP) o valor de ρ é a soma dos valores calculados a partir de nitrogênio e enxofre.

Tabela 6 – Percentuais de C, H, N, S e Cl obtidos através de análise elementar dos compostos sintetizados e as densidades de grupos imobilizados (ρ) por grama de material.

Composto	C / %	H / %	N / %	S / %	Cl / %	ρ / mmol g⁻¹
Fil-APTS	16,06	4,88	7,19	----	----	5,13
Fil-COTA	47,59	9,29	3,93	----	3,16	2,81
Fil-APMP	19,44	4,94	2,95	10,34	----	5,33
Fil-EDMP	20,98	5,89	4,96	7,34	----	4,06
Fil-DTMP	24,59	5,97	6,74	6,76	----	3,71
Si-APTS	7,19	2,80	2,55	----	----	1,82
Si-COTA	21,94	4,44	1,01	----	3,71	0,72
Si-APMP	9,38	4,51	1,24	2,38	----	1,63

De maneira geral, os filossilicatos apresentam um alto grau de funcionalização quando comparados com as sílicas mesoporosas. Este fato era esperado, uma vez que a

proporção estequiométrica de agente sililante empregada na síntese dos filossilicatos foi superior à usada nas sílicas mesoporosas.

Observa-se que a quantidade de grupos imobilizados decresce com o aumento do tamanho da cadeia carbônica do agente sililante empregado. Para o Fil-APTS, que possui cadeia carbônica propil, o valor foi de 5,13 mmol g⁻¹. O Fil-COTA que apresenta além da cadeia propil, uma cadeia octadecil, apresentou um grau de funcionalização de 2,81 mmol g⁻¹. O mesmo se observa para os filossilicatos bifuncionalizados. Para o Fil-APMP, que possui apenas cadeia propil, o valor 5,33 mmol g⁻¹ é semelhante ao encontrado para o Fil-APTS. Com a inclusão de uma cadeia etil no Fil-EDMP o valor encontrado é de 4,06 mmol g⁻¹ e para o Fil-DTMP que possui duas cadeias etil, o grau de funcionalização cai para 3,71 mmol g⁻¹. Este fato pode ser explicado pelo impedimento estérico promovido por cadeias carbônicas maiores, o que dificulta o processo de condensação do agente sililante para formar a fase inorgânica. Este mesmo comportamento é observado para as sílicas mesoporosas. Estes resultados mostram que o grau de funcionalização é inversamente proporcional ao tamanho da cadeia carbônica do agente sililante empregado.

4.2. Espectroscopia na região do infravermelho

A espectroscopia na região do infravermelho é um método de determinação rápido, econômico e não-destrutivo aplicado universalmente em análises estruturais. Pode ser usado como fonte para elucidação das relações qualitativas e quantitativas entre espécies [120]. Esta técnica foi de grande utilidade para a constatação de que os agentes sililantes foram ancorados nas estruturas dos materiais, pela observação de grupos pertencentes à parte orgânica dos materiais sintetizados [120].

Os espectros na região do infravermelho, para os filossilicatos de magnésio organofuncionalizados sintetizados, estão ilustrados nas Figuras 13 e 14, sendo indicadas as principais bandas.

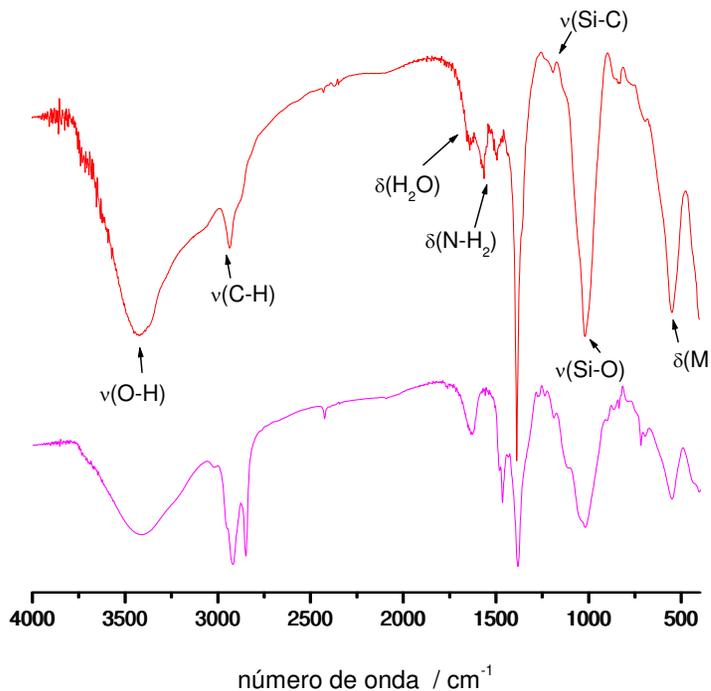


Figura 13 – Espectros na região do infravermelho de Fil-APTS (a) e Fil-COTA (b).

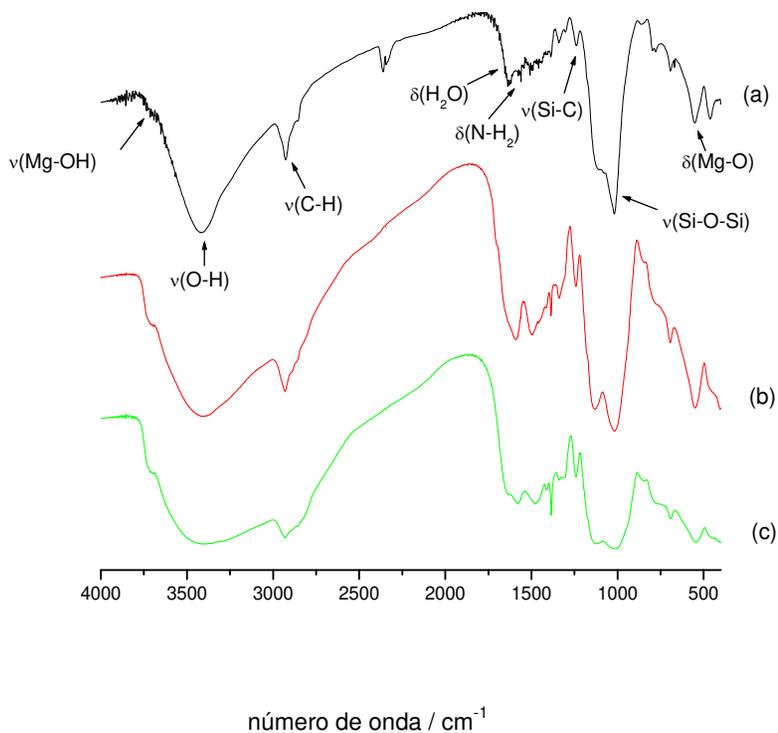


Figura 14 – Espectros na região do infravermelho de Fil-APMP (a), do Fil-EDMP (b) e Fil-DTMP(c).

A banda larga na região de 3400 cm^{-1} é atribuída ao estiramento O-H dos grupos silanóis. Além disso, essa banda é atribuída aos estiramentos dos grupos hidroxilas das moléculas de água que se encontram adsorvidas à superfície através de ligações de hidrogênio [121].

As bandas em aproximadamente 2900 cm^{-1} são devidas aos estiramentos simétricos e assimétricos da ligação C-H, referente à cadeia carbônica dos agentes sililantes empregados. A banda na região de 1630 cm^{-1} refere-se à deformação angular das moléculas de água adsorvidas, sendo mais evidente no espectro (b) da Figura 13. Nos demais casos ela é seguida de outras bandas referentes às deformações nitrogênio-hidrogênio que aparecem em aproximadamente 1570 cm^{-1} , para os materiais que contém grupos amino. A banda em torno de 1200 cm^{-1} refere-se ao estiramento Si-C [80,122]. As bandas intensas observadas em aproximadamente 1120 e 1050 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento das ligações siloxanos $\nu(\text{Si-O-Si})$, formadoras do esqueleto inorgânico dos filossilicatos [80,122]. A banda em 550 cm^{-1} está relacionada à deformação Mg-O da estrutura inorgânica [83].

Para os espectros da Figura 13, nota-se uma banda intensa e estreita na região de 1380 cm^{-1} que é atribuída à presença de grupos nitratos, provenientes do sal utilizado para a síntese dos materiais, que se encontram intercalados entre as camadas das estruturas e não foram completamente removidos durante a lavagem do composto [123-125]. Esta banda não é observada nos espectros da Figura 14.

Os resultados obtidos através da espectroscopia na região do infravermelho indicam o sucesso das imobilizações confirmados pelos altos graus das funcionalizações, calculados por análise elementar, conforme já mostrado na Tabela 6.

Os espectros obtidos para as sílicas mesoporosas estão mostrados na Figura 15. A banda larga na região de 3400 cm^{-1} é atribuída ao estiramento dos grupos silanóis, presentes na superfície, além das moléculas de água que se encontram adsorvidas através de ligações de hidrogênio. A confirmação da água é dada pela observação da banda em 1630 cm^{-1} , atribuída à deformação angular dos grupos hidroxila. Outra banda na região de 1050 cm^{-1} é atribuída ao estiramento das ligações siloxanos ($\nu\text{-Si-O-Si}$), que formam o esqueleto polimérico da sílica [126]. Na região de 965 cm^{-1} observam-se também deformações O-H, em função dos silanóis livres presentes na superfície dos

materiais [106,119]. A banda referente ao estiramento C-H da cadeia carbônica do agente sililante usado aparece em aproximadamente 2900 cm^{-1} , porém ela é de baixa intensidade para o Si-APTS (a) e para o Si-APMP (b), sendo mais evidentes para o Si-COTA (c). Este fato pode ser explicado levando em consideração o tamanho da cadeia carbônica imobilizada, sendo maior neste último composto. Além disso, o grau de funcionalização destes materiais foi menor, em relação aos filossilicatos. O aparecimento destas bandas, mesmo que de baixa intensidade, já é um indicativo do sucesso da imobilização, que pode ser confirmada através de outras técnicas de caracterização.

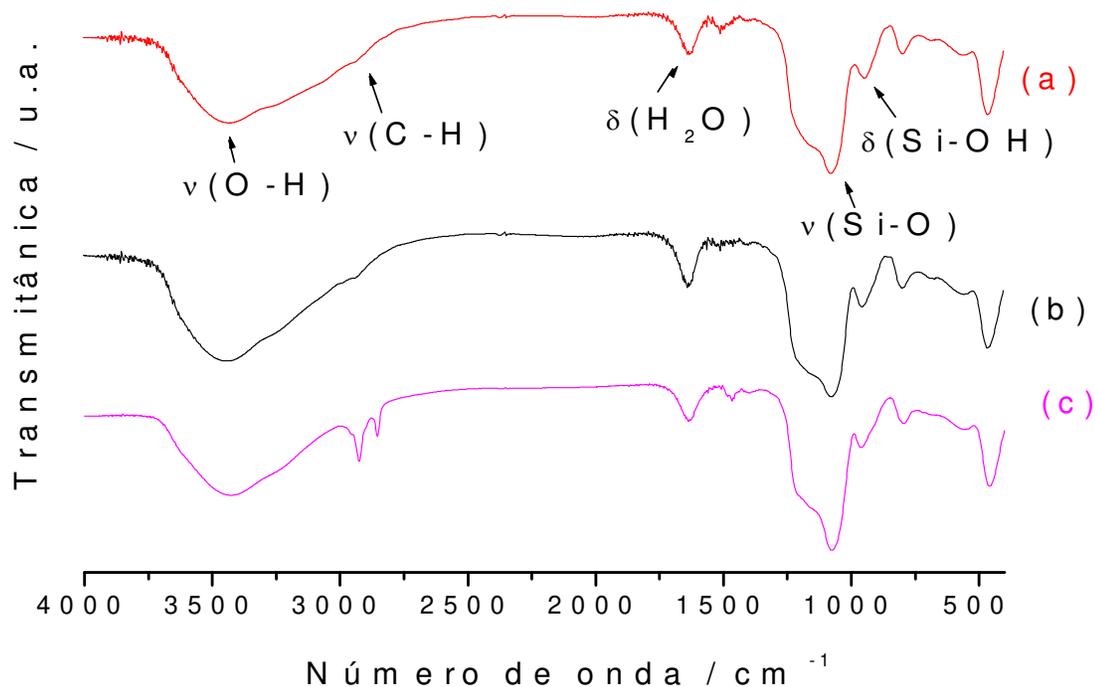


Figura 15 – Espectros na região do infravermelho de Si-APTS (a), do Si-APMP (b) e Si-COTA(c).

4.3. Difractometria de raios X

A difratometria de raios X (DRX) é uma técnica utilizada na identificação e caracterização de fases cristalinas a partir de padrões difratométricos. Os raios X são um

tipo de radiação eletromagnética de alta energia e de comprimentos de onda entre 10 e 10000 pm, da mesma ordem de grandeza das distâncias interatômicas da rede cristalina dos sólidos. Sendo assim, através de fenômenos de difração desta radiação nos planos dos átomos das redes cristalinas dos sólidos são gerados difratogramas com picos característicos de cada plano componente da estrutura, possibilitando a identificação e elucidação da estrutura do sólido analisado [120].

Esta técnica foi utilizada, então, para verificar se os filossilicatos sintetizados adquiriram, realmente, estruturas 2:1 trioctaédricas similares à do talco natural, como proposto inicialmente, mesmo possuindo grupos orgânicos incorporados às suas redes inorgânicas. Os planos basais que compõem as redes cristalinas dos materiais híbridos foram identificados de acordo com os valores de 2θ de cada pico mostrado nos difratogramas dos sólidos, conforme ilustram as Figuras 16 e 17. Além dos planos característicos, também é possível obter os valores dos espaçamentos entre duas lamelas consecutivas, constituindo o espaçamento basal (d) através das posições dos picos referentes ao plano (001) de cada difratograma, utilizando-se a lei de Bragg [127] demonstrada na equação 5.

$$n\lambda = 2d\sin \theta \quad \text{equação (5)}$$

em que n é um número inteiro que determina a ordem de difração, λ é o comprimento de onda da radiação incidente, tendo sido utilizado 0,154 nm e θ é o ângulo incidente referente à reflexão de cada plano (ângulo de Bragg). A determinação do espaçamento basal é bastante útil neste trabalho, pois, como esperado, os grupos orgânicos pendentos, além de se distribuírem nas superfícies dos sólidos, também se posicionam nas regiões interlamelares, provocando certa desordem e variação nos valores esperados deste espaçamento.

Os difratogramas obtidos para os filossilicatos estão mostrados nas Figuras 16 e 17, indexados de acordo com os planos basais referentes à estrutura do talco. Observa-se o aparecimento de quatro picos bem definidos, esperados para filossilicatos organofuncionalizados com a estrutura 2:1 trioctaédrica [128]. O primeiro pico na região entre 0 e 10° representa o plano cristalográfico (001), que é paralelo à estrutura da

lamela do filossilicato, sendo que a distância entre os planos deste grupo é o próprio espaçamento basal.

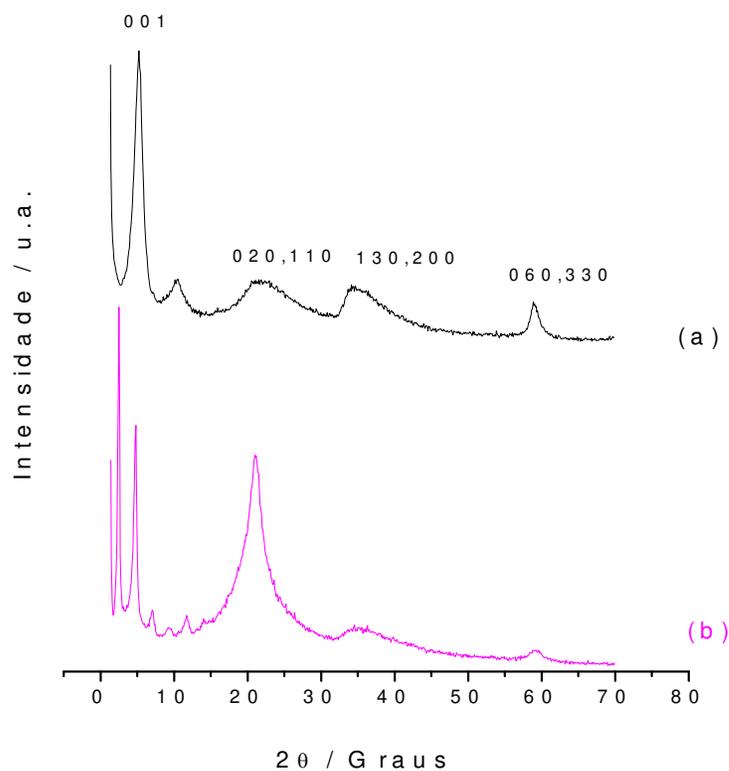


Figura 16 – Difractogramas de raios X de Fil-APTS (a) e Fil-COTA (b).

Outro pico de fundamental importância para a análise das estruturas dos filossilicatos está associado ao plano (060), que aparece nos difratogramas nos valores de 2θ igual a 60° . A presença deste plano indica que os filossilicatos sintetizados possuem estruturas trioctaédricas similares à do talco. Sabe-se que o talco é um filossilicato de magnésio trioctaédrico do tipo 2:1, sendo constituído por uma camada de magnésio octaédrico, envolto por duas outras de sílica tetraédricas, conforme ilustra a Figura 18 [71], em que todos os sítios octaédricos estão ocupados pelos átomos de magnésio.

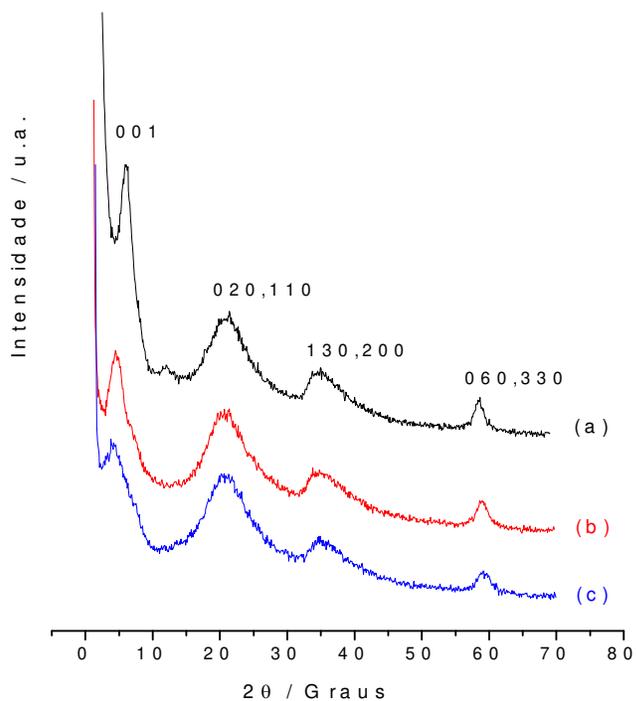


Figura 17 – Difrátogramas de raios X de Fil-APMP (a), do Fil-EDMP (b) e Fil-DTMP(c).

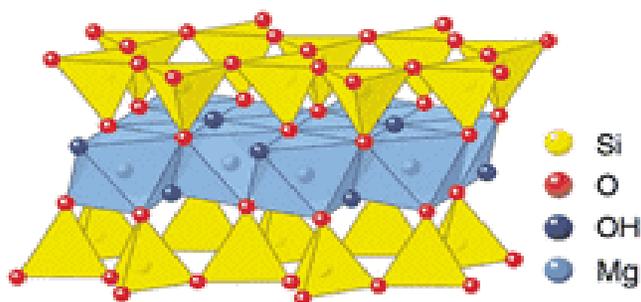


Figura 18 – Estrutura do talco trioctaédrico do tipo 2:1, sendo constituído por uma camada de magnésio octaédrico envolta por duas outras de sílica tetraédricas.

A reflexão (020) em 2θ aproximadamente 20° também é observada e tem relevância para este tipo de material por conferir características de compostos organominerais [129]. Diferentemente de compostos com estruturas altamente cristalinas, os picos dos difratogramas dos filossilicatos organofuncionalizados apresentam-se largos, pois ocorre significativa desordem estrutural provocada pela inserção das moléculas orgânicas entre as lamelas ou mesmo na superfície [129].

É interessante ressaltar que para o Fil-COTA, mostrado na Figura 16 (b), aparecem outros picos, além dos descritos anteriormente. Além disso, o pico referente à reflexão (020) em 2θ aproximadamente 20° é mais intenso e estreito em relação aos demais compostos. Este comportamento sugere que para este material, que possui uma longa cadeia carbônica, há a presença de uma fase sólida organizada de cadeias orgânicas [130]. Sendo assim, este material possui um ordenamento maior em relação aos demais.

Em função do valor do ângulo basal, plano (001), foi possível calcular os espaçamentos basais (d), conforme ilustra a Tabela 7. Esse valor é definido como a distância entre os extremos superiores de duas lamelas consecutivas, como mostrado na Figura 19.

Tabela 7 – Valores de 2θ e do espaçamento basal d_{001} encontrados para os filossilicatos sintetizados.

Composto	2θ / grau	d_{001} / pm
Fil-APTS	5,3	1666
Fil-COTA	2,5	3531
Fil-APMP	5,6	1577
Fil-EDMP	4,8	1839
Fil-DTMP	4,0	2207

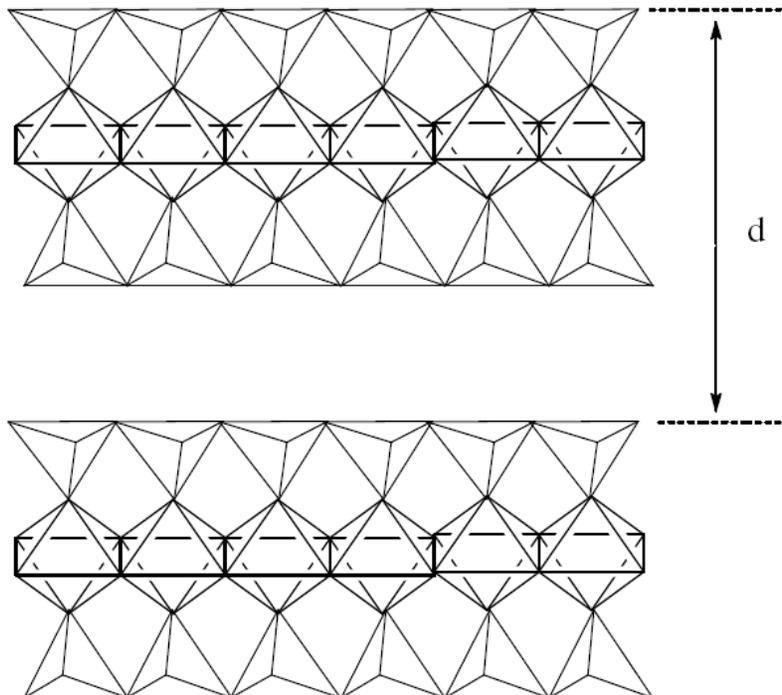


Figura 19 - Representação esquemática das lamelas dos filossilicatos com a indicação dos limites que determinam os valores do espaçamento basal (d).

O espaçamento basal de um composto natural como o talco, de estrutura similar às sintetizadas neste trabalho, corresponde a aproximadamente 1000 pm [131]. Todas as estruturas obtidas apresentaram valores de (d) maiores que a do talco natural. Este resultado é esperado devido à incorporação dos grupos orgânicos volumosos nas estruturas, inclusive nas regiões interlamelares, provocando o aumento dos espaços interlamelares e, por conseguinte, dos espaçamentos basais [132].

Observa-se que o espaçamento basal aumenta com o aumento do tamanho da cadeia carbônica do agente siliante empregado. Para o Fil-APTS, que possui cadeia carbônica propil, o valor foi de 1666 pm. Para o Fil-COTA que apresenta além da cadeia propil, uma cadeia octadecil, o valor foi de 3531 pm. O mesmo se observa para os filossilicatos bifuncionalizados. Para o Fil-APMP, que possui apenas cadeia propil, o valor foi de 1577. Com a inclusão de uma cadeia etil no Fil-EDMP o valor encontrado

foi de 1839 pm e para o Fil-DTMP que possui duas cadeias etil, foi de 2207. Este fato é esperado, uma vez que o aumento do tamanho da cadeia implica em um maior volume ocupado pela mesma. Todos estes resultados sugerem que as cadeias orgânicas estão ocupando os espaços interlamelares dos sólidos e que devido à magnitude do aumento dos valores de (d), há indicação de que os grupos pendentes encontram-se em conformações inclinadas em relação às lamelas dos materiais [79].

Nos difratogramas da Figura 20, obtidos para as sílicas mesoporosas, observa-se um pico na região de 2θ entre 2 e 3°, referente ao plano (100), correspondente ao grupo espacial $p6mm$ 2D-hexagonal da sílica mesoporosa MCM-41 [133]. O aparecimento deste pico para os três materiais sintetizados é um indicativo da formação de uma mesoestrutura.

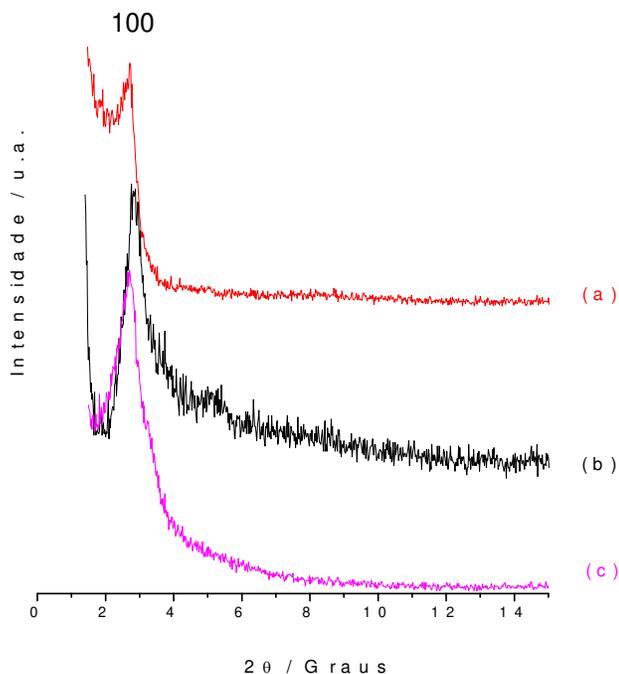


Figura 20 – Difratogramas de raios X de Si-APTS (a), do Si-APMP (b) e Si-COTA(c).

4.4. Ressonância magnética nuclear dos núcleos de silício e carbono em estado sólido

A técnica de ressonância magnética nuclear de ^{29}Si , aplicada a sólidos é uma importante ferramenta para a caracterização de híbridos inorgânico-orgânicos. Através dela é possível distinguir os átomos de silício que compõem a estrutura inorgânica envolvidos em pontes, como no caso do grupo siloxano $(\text{SiO})_4\text{Si}$, cujo sinal de ressonância é indicado como Q^4 em -110 ppm. O aparecimento de grupos silanóis livres do tipo $(\text{SiO})_3\text{SiOH}$, correspondem às espécies Q^3 , com valores em -100 ppm. Os silanóis geminais encontrados nos grupos $(\text{SiO})_2\text{Si}(\text{OH})_2$, denominados de Q^2 , aparecem em -90 ppm. A Figura 21 ilustra as espécies Q^4 , Q^3 e Q^2 .

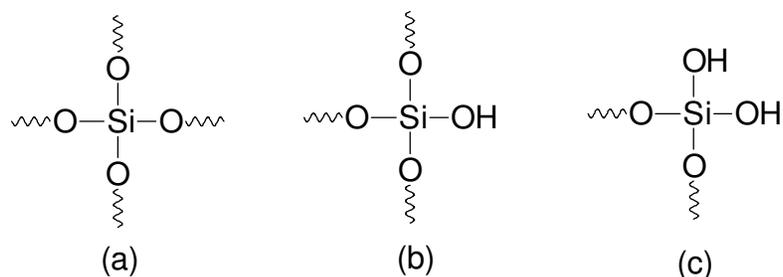


Figura 21 – Estruturas das espécies Q^4 (a), Q^3 (b) e Q^2 (c).

A imobilização de um agente sililante na estrutura inorgânica pode ser confirmada pelo aparecimento de novos picos no espectro, referentes às formas $\text{R-Si}-(\text{OSi}\equiv)_3$ definido como T^3 , $\text{R-Si}-(\text{OSi}\equiv)_2-(\text{R}')$ sendo R' um grupo $-\text{OH}$ ou metóxi $-\text{OCH}_3$, proveniente do agente sililante de síntese, que não sofreu reação de hidrólise, denominada T^2 e $\text{R-Si}-(\text{OSi}\equiv)-(\text{R}')_2$, denominada T^1 [94]. As possíveis representações das espécies, mencionadas como T^1 , T^2 e T^3 estão mostradas na Figura 22.

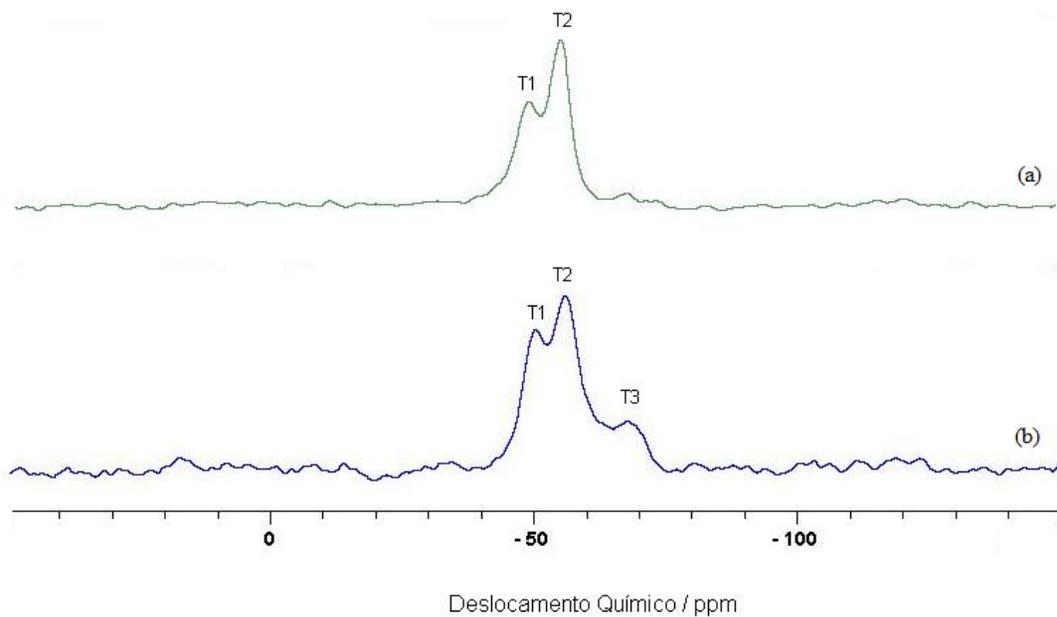


Figura 23 – Espectros de RMN de ^{29}Si para o Fil-APTS (a) e Fil-COTA (b)

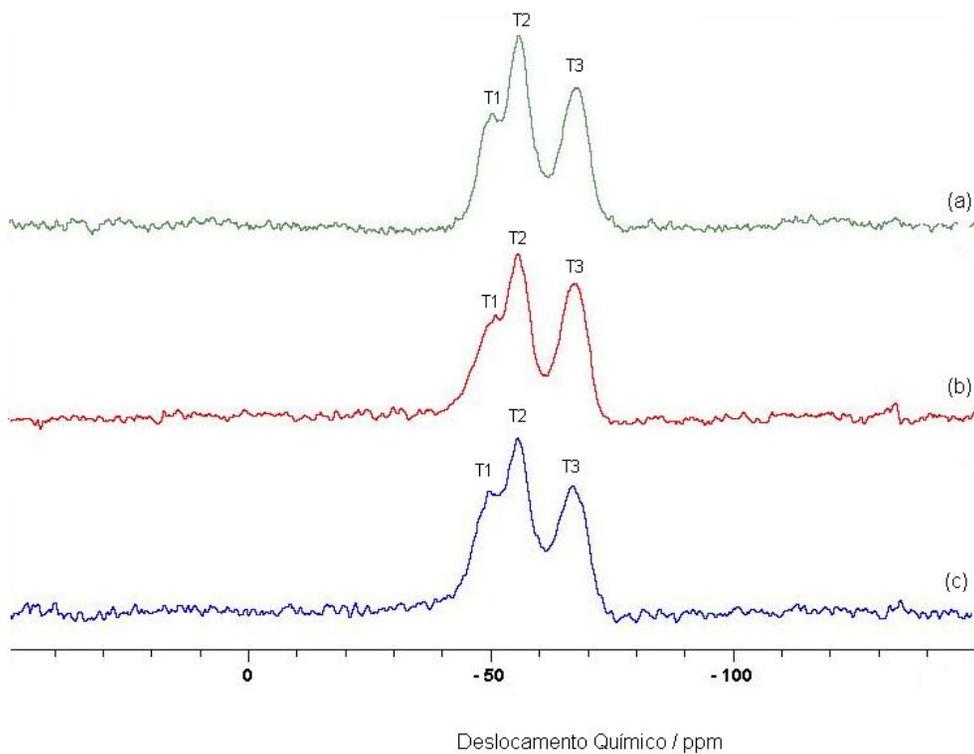


Figura 24 – Espectros de RMN de ^{29}Si para o Fil-APMP (a), Fil-EDMP (b) e Fil-DTMP (c).

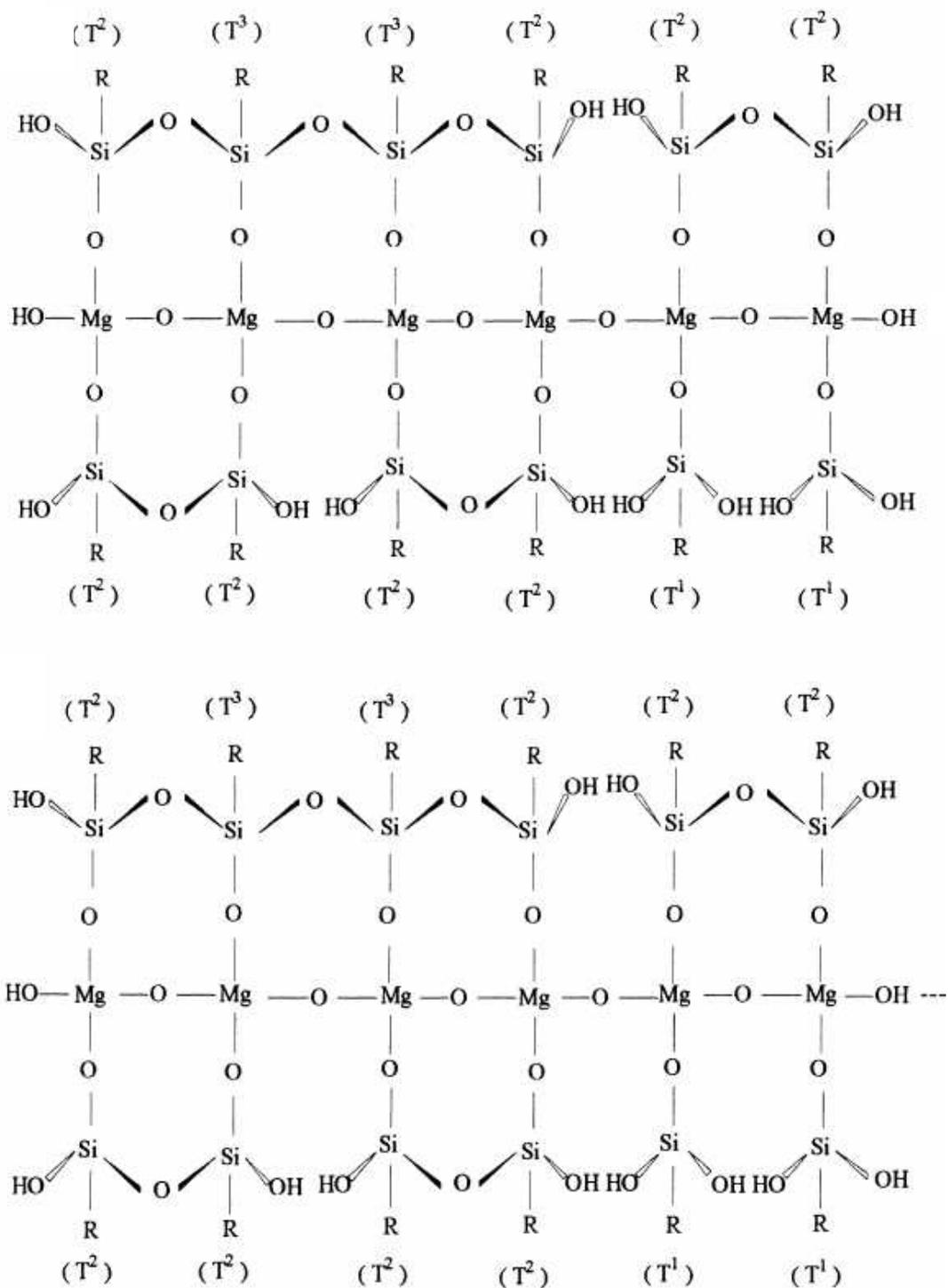


Figura 25 – Possíveis espécies T¹, T² e T³ presentes na estrutura dos filossilicatos de magnésio.

Nos espectros de ^{29}Si para as sílicas mesoporosa, mostrados na Figura 26 observam-se os picos característicos da estrutura do polímero inorgânico sílica Q^2 , Q^3 e Q^4 em aproximadamente -92, -100 e -110 ppm, respectivamente, além dos picos em -58 e -66 ppm, das espécies T^2 e T^3 , respectivamente, referentes à imobilização da cadeia orgânica. É interessante ressaltar que para a síntese das sílicas mesoporosas utilizou-se uma outra fonte de sílica, além dos agentes sililantes, o TEOS. Este reagente foi o responsável pelo aparecimento das espécies Q, referentes à rede polimérica inorgânica de sílica.

A técnica de ressonância magnética nuclear do núcleo de silício no estado sólido foi fundamental para comprovar a presença dos agentes sililantes ligados covalentemente à superfície inorgânica dos materiais sintetizados, indicando o sucesso das imobilizações.

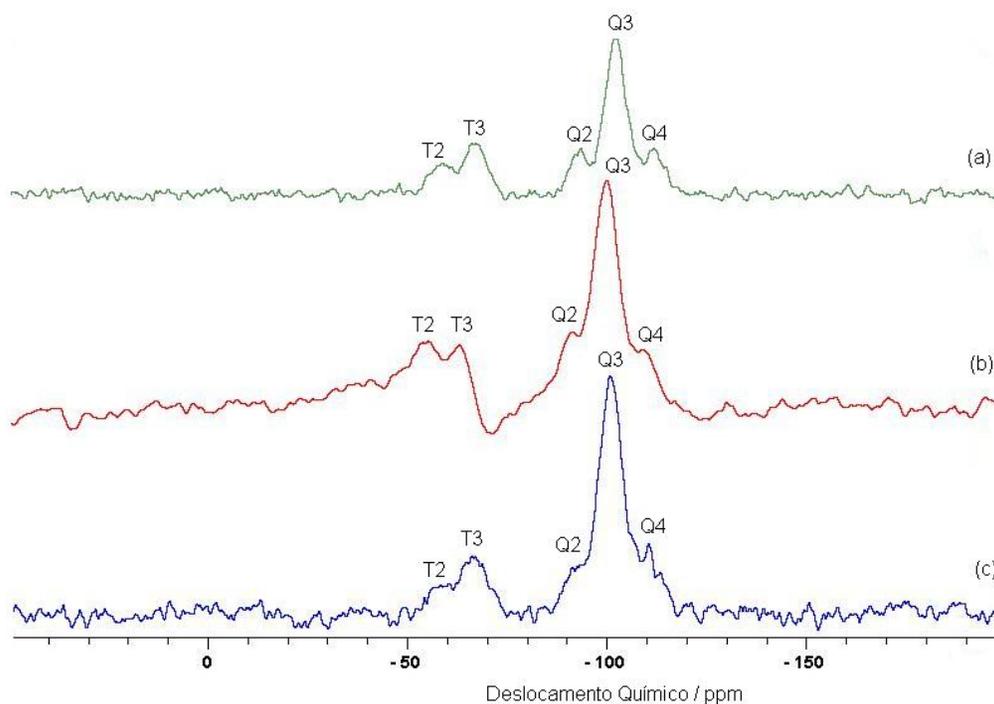


Figura 26 – Espectros de RMN de ^{29}Si para o Si-APTS (a), Si-APMP (b) e Si-COTA(c)

A ressonância magnética nuclear para o carbono no estado sólido permite analisar o ambiente químico das cadeias pendentes ligadas à estrutura inorgânica. A análise desta vizinhança possibilita conhecer aspectos estruturais dos materiais sintetizados, que não podem ser esclarecidos por outras técnicas de caracterização.

Os espectros de ^{13}C dos filossilicatos obtidos estão ilustrados nas Figuras 27 e 28. Os picos foram atribuídos de acordo com a numeração mencionada nas estruturas correspondentes de cada composto, inseridas nos espectros. As atribuições foram baseadas em resultados prévios com esses agentes sililantes imobilizados em sílica gel, quando do uso do processo sol-gel [72]. No caso do Fil-COTA a atribuição dos picos foi feita baseada em um trabalho realizado para a obtenção do mesmo composto, porém através de tratamento hidrotérmico [130]. Alguns carbonos estão sem atribuição porque os picos não aparecem no espectro.

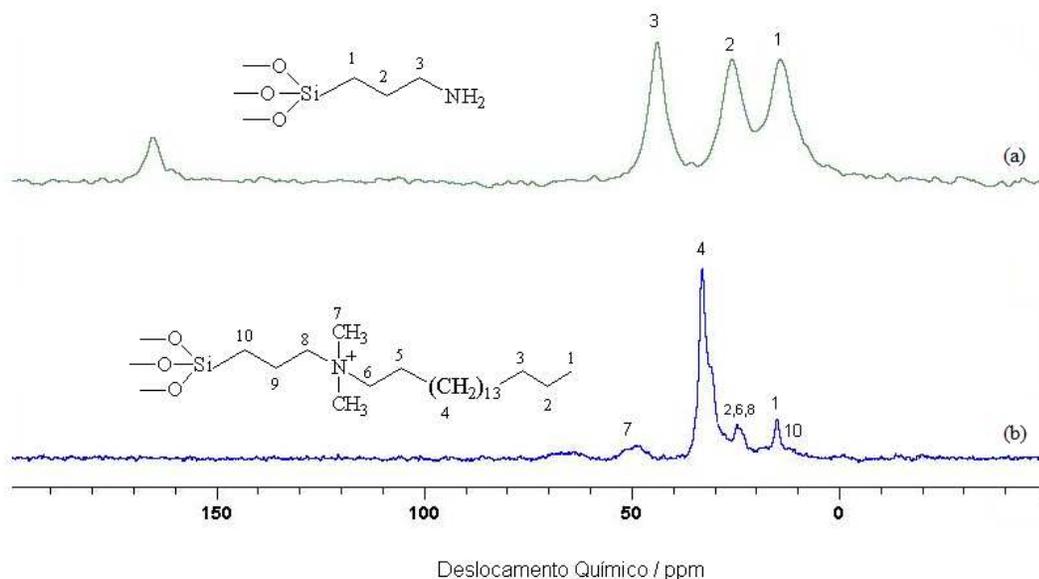


Figura 27 – Espectros de RMN de ^{13}C para o Fil-APTS (a) e Fil-COTA (b).

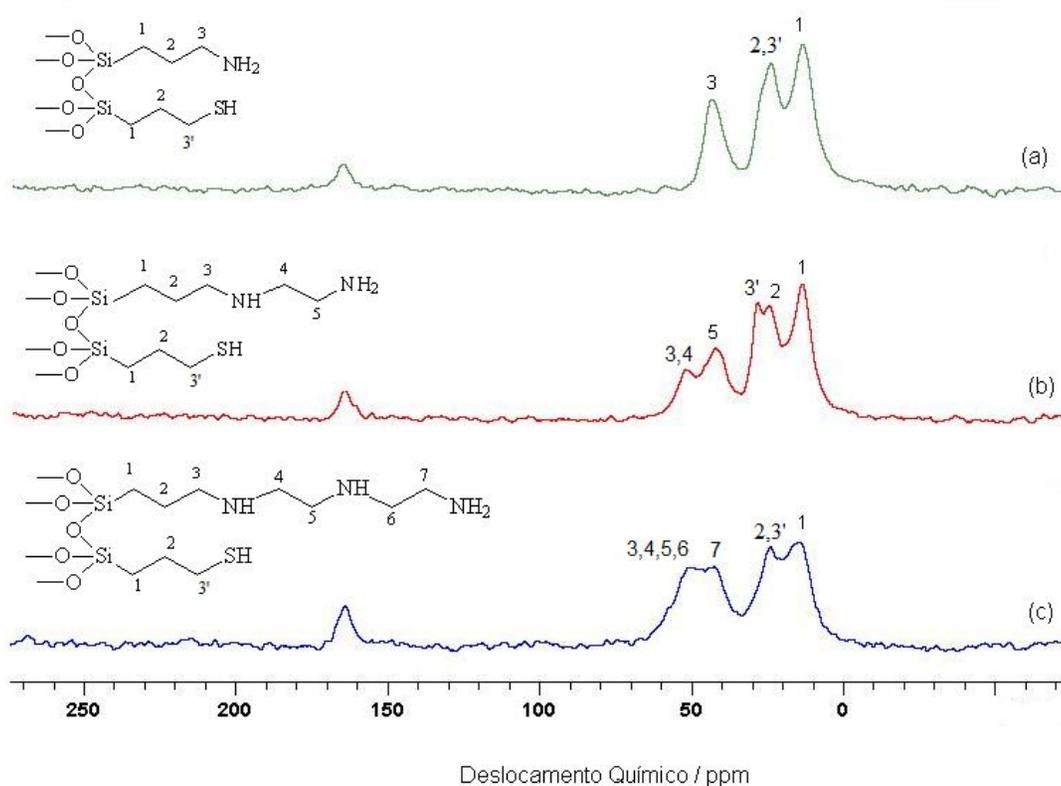


Figura 28 – Espectros de RMN de ^{13}C para o Fil-APMP (a), Fil-EDMP (b) e Fil-DTMP (c)

O espectro do Fil-APTS mostrou três sinais distintos em 14,4; 26,2 e 44,2 ppm atribuídos aos carbonos 1, 2 e 3, respectivamente, conforme mostra a Figura 27 (a). Para o Fil-COTA, mostrado na Figura 27 (b), por tratar-se de um composto com uma longa cadeia carbônica, observa-se que houve sobreposição de picos, tornando difícil a atribuição dos mesmos. No caso do filossilicato bifuncionalizado Fil-APMP, mostrado na Figura 28 (a), observa-se um espectro semelhante ao obtido para o Fil-APTS, com três sinais, em 13,0; 23,7 e 43,3 ppm, referentes aos carbonos 1, 2 e 3, respectivamente. O sinal referente ao carbono 3', correspondente ao carbono ligado ao grupo funcional mercapto, deveria aparecer em torno de 28 ppm, mas neste caso observa-se que ocorreu a sobreposição de picos com o carbono 2. Para o Fil-EDMP, Figura 28 (b), observam-se cinco sinais, em 13,5; 24,2; 28,4; 41,4 e 51,7 ppm, correspondentes aos carbonos 1, 2, 3', 5 e 3,4, respectivamente. A diferença neste caso é que é possível observar a presença do sinal referente ao carbono ligado ao grupo mercapto em 28,4

ppm, além do aparecimento de um novo sinal em 51,7 ppm, referente aos grupos metilenos 3 e 4. O espectro do Fil-DTMP, ilustrado na Figura 28 (c), apresenta quatro sinais, em aproximadamente 13,5; 23,7; 42,4 e 50,7 ppm, atribuídos aos carbonos 1; 2,3'; 7 e 3,4,5,6. Neste caso, devido ao aumento da cadeia carbônica observa-se que houve maior sobreposição de picos.

Para todos os compostos contendo grupo amino terminal, NH_2 , observou-se o aparecimento de um pico em aproximadamente 164 ppm, atribuído ao carbono de carbonila. Este pico pode estar relacionado à presença de CO_2 adsorvido no sólido, uma vez que este gás pode interagir com os grupos amino, formando espécies carbamatos, conforme ilustra a Figura 29. Esta interação é reversível e o CO_2 começa a ser desorvido a partir de 40°C [134].

Os espectros de ^{13}C para as sílicas mesoporosas estão ilustrados na Figura 30. Os picos foram atribuídos conforme a numeração indicada nas estruturas correspondentes. O espectro da Si-APTS mostrou três sinais distintos em 9,7; 21,4 e 43,1 ppm devido aos carbonos 1, 2 e 3, respectivamente, conforme mostra a Figura 30 (a). Nota-se ainda a presença de um pico de baixa intensidade em aproximadamente 60 ppm, atribuído à presença do direcionador CTAB, que não foi completamente removido durante a extração ácida. Para a Si-APMP, Figura 30 (b), observam-se picos referentes aos carbonos 1, 2 e 3, porém com a presença do CTAB que não foi completamente eliminado. No caso da Si-COTA (c), como descrito para o Fil-COTA, a atribuição dos picos se torna difícil devido à sobreposição dos mesmos, causada pelo grande número de átomos de carbono presentes na cadeia.

Os resultados de ressonância magnética nuclear de ^{13}C permitiram comprovar a presença das cadeias orgânicas ancoradas na matriz inorgânica.

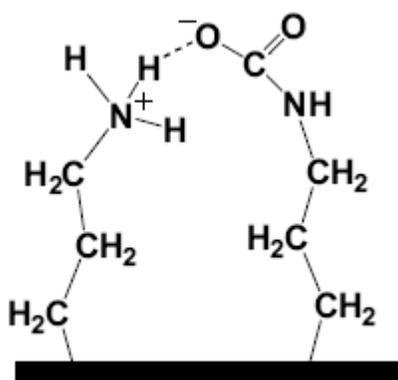


Figura 29 - Interação de CO_2 com grupos amino, formando a espécie carbamato [134].

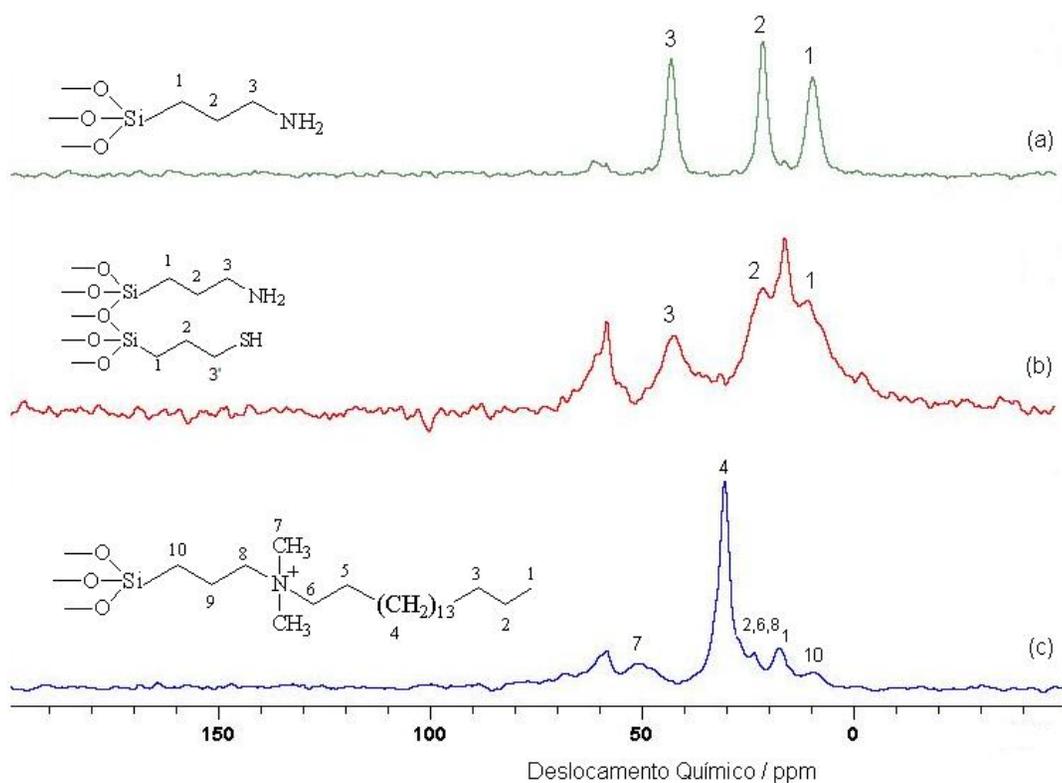


Figura 30 – Espectros de RMN de ^{13}C para o Si-APTS (a), Si-APMP (b) e Si-COTA(c)

4.5. Termogravimetria

A termogravimetria fornece dados referentes à estabilidade térmica dos materiais sintetizados e da temperatura de degradação dos grupos pendentes ligados às estruturas. Nesta técnica, uma quantidade definida de cada amostra é submetida a um aumento gradual da temperatura em um forno, sob atmosfera controlada, e a perda de massa produzida pelos processos decorrentes deste aumento de temperatura é detectado por uma termobalança. Este procedimento gera curvas termogravimétricas, que representam a perda de massa de amostra em função da temperatura do forno [135].

As curvas termogravimétricas obtidas para os filossilicatos híbridos apresentadas nas Figuras 31, mostram perdas de massa total de 42,2 e 71,7 %, respectivamente, para o Fil-APTS e Fil-COTA, na Figura 32, perdas de 42,0; 45,1 e 45,4%, respectivamente, para o Fil-APMP, Fil-EDMP e Fil-DTMP. Essa perda de massa total dos materiais é atribuída à combinação dos eventos de decomposição das cadeias orgânicas dos agentes sililantes, à liberação de moléculas de água e à formação de óxidos inorgânicos [122]. Observa-se que quanto maior é a cadeia orgânica do grupo pendente, maior é a perda de massa total. Um exemplo disso é o Fil-COTA, que possui a maior cadeia e mostrou a maior perda de massa, 71,7%. No caso dos filossilicatos bifuncionalizados, Fil-APMP, Fil-EDMP e Fil-DTMP, também se observou um pequeno aumento na perda de massa total, com o aumento da cadeia.

As derivadas das curvas termogravimétricas dos filossilicatos mostram, em todos os casos, três sinais referentes às perdas de massa, que estão relacionadas, no primeiro caso, à liberação de moléculas de água adsorvidas nas superfícies dos sólidos e entre as lamelas, além das moléculas de solvente que não foram completamente removidas durante a secagem dos compostos; enquanto a segunda perda corresponde à decomposição das cadeias orgânicas pendentes nas estruturas dos materiais. Já o terceiro sinal é devido à condensação dos grupos silanóis remanescentes, formando os grupos siloxano, assim sendo, ocorre o colapso da estrutura inorgânica, formando óxido SiO_2 [135]. Como exemplo, a derivada da curva termogravimétrica do material Fil-

APMP é mostrada na Figura 33. As derivadas das curvas dos outros filossilicatos modificados seguiram o mesmo padrão.

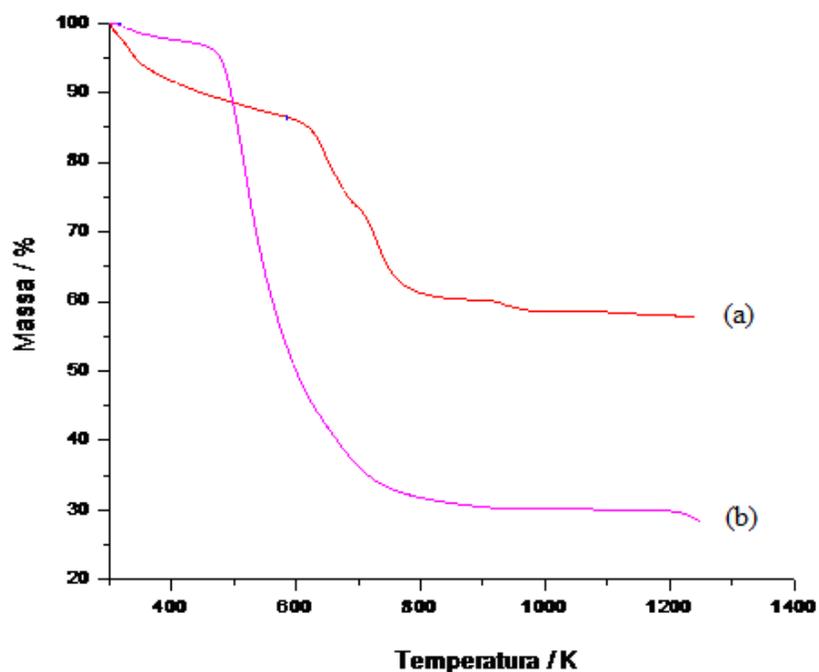


Figura 31 – Curvas termogravimétricas para o Fil-APTS (a) e Fil-COTA (b).

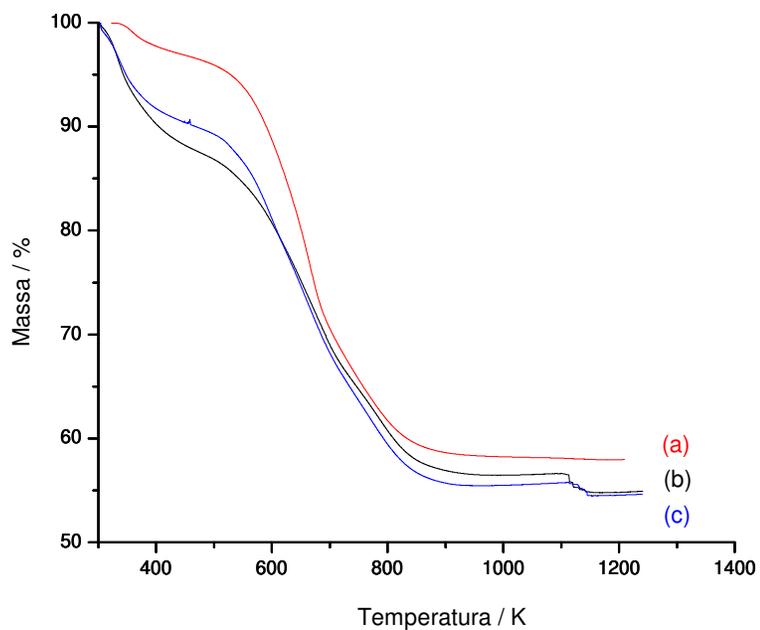


Figura 32 – Curvas termogravimétricas para o Fil-APMP (a), Fil-EDMP (b) e Fil-DTMP(c).

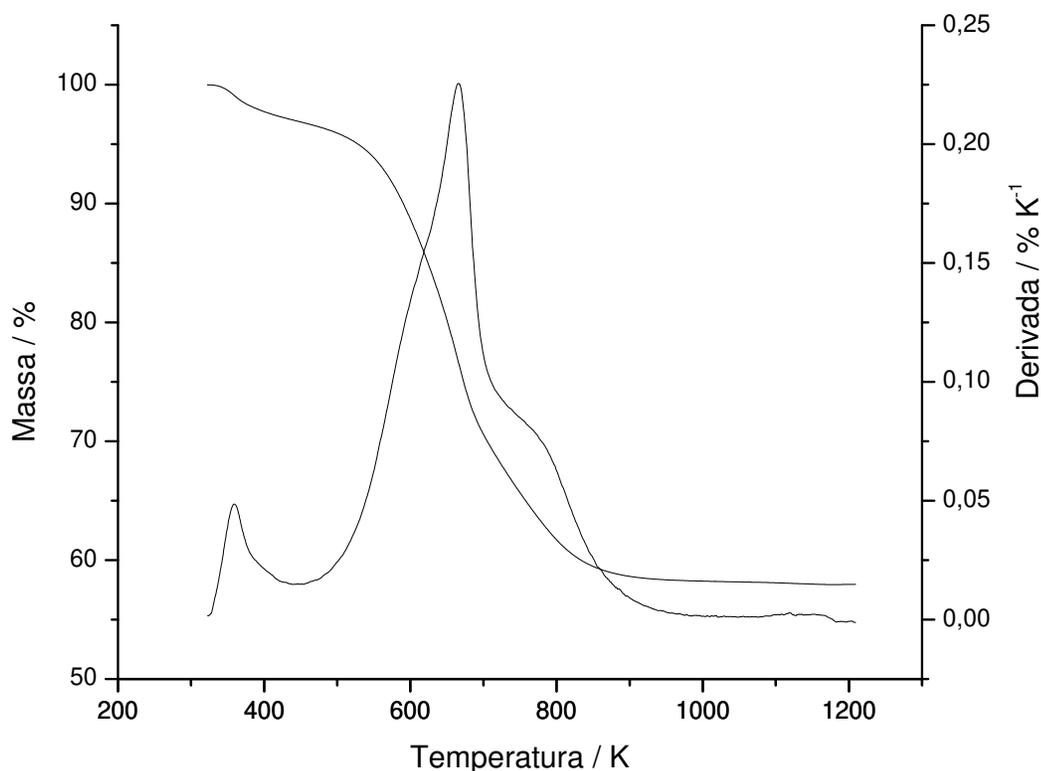


Figura 33 – Curva termogravimétrica do filossilicato de magnésio bifuncionalizado Fil-APMP e sua respectiva derivada.

A Tabela 8 mostra, para cada filossilicato, os intervalos de temperatura em que ocorre cada uma das três perdas de massas e as respectivas quantidades. Observa-se que a degradação da cadeia orgânica, correspondente a segunda perda, inicia-se em, 569, 434, 493, 477 e 464 K, respectivamente, para o Fil-APTS, Fil-COTA, Fil-APMP, Fil-EDMP e Fil-DTMP. O Fil-COTA, que possui a maior cadeia carbônica, possui a menor temperatura de degradação, 434 K. No caso dos filossilicatos bifuncionalizados, nota-se que com o aumento da cadeia orgânica do Fil-APMP para o Fil-DTMP, ocorreu uma diminuição na temperatura de degradação. Estes resultados mostram que a estabilidade térmica desses filossilicatos é inversamente proporcional ao tamanho da cadeia orgânica do agente sililante imobilizado. Este fato é esperado, pois a fase orgânica em um híbrido

inorgânico-orgânico possui menor estabilidade térmica em relação à fase inorgânica. Assim sendo, aumentando-se esta fase, com o aumento da cadeia orgânica, promove-se a diminuição da estabilidade térmica do híbrido.

Tabela 8 – Percentuais das perdas de massa (Δm) relacionadas à variação de temperatura (ΔT) dos filossilicatos sintetizados.

Composto	Δm / %	ΔT / K
Fil-APTS	1,4	314 – 454
	23,8	569 – 697
	12,9	697 – 849
Fil-COTA	2,4	304 – 393
	65,6	434 – 655
	1,7	655 – 795
Fil-APMP	2,7	330 – 424
	27,3	493 – 717
	9,65	717 – 865
Fil-EDMP	12,1	311 – 365
	21,7	477 – 742
	8,9	742 – 977
Fil-DTMP	9,7	311 – 432
	26,4	464 – 733
	8,0	733 - 951

Estes resultados revelam que os filossilicatos possuem estabilidade térmica suficiente para serem empregados como adsorventes na remoção de corantes presentes em efluentes.

4.6. Caracterizações físicas

Os valores de área superficial BET, diâmetro médio de poro e volume médio de poro obtidos para as sílicas mesoporosas, estão relacionados na Tabela 9.

Tabela 9- Os valores de área superficial BET (S), diâmetro médio de poro (D_p) e volume médio de poro (V_p) obtidos para as sílicas mesoporosas.

	$S / \text{m}^2 \text{g}^{-1}$	D_p / nm	$V_p / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$
Si-APTS	516	2,30	0,13
Si-APMP	1053	2,65	0,10
Si-COTA	484	2,80	0,07

Todos os materiais apresentaram razoáveis áreas superficiais, sendo que a sílica bifuncionalizada Si-APMP foi a que apresentou a maior área superficial $1053 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Este valor é alto, quando comparado com as demais sílicas sintetizadas. Esperava-se neste caso valor semelhante ao obtido para a Si-APTS, por tratar-se de materiais com estruturas similares, contendo apenas cadeias orgânicas propil e graus de funcionalização também semelhantes. Uma possível explicação para este fato é a presença do grupo mercapto, além do grupo amino, na Si-APMP. A inserção deste grupo deve estar favorecendo de alguma maneira o aumento da área superficial.

No caso da Si-COTA, como o agente sililante empregado possui uma grande cadeia orgânica, o baixo valor de área superficial observado pode estar associado a conformação que esta cadeia ocupa na superfície, podendo haver impedimento estérico e dificultando a adsorção de nitrogênio.

Os valores de diâmetro médio de poro D_p caracterizam os materiais como mesoporosos, segundo a classificação da IUPAC [99], a qual considera material mesoporoso aquele com tamanho de poros entre 2 e 50 nm. Os volumes médios de poro V_p baixos são esperados, pois com a imobilização do agente sililante a cadeia

orgânica pendente ocupa o interior do poro promovendo uma diminuição no volume do mesmo.

A partir destes dados, é possível verificar que as sílicas mesoporosas foram obtidas com sucesso, através do processo sol-gel, empregando-se um direcionador catiônico.

4.7. Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura foi realizada para verificar diferenças na morfologia das partículas dos diferentes materiais. Os compostos sintetizados tratam-se de sólidos brancos, em forma de pó, na cor branca. A Figura 34 ilustra um exemplo de micrografia para filossilicato de magnésio (a) e sílica mesoporosa (b). Nota-se que para o filossilicato (a), a partícula apresenta uma morfologia planar, sugerindo a presença de várias camadas, como esperado para um composto lamelar. Para a sílica mesoporosa (b), as partículas apresentam-se em formato esférico. Estas imagens representam bem as diferenças morfológicas entre o filossilicato de magnésio e a sílica mesoporosa.

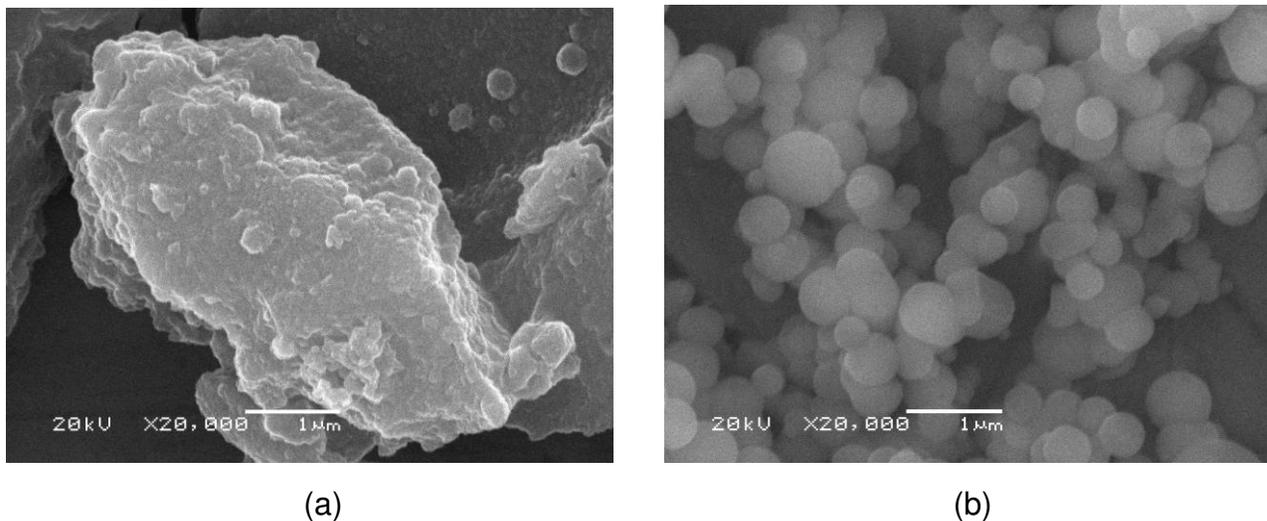


Figura 34 – Micrografias dos compostos Fil-EDMP (a) e Si-APMP (b).

4.8. Adsorção

Os híbridos inorgânico-orgânicos foram sintetizados visando à interação com corantes reativos aniônicos utilizados na indústria têxtil. Para isso, empregaram-se agentes silitantes contendo grupos amino e mercapto, que podem ser protonados, e amônio, já carregado positivamente. Estes grupos podem interagir com espécies aniônicas presentes em solução. A Figura 35, mostra os grupos pendentes nas estruturas dos materiais sintetizados, destacando-se os grupos funcionais.

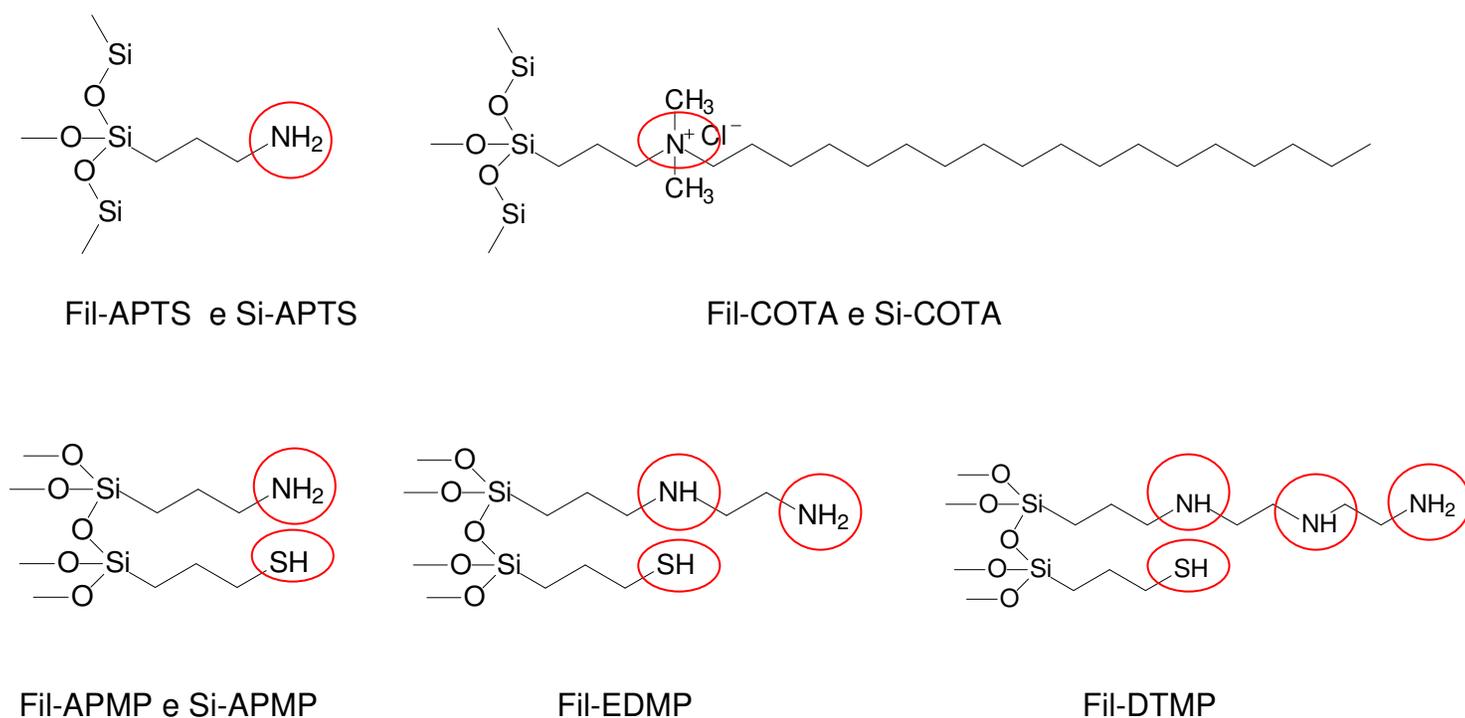


Figura 35 - Estruturas dos materiais sintetizados, destacando-se os grupos funcionais.

Neste trabalho foi explorada a capacidade de interação dos sólidos organofuncionalizados com três corantes reativos aniônicos que possuem grupos sulfonatos em suas estruturas. A Figura 36 ilustra as estruturas destes corantes, destacando os grupos sulfonatos presentes.

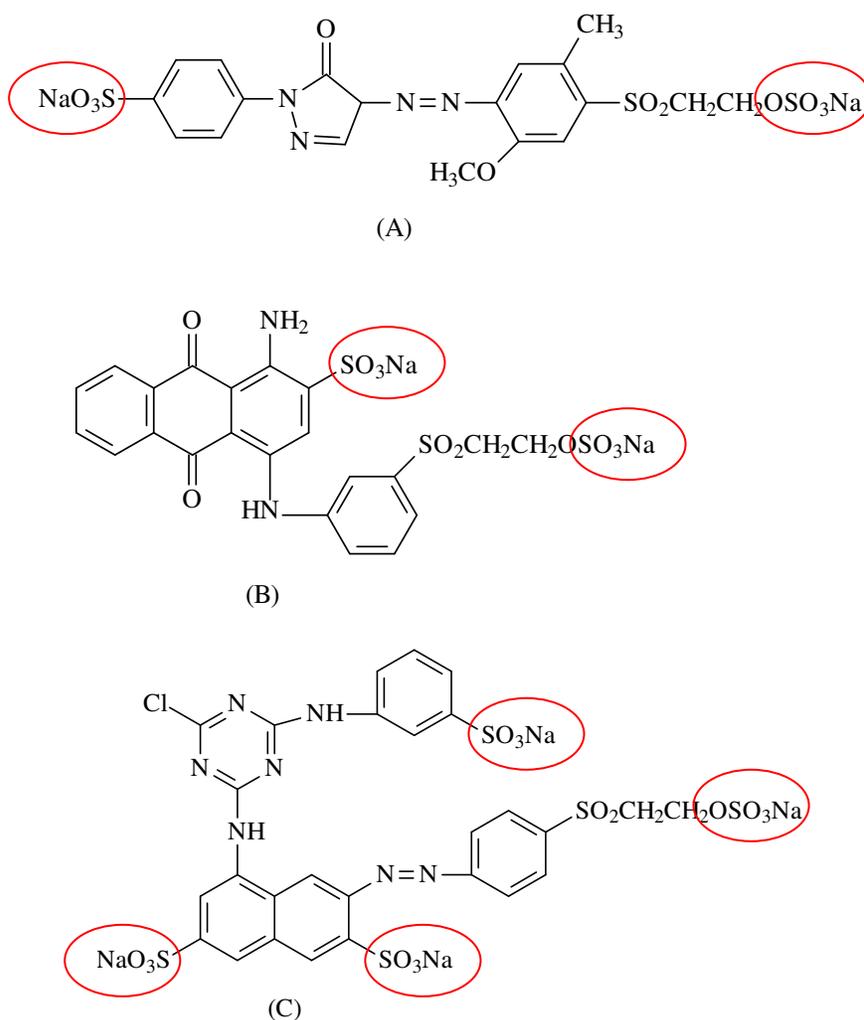


Figura 36 – Estrutura dos corantes reativos: amarelo reativo GR (A), azul reativo RN (B) e vermelho reativo RB (C), destacando-se os grupos aniônicos sulfonatos.

Considerando a natureza aniônica dos corantes e a possibilidade de protonar os sólidos sintetizados, conferindo a eles um caráter catiônico, ou ainda, considerando os materiais que já possuem carga positiva, sintetizados a partir do agente sililante COTA, tem-se que o tipo de interação esperada entre as espécies se trata da interação eletrostática, que pode ser representada através da equação 6:



Além disso, devido à presença das cadeias orgânicas ancoradas nos sólidos sintetizados e pelo fato dos corantes também possuírem cadeia carbônica em suas estruturas, existe a possibilidade da interação do tipo van der Waals entre as mesmas.

O comportamento de adsorção dos corantes aniônicos está diretamente relacionado com alguns fatores experimentais importantes como, por exemplo, o pH da solução, características do adsorvente, dimensões da cadeia orgânica do corante, quantidade e posição dos grupos sulfonatos presentes nos corantes e temperatura de adsorção. Os processos de adsorção ocorrem tipicamente levando-se em consideração dois aspectos principais: primeiro, o corante é transferido da solução para a superfície do adsorvente. O último estágio está relacionado com a difusão das moléculas adsorvidas dentro dos poros dos materiais, ligando os poros e espaços capilares [136].

Inicialmente foram determinados os comprimentos de onda de máxima absorção para cada corante, obtendo-se 417, 516 e 590 nm, respectivamente, para o amarelo reativo GR, vermelho reativo RB e azul reativo RN, conforme ilustra a Figura 37. As leituras de absorbância foram então realizadas nestes comprimentos de onda, para todos os experimentos envolvendo os corantes citados.

4.8.1. Testes prévios

Com o objetivo de verificar suas capacidade de adsorção, foram feitos alguns testes prévios com os materiais sintetizados, frente aos corantes citados anteriormente. Os resultados obtidos estão relacionados na Tabela 10. Esta Tabela relaciona os materiais em ordem decrescente de adsorção, para cada corante. A ordem foi determinada com base nos valores de absorbância obtidos para cada matriz e corante, sendo que o número 1 corresponde aos materiais que mais adsorveram e o 8 aos que menos adsorveram.

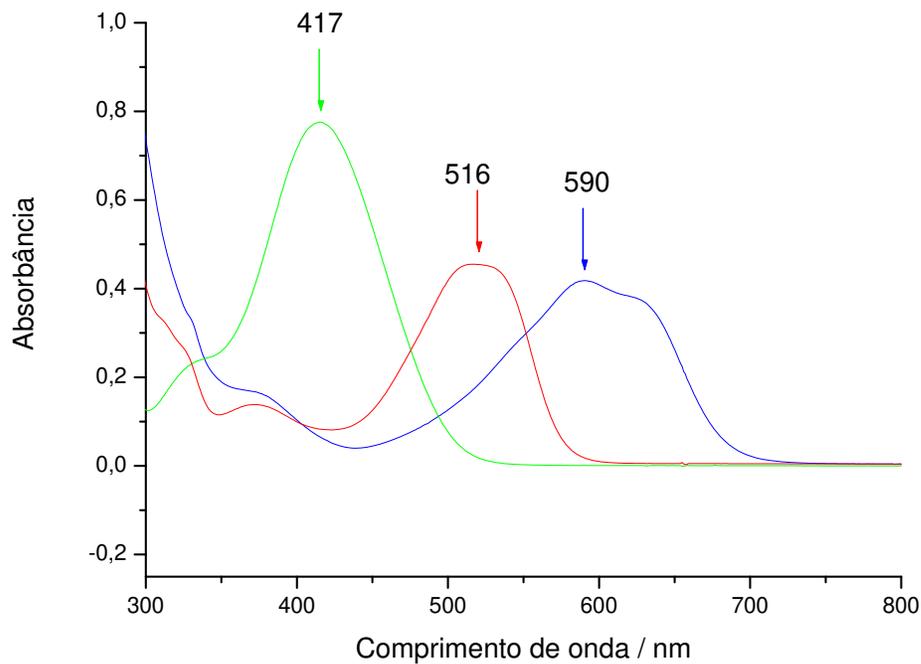


Figura 37 – Espectros obtidos para os corantes amarelo reativo GR (—), vermelho reativo RB (—), e azul reativo RN (—).

Analisando-se a Tabela 10, observa-se que os materiais sintetizados apresentam comportamentos distintos frente aos corantes estudados, não sendo possível estabelecer uma relação entre eles, ou seja, a ordem de adsorção varia aleatoriamente.

Com base nestes resultados, selecionou-se quatro materiais para um estudo mais detalhado. Os materiais que se mostraram melhores adsorventes foram os filossilicatos Fil-COTA e Fil-APMP que se encontram, em geral, nas primeiras posições para os diferentes corantes. Com a finalidade de comparação entre diferentes estruturas foram escolhidas também as sílicas mesoporosas Si-APMP e Si-COTA, por possuírem os mesmos grupos funcionais dos filossilicatos selecionados.

Tabela 10 – Ordem decrescente de adsorção obtida nos testes prévios para verificar o comportamento dos sólidos frente aos diferentes corantes.

Ordem	Amarelo	Vermelho	Azul
1	Fil-COTA	Fil-APTS	Fil-APMP
2	Fil-APTS	Fil-APMP	Fil-COTA
3	Fil-APMP	Fil-DTMP	Si-APMP
4	Fil-DTMP	Fil-EDMP	Si-APTS
5	Si-APMP	Si-APMP	Si-COTA
6	Fil-EDMP	Fil-COTA	Fil-APTS
7	Si-COTA	Si-COTA	Fil-DTMP
8	Si-APTS	Si-APTS	Fil-EDMP

4.8.2. Potencial zeta

O potencial zeta pode ser uma excelente ferramenta para descrever a interação nas interfaces sólido/líquido. A carga superficial ou potencial zeta, pode ser medido através da mobilidade eletroforética de partículas em suspensão. A partir desta medida é possível determinar o ponto isoelétrico.

As medidas de potencial zeta para os sólidos selecionados estão ilustradas na Figura 38, em que é possível observar a variação do potencial em função do pH. Observa-se que os filossilicatos, Fil-COTA e Fil-APMP, possuem potencial positivo na faixa de pH estudada, que varia de 2 a 10. Já para as sílicas mesoporosas, Si-APMP e Si-COTA, é possível determinar o ponto isoelétrico, em torno de pH 8,5; indicando que abaixo deste valor, os sólidos possuem potencial positivo, ou seja, estão carregados positivamente e acima, potencial negativo, carregados negativamente.

Estes resultados mostram que os materiais sintetizados estão carregados positivamente em uma ampla faixa de pH que varia de pH 2 a 10, para os filossilicatos e de pH 2 a 8,5, para as sílicas mesoporosas. Assim sendo, estes materiais são de

grande interesse na aplicação como adsorventes de espécies aniônicas presentes em solução, como é o caso deste trabalho.

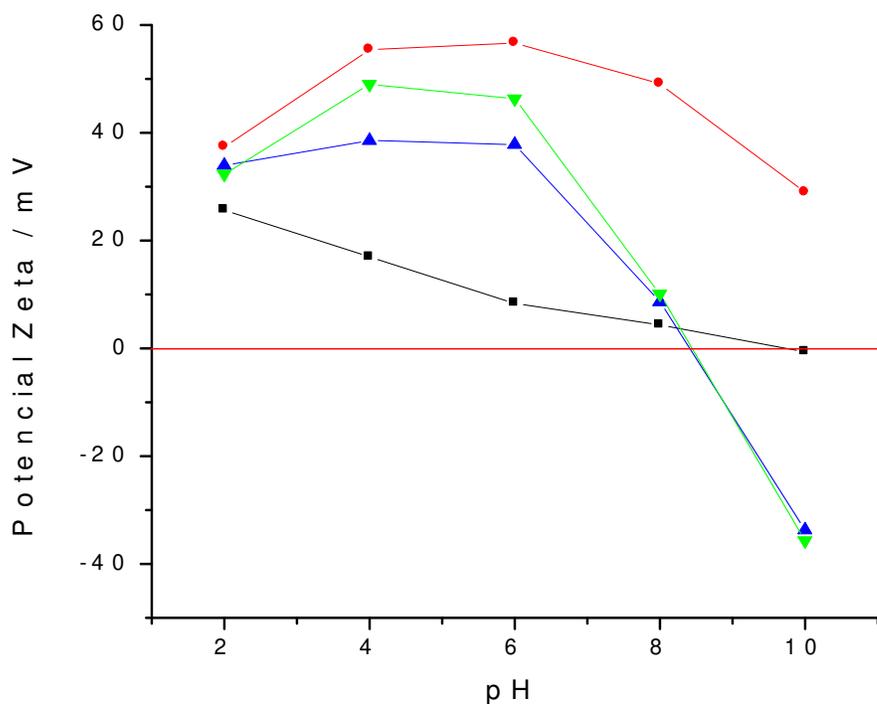


Figura 38 – Curvas dos valores de potencial zeta das matrizes Fil-COTA (●), Fil-APMP (■), Si-APMP (▲) e Si-COTA (▼) em função do pH.

4.8.3. Influência do pH

Foi realizado um estudo mais detalhado para otimizar o valor de pH de maior adsorção para cada corante. Para isso, empregou-se o talco natural (Tlc) e a sílica mesoporosa sem funcionalização (Si), para efeito de comparação com os materiais funcionalizados selecionados. Os resultados obtidos para o corante amarelo reativo GR, azul reativo RN e vermelho reativo RB estão mostrados nas Figuras 39, 40 e 41, respectivamente, em que se observa a quantidade de corante adsorvida q_e (mg g^{-1}) em função do pH.

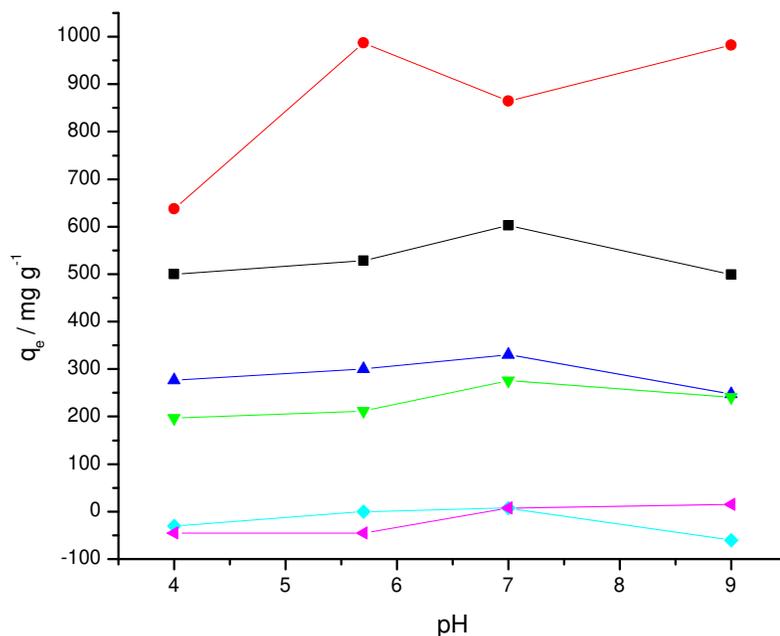


Figura 39 – Influência do pH na adsorção do corante amarelo reativo GR, nas matrizes Fil-COTA (●), Fil-APMP (■), Si-APMP (▲), Si-COTA (▼), Tlc (◆) e Si(▼).

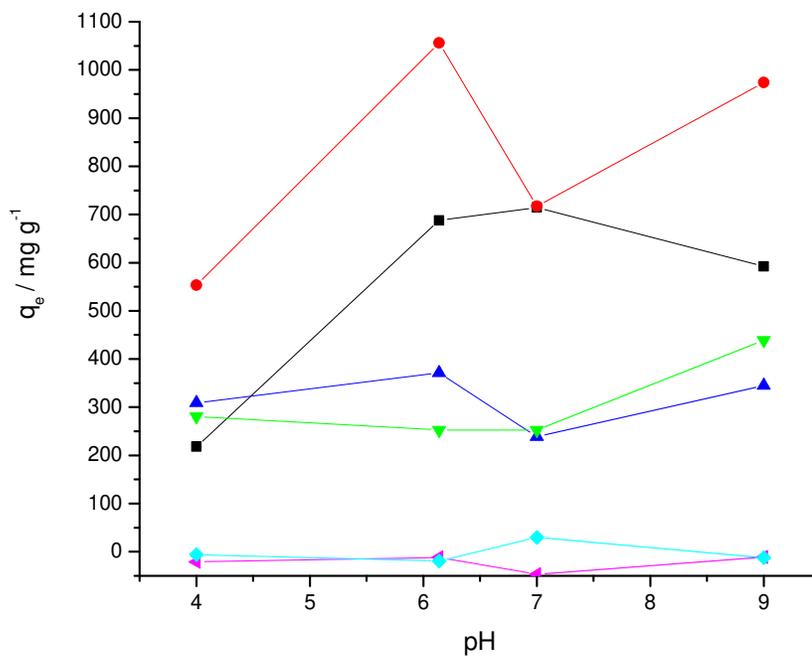


Figura 40 – Influência do pH na adsorção do corante azul reativo RN, nas matrizes Fil-COTA (●), Fil-APMP (■), Si-APMP (▲), Si-COTA (▼), Tlc (◆) e Si(▼).

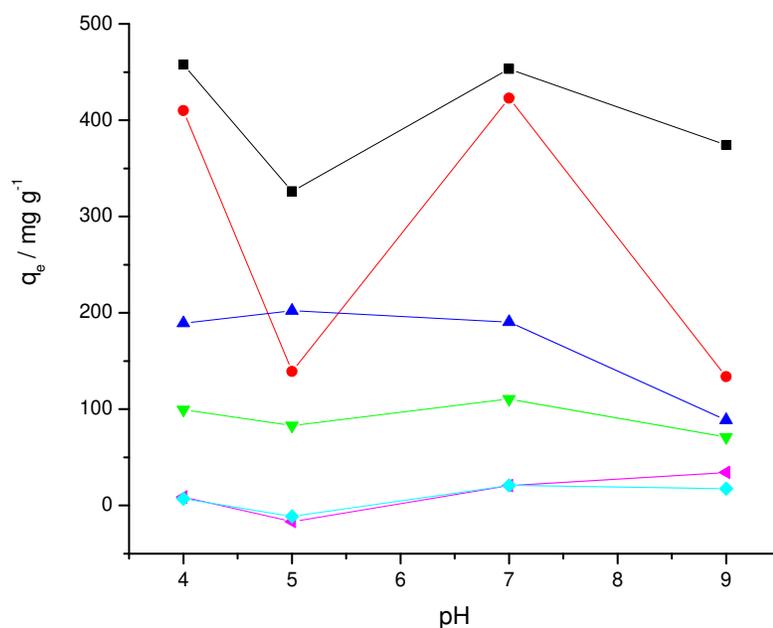


Figura 41 – Influência do pH na adsorção do corante vermelho reativo RB, nas matrizes Fil-COTA (●), Fil-APMP (■), Si-APMP (▲), Si-COTA (▼), Tlc (◆) e Si(◀).

Observa-se para o talco natural Tlc e a sílica mesoporosa sem funcionalização Si, que os mesmos possuem uma capacidade de adsorção muito baixa, próxima à zero, para os corantes estudados, independente do pH. Este comportamento confirma a importância da funcionalização da superfície dos materiais, visando uma maior interação com os corantes.

De maneira geral as curvas obtidas não seguem uma tendência definida. Observa-se, no entanto, que os filossilicatos adsorvem mais em relação às sílicas mesoporosas. Nota-se ainda que existe uma ordem de adsorção, sendo que para os corantes amarelo e azul esta ordem foi Fil-COTA > Fil-APMP > Si-APMP > Si-COTA. Para o vermelho, houve uma inversão entre os filossilicatos, sendo Fil-APMP > Fil-COTA > Si-APMP > Si-COTA. Este comportamento será explicado a seguir, no tópico de isotermas de adsorção.

Com base nas curvas obtidas da influência do pH, construiu-se a Tabela 11, que contém um resumo dos valores de pH de maior adsorção para cada material.

Tabela 11 – Valores de pH de maior adsorção para cada material, nos corantes estudados.

	Amarelo	Azul	Vermelho
Fil-APMP	7,0	6,1	7,0
Fil-COTA	5,7	6,1	7,0
Si-APMP	7,0	6,1	7,0
Si-COTA	7,0	9,0	7,0

Observa-se para os corantes amarelo e vermelho que o pH 7 é o melhor para a maioria dos compostos, com exceção do Fil-COTA. Sendo assim, selecionou-se o pH 7 para os estudos com estes corantes. No caso do azul, o pH ótimo para a maioria dos materiais, com exceção do Si-COTA, foi o da solução preparada apenas com água desionizada, pH aproximadamente 6, sendo então este pH escolhido para as demais investigações. É interessante ressaltar que as condições de pH mais favoráveis para a adsorção dos corantes são brandas, em geral, pH neutro. Este fato é de grande interesse do ponto de vista econômico e ambiental.

Comparando-se estes resultados, com os valores de potencial zeta, mencionados anteriormente, nota-se uma discrepância. Os dados de potencial zeta ilustrados na Figura 38, mostram que em pH 4, estes sólidos possuem potencial mais positivo do que em pH 7, ou seja, a adsorção deveria ser maior em pH 4. Uma possível explicação para este fato é que as medidas de potencial zeta foram realizadas com os sólidos suspensos em água. Neste caso, os sólidos estão presentes nas soluções contendo os corantes. Assim sendo, a presença dos corantes no meio está influenciando de alguma maneira a carga superficial dos sólidos. Sendo assim, optou-se por realizar os demais experimentos com base nos resultados obtidos levando-se em consideração a presença dos corantes no meio, ou seja, os dados mencionados na Tabela 11.

4.8.4. Influência do tempo

As isotermas de tempo de contato foram obtidas nos valores de pH ótimo para cada corante e são mostradas nas Figuras 42, 43 e 44, as quais mostram a quantidade de corante adsorvida q_e (mg g^{-1}) em função do tempo (min).

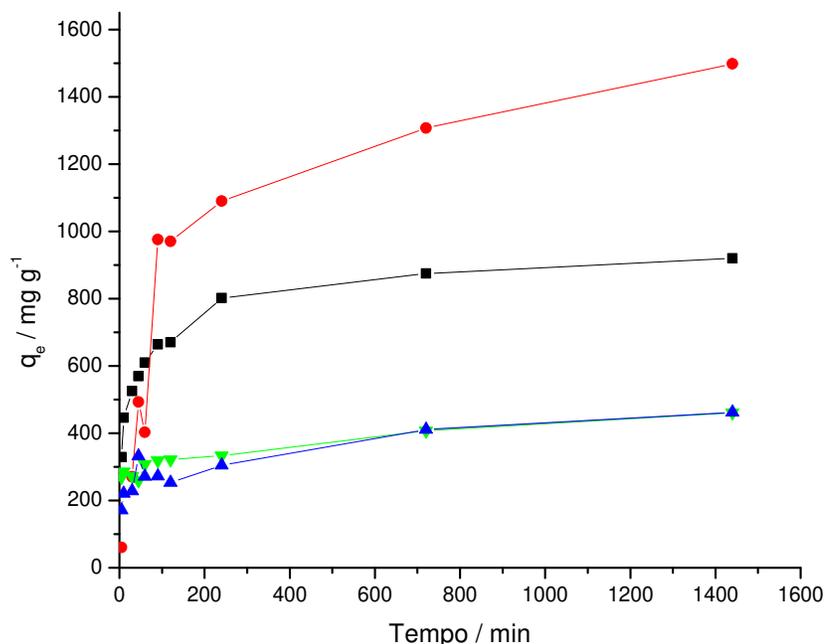


Figura 42 – Influência do tempo na adsorção do corante amarelo reativo GR, nas matrizes Fil-COTA (●), Fil-APMP (■), Si-APMP (▲) e Si-COTA (▼).

Analisando-se as curvas obtidas para o corante amarelo, Figura 42, é possível verificar que as sílicas mesoporosas Si-APMP e Si-COTA possuem um comportamento muito semelhante entre si, atingindo o equilíbrio da adsorção após um tempo de contato de aproximadamente 720 min. Para o filossilicato Fil-APMP o equilíbrio também acontece após 720 min.

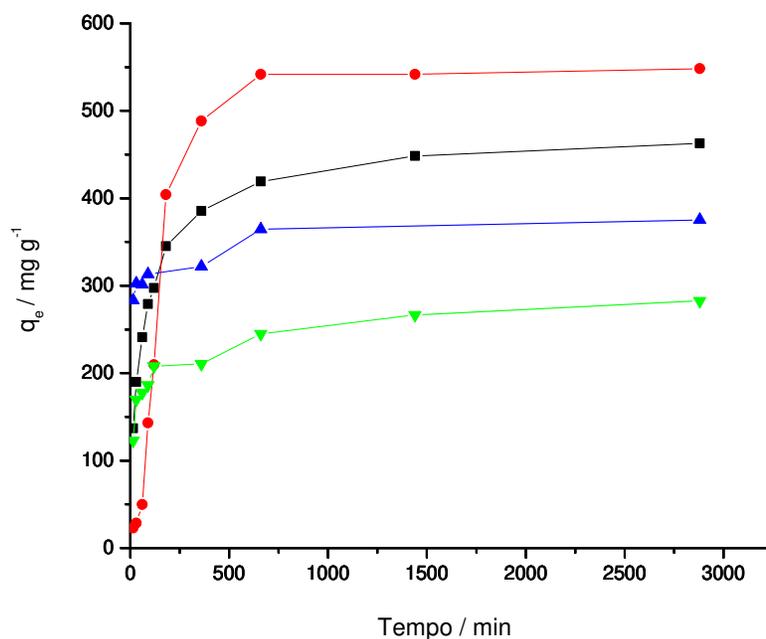


Figura 43 – Influência do tempo na adsorção do corante azul reativo RN, nas matrizes Fil-COTA (●), Fil-APMP (■), Si-APMP (▲) e Si-COTA (▼).

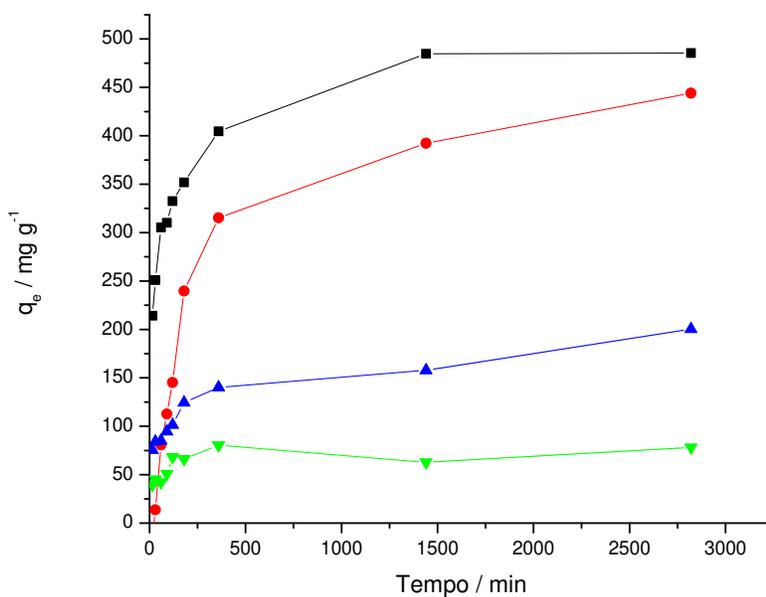


Figura 44 – Influência do tempo na adsorção do corante vermelho reativo RB, nas matrizes Fil-COTA (●), Fil-APMP (■), Si-APMP (▲) e Si-COTA (▼).

No caso do Fil-COTA, observa-se que o equilíbrio não é atingido no período estudado. Tentou-se dar continuidade aos pontos já existentes, porém, os resultados obtidos não seguiram a mesma tendência da curva, sendo assim, analisou-se o perfil da isoterma e observou-se pela inclinação que o equilíbrio deveria ocorrer um pouco acima de 1440 min. Neste caso, optou-se por extrapolar o tempo para 1800 min para o estudo da isoterma de concentração, considerando que neste período o equilíbrio já tenha sido atingido.

Observa-se que a ordem de adsorção é a mesma observada no estudo de pH, ou seja, Fil-COTA > Fil-APMP > Si-APMP > Si-COTA.

Para os corantes azul e vermelho, Figuras 43 e 44, respectivamente, verifica-se que após 1440 min o equilíbrio já foi atingido. A ordem de adsorção observada nos dois casos também é semelhante à descrita no estudo de pH, ou seja, para o corante azul Fil-COTA > Fil-APMP > Si-APMP > Si-COTA, já para o vermelho Fil-APMP > Fil-COTA > Si-APMP > Si-COTA.

4.8.5. Isotermas de adsorção

Com as condições de pH e tempo de contato, previamente definidas, foi possível obter as isotermas de adsorção variando-se a concentração inicial, conforme ilustram as Figuras 45, 46 e 47, em que são mostradas as quantidades de corante adsorvidas q_e (mg g^{-1}) em função da concentração no equilíbrio C_e (mg dm^{-3}). As linearizações das isotermas obtidas estão ilustradas nas Figuras 48, 49 e 50.

Observa-se novamente pelo perfil das curvas que os filossilicatos adsorvem mais que as sílicas mesoporosas. Estas últimas possuem um comportamento muito semelhante entre si.

A ordem de adsorção para os filossilicatos é mantida a mesma citada anteriormente, porém, para as sílicas mesoporosas nos corantes amarelo e vermelho fica difícil distinguir, pois as curvas se superpõem.

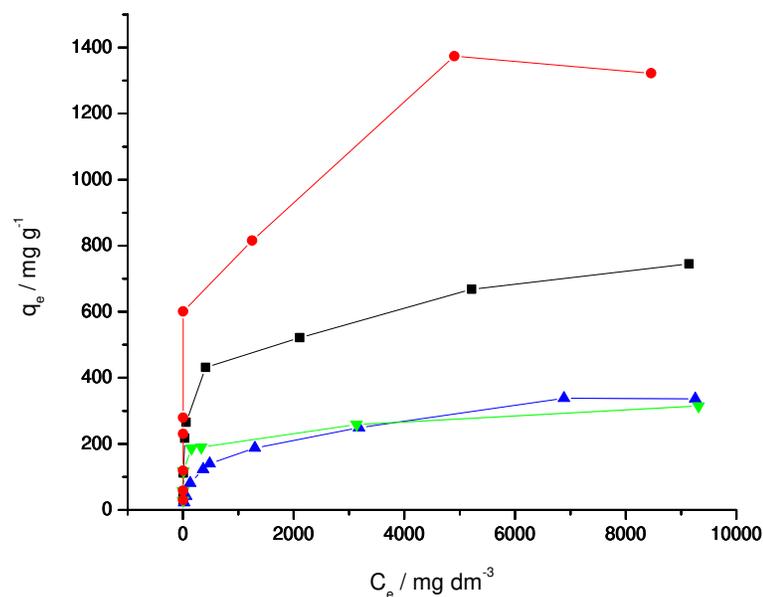


Figura 45 – Influência da concentração inicial na adsorção do corante amarelo reativo GR nas matrizes Fil-COTA (●), Fil-APMP (■), Si-APMP (▲) e Si-COTA (▼).

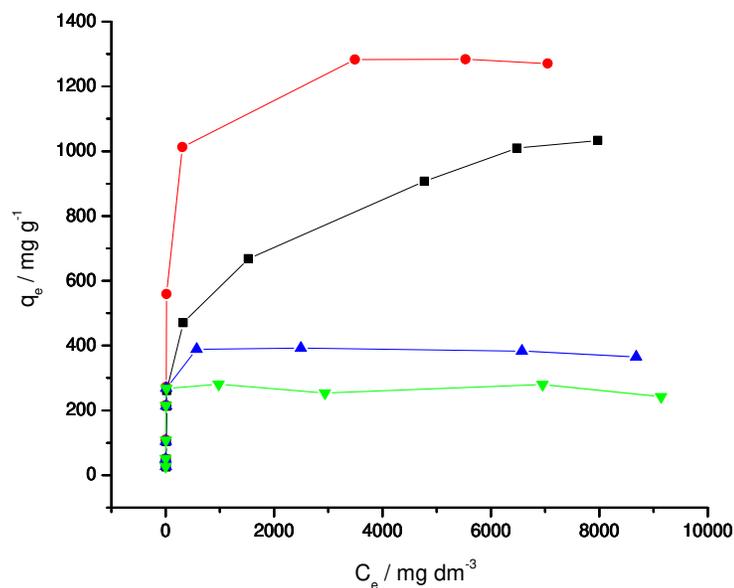


Figura 46 – Influência da concentração inicial na adsorção do corante azul reativo RN nas matrizes Fil-COTA (●), Fil-APMP (■), Si-APMP (▲) e Si-COTA (▼).

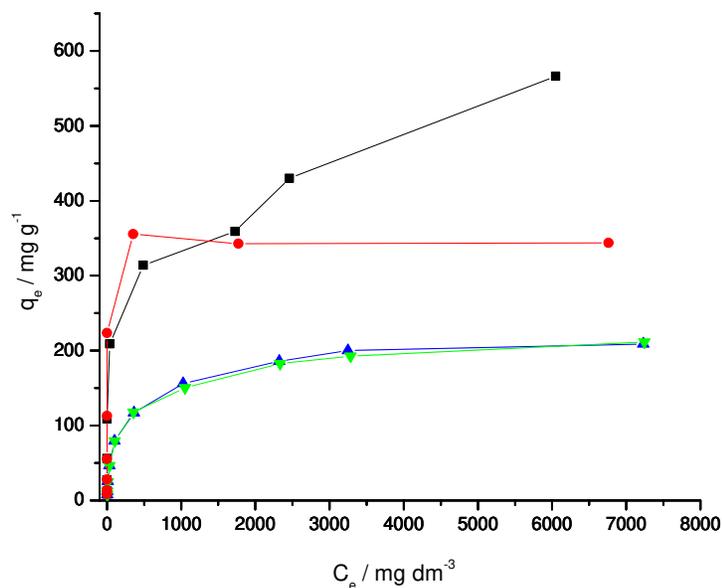


Figura 47 – Influência da concentração inicial na adsorção do corante vermelho reativo RB nas matrizes Fil-COTA (●), Fil-APMP (■), Si-APMP (▲) e Si-COTA (▼).

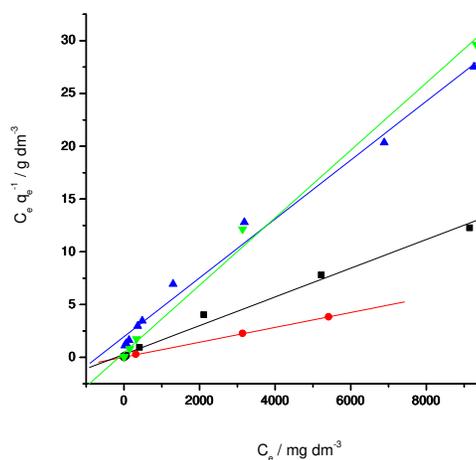


Figura 48 – Linearização das isotermas de adsorção obtidas para o corante amarelo reativo GR nas matrizes Fil-COTA (●), Fil-APMP (■), Si-APMP (▲) e Si-COTA (▼).

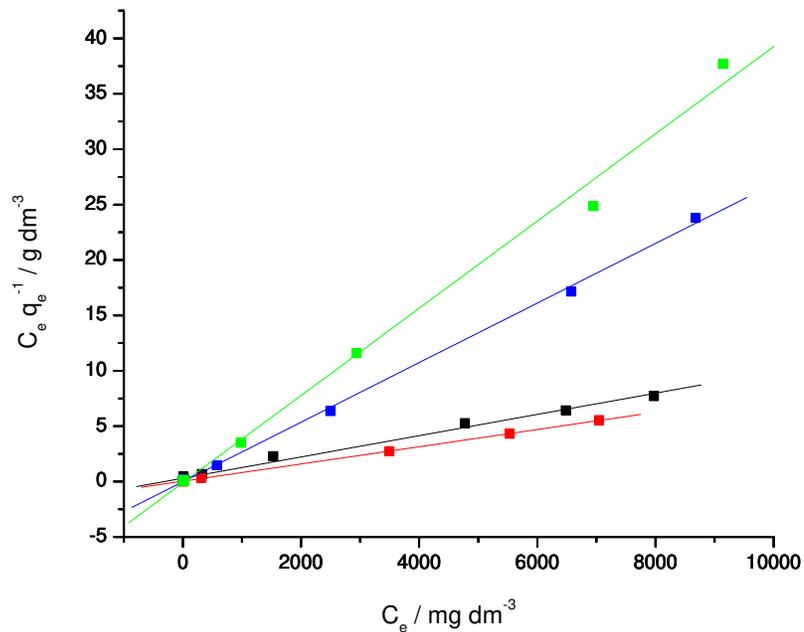


Figura 49 – Linearização das isotermas de adsorção obtidas para o corante azul reativo RN nas matrizes Fil-COTA (■), Fil-APMP (■), Si-APMP (■) e Si-COTA (■).

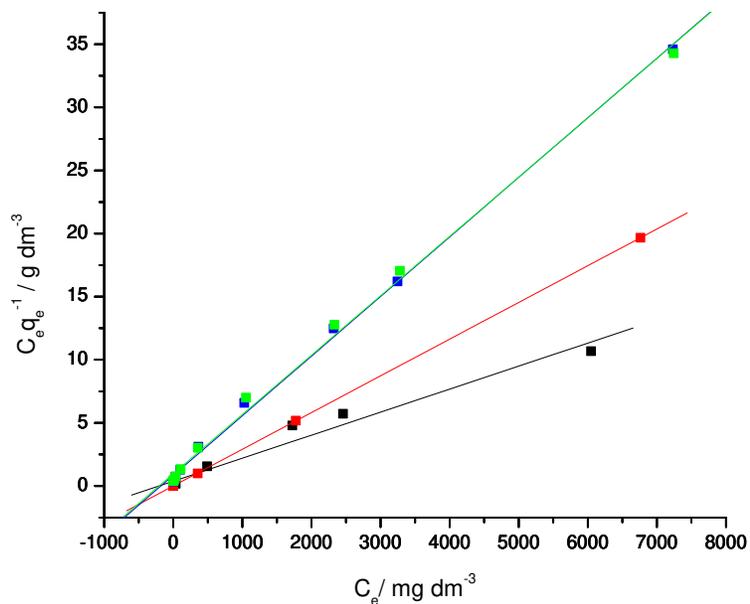


Figura 50 – Linearização das isotermas obtidas para o corante vermelho reativo RB nas matrizes Fil-COTA (■), Fil-APMP (■), Si-APMP (■) e Si-COTA (■).

Com o objetivo de quantificar o processo de adsorção, os resultados obtidos foram ajustados ao modelo de Langmuir, que é um modelo amplamente utilizado na literatura para este tipo de sistemas envolvendo adsorção de corantes. Os valores obtidos estão relacionados na Tabela 12.

Tabela 12 – Resultados das isotermas de adsorção ajustadas ao modelo de Langmuir, sendo Q_0 a capacidade de adsorção, b uma constante relacionada à adsorção e R^2 o coeficiente de correlação.

Matriz	Corante	$Q_0 / \text{mg g}^{-1}$	$b / \text{dm}^3 \text{mg}^{-1}$	R^2
Fil-APMP	amarelo	735	0,005	0,995
	azul	1043	0,003	0,996
	vermelho	549	0,005	0,985
Fil-COTA	amarelo	1343	0,009	0,996
	azul	1286	0,023	0,999
	vermelho	344	1,276	1,000
Si-APMP	amarelo	358	0,001	0,994
	azul	372	-----	0,999
	vermelho	212	0,006	0,999
Si-COTA	amarelo	313	0,007	0,998
	azul	254	-----	0,997
	vermelho	213	0,005	0,998

O coeficiente de correlação R^2 , diz respeito à qualidade do ajuste, sendo que quanto mais próximo da unidade for o seu valor, melhor é o ajuste. Observa-se para todos os casos citados que os valores obtidos estão muito próximos da unidade, sendo uma evidência que o modelo de Langmuir ajusta bem os dados experimentais.

Analisando-se os resultados obtidos na Tabela 12 verifica-se que os filossilicatos Fil-APMP e Fil-COTA apresentaram capacidade de adsorção maior quando comparados às sílicas mesoporosas Si-APMP e Si-COTA. Isso pode ser explicado pelo fato dos

filossilicatos possuam maior densidade de grupos funcionais imobilizados, conforme mostraram os dados de análise elementar, citados anteriormente na Tabela 6. Este maior número de grupos funcionais disponíveis potencializa a capacidade de adsorção destes materiais.

Comparando-se o comportamento dos filossilicatos, nota-se que para o corante amarelo e azul, a capacidade de adsorção do Fil-COTA foi de 1343 e 1286 mg g⁻¹, respectivamente e para o Fil-APMP os valores foram de 735 e 1043 mg g⁻¹, respectivamente. Já para o corante vermelho a capacidade de adsorção do Fil-COTA foi de 344 mg g⁻¹ e para o Fil-APMP foi de 549 mg g⁻¹. Apesar do Fil-APMP possuir maior grau de funcionalização em relação ao Fil-COTA, observa-se que a adsorção neste último é superior, com exceção do corante vermelho. Uma possível explicação para este fato é que o Fil-COTA é um sólido já carregado positivamente devido à presença do grupo amônio, conforme ilustra a Figura 51, o que facilita a interação eletrostática com o corante aniônico. Além disso, este composto possui uma longa cadeia, contendo dezoito átomos de carbono, favorecendo a interação hidrofóbica matriz/corante por meio de interações fracas do tipo van der Waals.

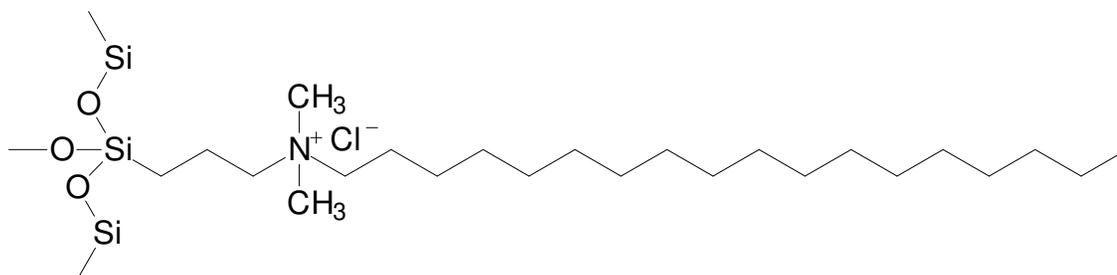


Figura 51 – Estrutura do filossilicato de magnésio (Fil-COTA) sintetizado a partir do agente sililante cloreto de octadecildimetil(3-trimetoxissililpropil)amônio.

No caso das sílicas mesoporosas, nota-se que para a Si-APMP a capacidade de adsorção nos corantes amarelo, azul e vermelho foi de 358, 372 e 212 mg g⁻¹ respectivamente e para a Si-COTA foi de 313, 254 e 213 mg g⁻¹, respectivamente. Observa-se que a Si-APMP possui maior capacidade de adsorção em relação a Si-COTA. Este resultado é oposto ao apresentado pelos filossilicatos contendo os mesmos agentes sililantes imobilizados, conforme descrito anteriormente. Uma possível explicação para isto é que a estrutura do sólido influencia o processo de adsorção. Para as sílicas mesoporosas contendo o agente sililante COTA os grupos funcionais se encontram dentro dos poros e devido ao tamanho desta cadeia, pode ocorrer impedimento estérico. Nos filossilicatos estes grupos estão presentes dentro dos espaços interlamelares e também na superfície, sendo assim, é possível que os arranjos lamelares permitam que os grupos funcionais estejam mais acessíveis ao corante em relação às estruturas mesoporosas.

É interessante ressaltar que para os materiais contendo o agente sililante cloreto de octadecildimetil(3-trimetoxissililpropil)amônio (COTA) os maiores valores de capacidade de adsorção foram encontrados para o corante amarelo, seguidos do azul e por último o vermelho. No caso dos sólidos bifuncionalizados com amino e mercaptopropiltrimetoxissilano (APMP), houve uma inversão na ordem entre o azul e amarelo, sendo os maiores valores encontrados para o azul. Estes resultados revelam que as estruturas do corante e do sólido influenciam o processo de adsorção.

O corante amarelo é relativamente linear ou planar e apresenta cadeia carbônica pequena, o que facilita a difusão do mesmo no interior dos materiais e favorece a interação hidrofóbica nos sólidos contendo COTA. O azul apresenta uma interação intramolecular entre os grupos SO₃⁻ e NH₂, ambos posicionados no mesmo anel benzênico. Desta forma, este grupo SO₃⁻ parece possuir menor efetividade na interação eletrostática. Além disso, a cadeia carbônica é mais ramificada, dificultando a difusão e a interação hidrofóbica. Já o corante vermelho apresenta a estrutura química mais complexa, ou seja, a mais ramificada. Por este motivo, o processo de difusão neste caso é o mais prejudicado, refletindo na menor adsorção observada [136]. As diferenças estruturais destes corantes podem ser vistas na Figura 52. Estes resultados sugerem

que a contribuição hidrofóbica é a mais importante nos sólidos contendo COTA e a interação eletrostática nos materiais bifuncionalizados.

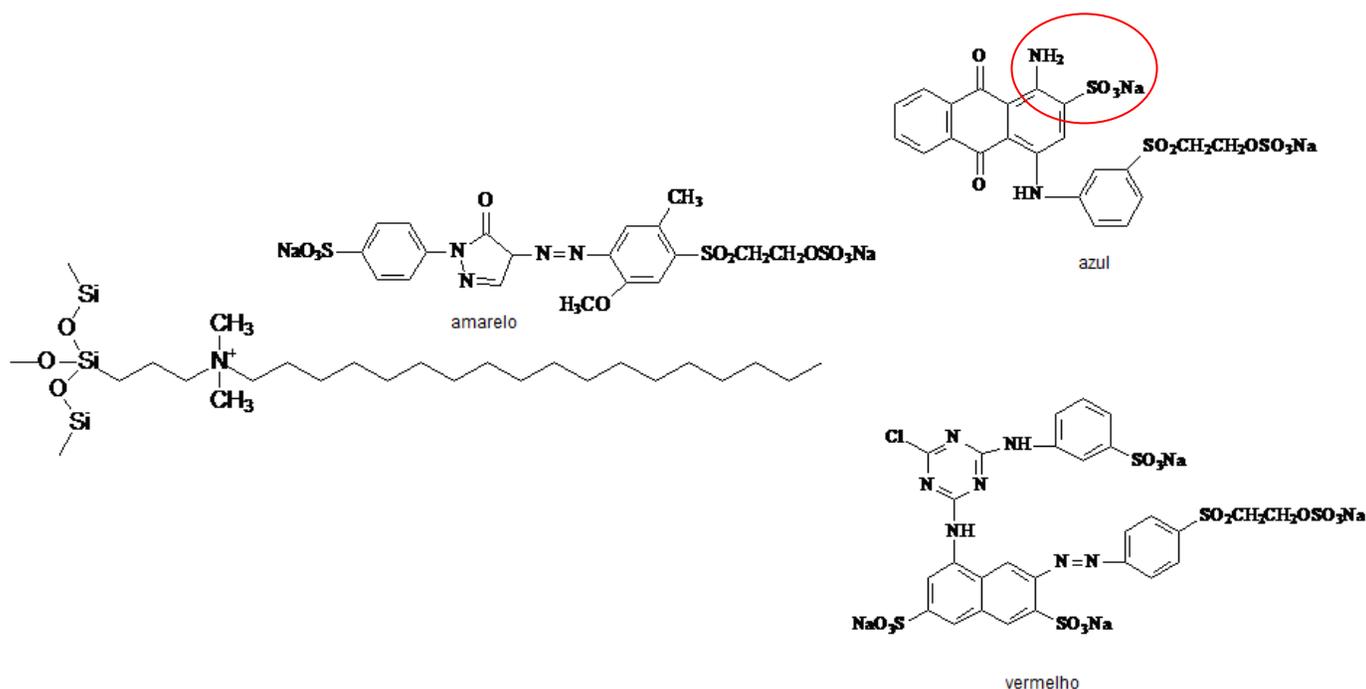


Figura 52 – Fil-COTA juntamente com as estruturas dos corantes, mostrando as diferenças estruturais dos mesmos e ressaltando a possível interação intramolecular no corante azul.

A ordem de capacidade de adsorção encontrada para os corantes amarelo e azul foi : Fil-COTA > Fil-APMP > Si-APMP > Si-COTA e para o vermelho: Fil-APMP > Fil-COTA > Si-COTA > Si-APMP. Os resultados obtidos mostraram que os sólidos estudados apresentaram-se bons adsorventes para os corantes selecionados.

Com a finalidade de se verificar possíveis mudanças estruturais após o processo de adsorção, os sólidos foram analisados por difratometria de raios X, conforme ilustram as Figuras 53, 54, 55 e 56, respectivamente, para os materiais Fil-APMP, Fil-COTA, Si-APMP e Si-COTA.

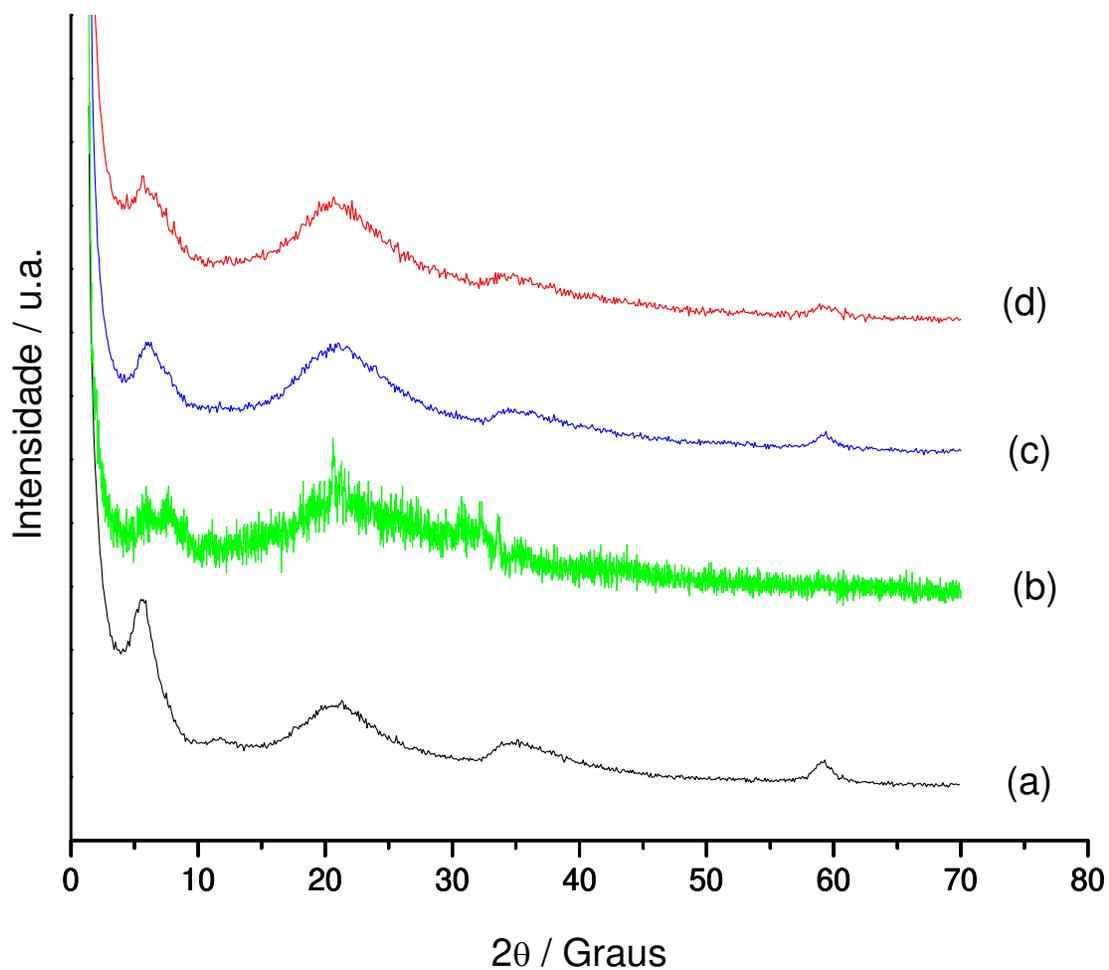


Figura 53 – Difratomogramas de raios X para o Fil-APMP antes da adsorção (a) e após a adsorção do corante amarelo reativo GR (b), azul reativo RN (c) e vermelho reativo RB (d).

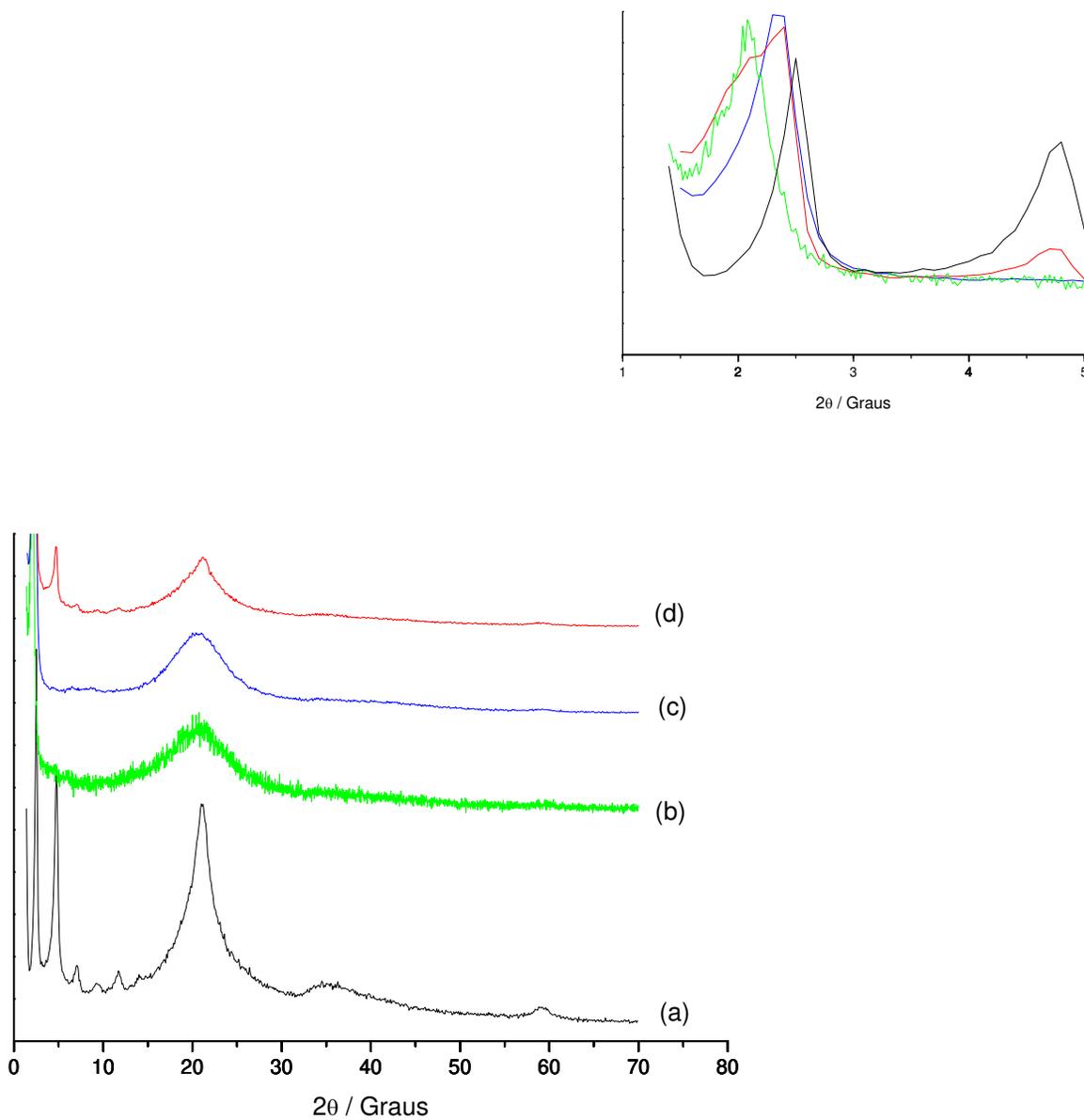


Figura 54 – Difratomogramas de raios X para o Fil-COTA antes da adsorção (a) e após a adsorção do corante amarelo reativo GR (b), azul reativo RN (c) e vermelho reativo RB (d). A Figura inserida acima ilustra uma ampliação da região de baixo ângulo.

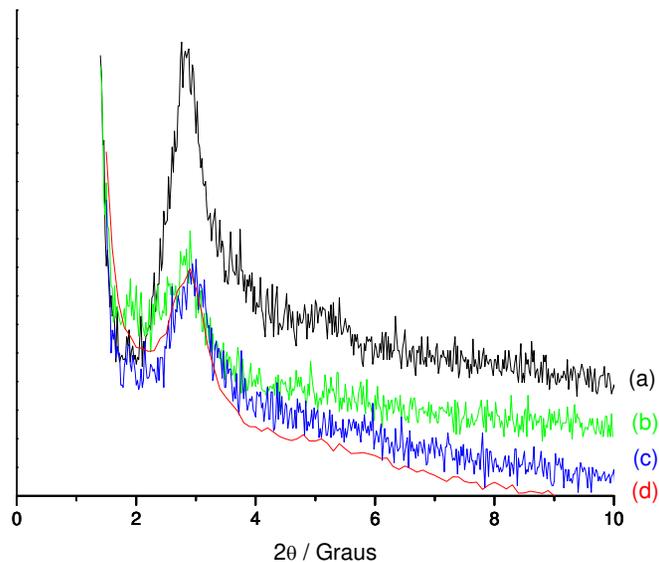


Figura 55 – Difrátogramas de raios X para a Si-APMP antes da adsorção (a) e após a adsorção do corante amarelo reativo GR (b), azul reativo RN (c) e vermelho reativo RB (d).

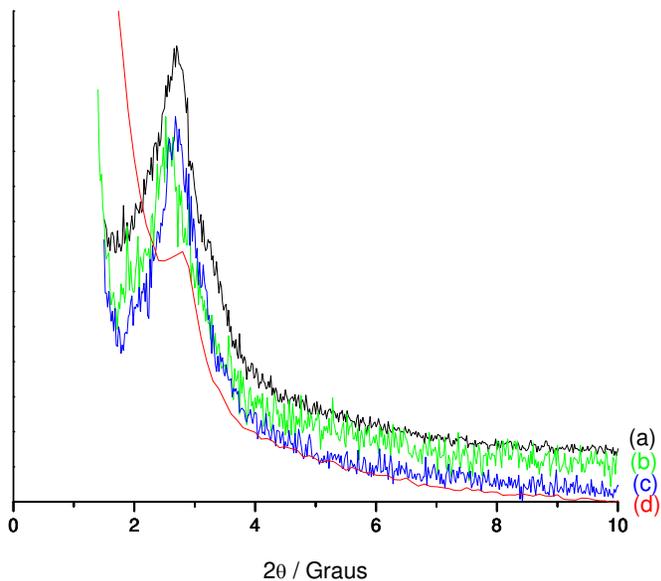


Figura 56 – Difrátogramas de raios X para a Si-COTA antes da adsorção (a) e após a adsorção do corante amarelo reativo GR (b), azul reativo RN (c) e vermelho reativo RB (d).

Observou-se para os filossilicatos estudados uma perda de ordem a longa distância após a adsorção, evidenciada pelo alargamento de alguns picos e desaparecimento de outros característicos da estrutura inorgânica. Para o Fil-APMP, mostrado na Figura 53, observa-se para o corante amarelo (b) um alargamento do pico em 2θ igual a $5,3^\circ$ referente ao plano (001), que corresponde ao espaçamento basal e o desaparecimento do pico em 2θ igual a 60° referente ao plano (060), característico da estrutura trioctaédrica. Este fato sugere que ocorreu um esfoliamento da estrutura lamelar após a interação com este corante.

Para o Fil-COTA, mostrado na Figura 54, observa-se um deslocamento do pico referente ao plano (001), de $2,5^\circ$ para $2,1$, $2,35$ e $2,4^\circ$, respectivamente, para os corantes amarelo, azul e vermelho, mostrando um aumento no espaçamento basal de 3531 pm para 3678, 3756 e 4204 pm, respectivamente, para os corantes vermelho, azul e amarelo. Este resultado sugere que a molécula de corante está interagindo dentro do espaço interlamelar, provocando um aumento do mesmo. Nota-se também o desaparecimento do pico em 2θ igual a 60° referente ao plano (060), o alargamento do pico em 2θ aproximadamente 20° referente ao plano (020) e o desaparecimento de picos entre 5 e 15° , sendo assim, é possível concluir que houve uma perda de ordem a longa distância após a adsorção dos corantes, porém a estrutura lamelar foi preservada.

Os difratogramas obtidos para a Si-APMP, mostrados na Figuras 55, mostram apenas uma diminuição na intensidade do pico, após a adsorção dos corantes, porém, a estrutura mesoporosa é mantida. Para a Si-COTA, mostrada na Figura 56, os picos não sofreram alteração significativa após a interação com os corantes, com exceção do vermelho, que apresentou diminuição na intensidade e mudança no perfil, sendo assim, para este corante houve uma diminuição no ordenamento.

Comparando-se os resultados de capacidade de adsorção obtidos para o Fil-COTA com outros adsorventes citados na literatura, conforme mostra a Tabela 13, nota-se que os valores encontrados neste trabalho são superiores. É interessante ressaltar que as condições experimentais e os corantes utilizados são diferentes em cada caso.

Tabela 13 – Comparação da capacidade máxima de adsorção (Q_0) do Fil-COTA envolvendo diferentes adsorventes e corantes reativos.

Adsorvente	Corante	$Q_0 / \text{mg g}^{-1}$	Referência
Fil-COTA	Amarelo reativo GR	1343	Este trabalho
Lodo ativado	Amarelo reativo 2	333,3	137
Algodão tratado	Amarelo reativo 23	302	138
Sepiolita	Amarelo reativo 176	169,1	139
Cinza volante	Amarelo reativo 84	37,26	140
<i>Penicillium oxalicum</i>	Amarelo reativo 145	137	141
Sílica mesoporosa com aminopropil	Amarelo reativo GR	23,37	66
Quitosana	Amarelo reativo 145	188	142
Fil-COTA	Azul reativo RN	1286	Este trabalho
Lodo ativado	Azul reativo 2	250	137
Cinza volante	Azul reativo 19	135,69	140
<i>Penicillium oxalicum</i>	Azul reativo 19	160	141
Quitosana	Azul reativo 222	199	143
Fil-COTA	Vermelho reativo RB	344	Este trabalho
Zeolita	Vermelho reativo 239	111,1	139
Cinza volante	Vermelho reativo 198	47,26	140
Casca de pinhão	Vermelho reativo 194	13,4	11
Carvão ativado	Vermelho brilhante HE-3B	120,48	144
<i>Penicillium oxalicum</i>	Vermelho reativo 241	122	141
Sílica mesoporosa com aminopropil	Vermelho reativo RB	24,10	66
Quitosana	Vermelho reativo 222	339	143

Para o corante amarelo o Fil-COTA apresentou valor de capacidade de adsorção de 1343 mg g^{-1} , dentre os outros adsorventes listados, o que possui o maior valor é o lodo ativado, com capacidade de adsorção igual a $333,3 \text{ mg g}^{-1}$. No caso do corante

azul, para o Fil-COTA o valor foi de 1286 mg g^{-1} e lodo ativado 250 mg g^{-1} . Para o vermelho, 344 mg g^{-1} e para quitosana 339 mg g^{-1} . Portanto, os resultados obtidos indicam que este material sintetizado é promissor na remoção de corantes industriais presentes em efluentes.

É interessante ressaltar que se empregou a técnica de titulação calorimétrica, que é uma ferramenta de fundamental importância para o conhecimento da termodinâmica química de um sistema. Muitas propriedades termodinâmicas de soluções das mais variadas naturezas são obtidas através de titulações calorimétricas [49,145,146]. Trata-se de um método que combina termoquímica e aplicação analítica, permitindo determinar, juntamente com a variação de entalpia, a constante de equilíbrio do processo estudado e, conseqüentemente, a variação da energia livre de Gibbs e a variação de entropia do sistema. Neste trabalho, esta técnica foi empregada visando à determinação dos efeitos energéticos relacionados à adsorção dos corantes aniônicos, presentes em solução, nas interfaces sólido/líquido dos materiais sintetizados.

A Figura 57, ilustra os dados obtidos para o Fil-COTA, utilizando-se o corante amarelo.

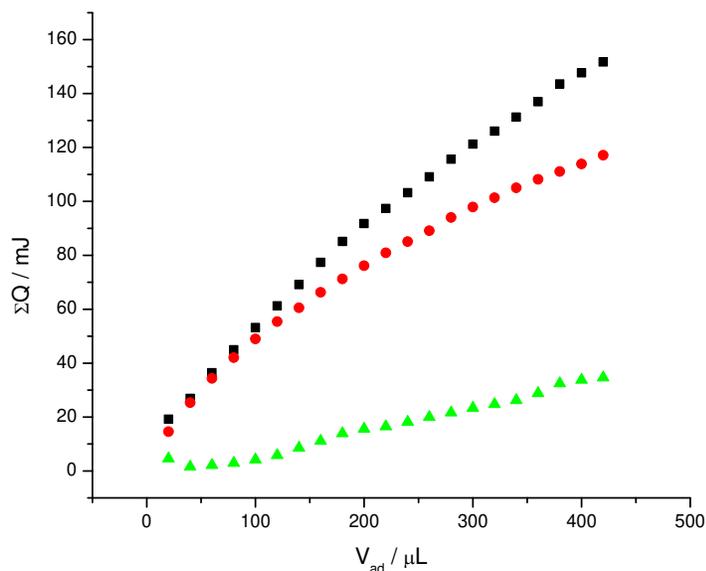


Figura 57 – Curvas de titulação calorimétrica Q_{res} (▲), Q_{tit} (■) e Q_{dil} (●), para o Fil-COTA com corante amarelo reativo GR.

Nota-se pelo perfil das curvas que o sistema não atinge o equilíbrio. Sendo assim, não foi possível ajustar estes dados experimentais à equação modificada de Langmuir aplicada à calorimetria. Uma possível explicação para este fato é que os sistemas envolvendo corantes possuem alta complexidade, devido ao tamanho das moléculas e interações entre elas. Existem várias interações contribuindo juntamente para a produção do efeito térmico registrado, entre elas: a interação eletrostática matriz/corante, a interação de van der Waals, energia de solvatação, impedimentos estéricos, formação de dímeros entre as moléculas do corante etc. Assim sendo, não foi possível monitorar o efeito térmico referente à interação envolvendo apenas o corante e o sólido.

4.9. Aplicação em efluentes reais

A aplicação de novos adsorventes no tratamento de efluentes industriais tem despertado grande interesse nos últimos anos. Assim sendo, os materiais sintetizados neste trabalho foram aplicados em amostras de efluentes reais, visando avaliar o desempenho dos mesmos para este tipo de aplicação.

Com base nos resultados obtidos nas isotermas de adsorção, citados no item 4.8.5., verificou-se que os materiais que apresentaram os melhores resultados frente aos corantes estudados foram os filossilicatos. Sendo assim, os mesmos foram escolhidos para os testes nas amostras reais de efluente.

4.9.1. Influência do pH

Os cinco filossilicatos sintetizados Fil-APTS, Fil-COTA, Fil-APMP, Fil-EDMP e Fil-DTMP foram colocados em contato com três amostras reais, sem o ajuste de pH e ajustando-se o pH para 7. O ajuste foi realizado com base nos valores ótimos de pH obtidos no item 4.8.3. Este teste foi realizado com o intuito de avaliar a necessidade de correção do pH para maximizar a adsorção.

Os resultados obtidos estão mostrados nas Figuras 58, 59 e 60, para os efluentes 1, 2 e 3, respectivamente. Nota-se que todos os compostos reduziram o valor de

absorbância quando comparados ao efluente bruto, porém, dentre os filossilicatos empregados, o que apresentou o melhor desempenho foi o Fil-COTA, mostrando absorbância muito próxima de zero, para as três amostras. O baixo valor de absorbância representa a maior redução na coloração. Para este material observa-se que não ocorreu mudança significativa no processo de adsorção ajustando-se o pH do meio. Assim, pode-se concluir que para o Fil-COTA não é necessário corrigir o pH do efluente real, antes do tratamento, eliminando-se então um estágio do processo. Este fato é de grande interesse do ponto de vista econômico e operacional. O excelente desempenho deste sólido conduziu à uma investigação mais aprofundada do mesmo.

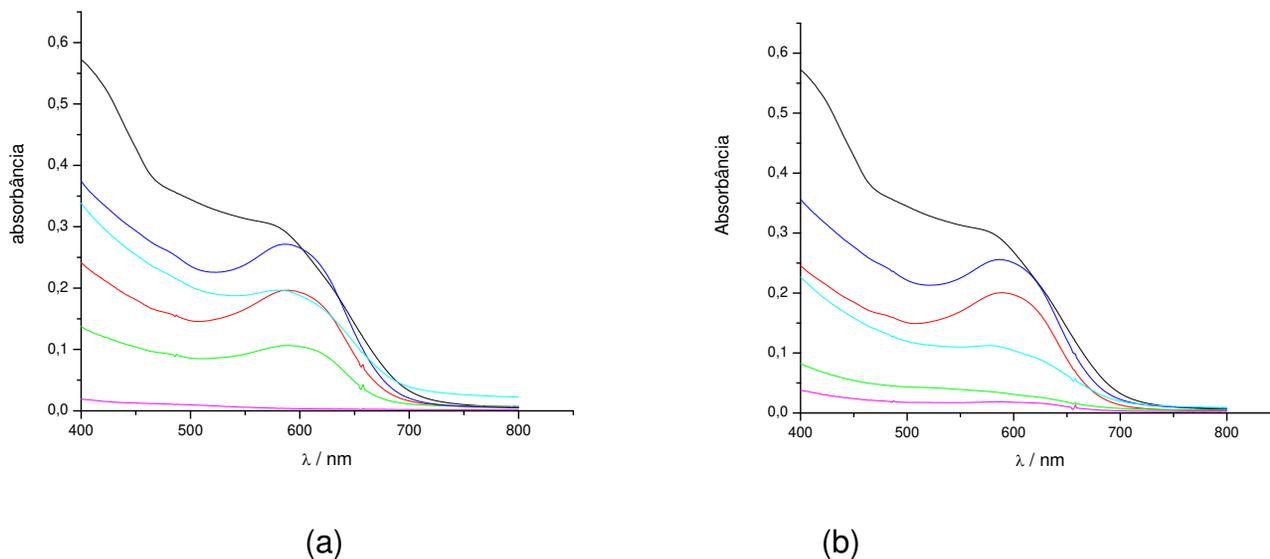


Figura 58 – Influência do pH no tratamento da amostra real 1, sendo (a) o tratamento sem o ajuste de pH e (b) em pH 7, para os filossilicatos Fil-APTS (—), Fil-COTA (—), Fil-APMP (—), Fil-EDMP (—), Fil-DTMP (—) e 6,0 cm³ de efluente bruto(—).

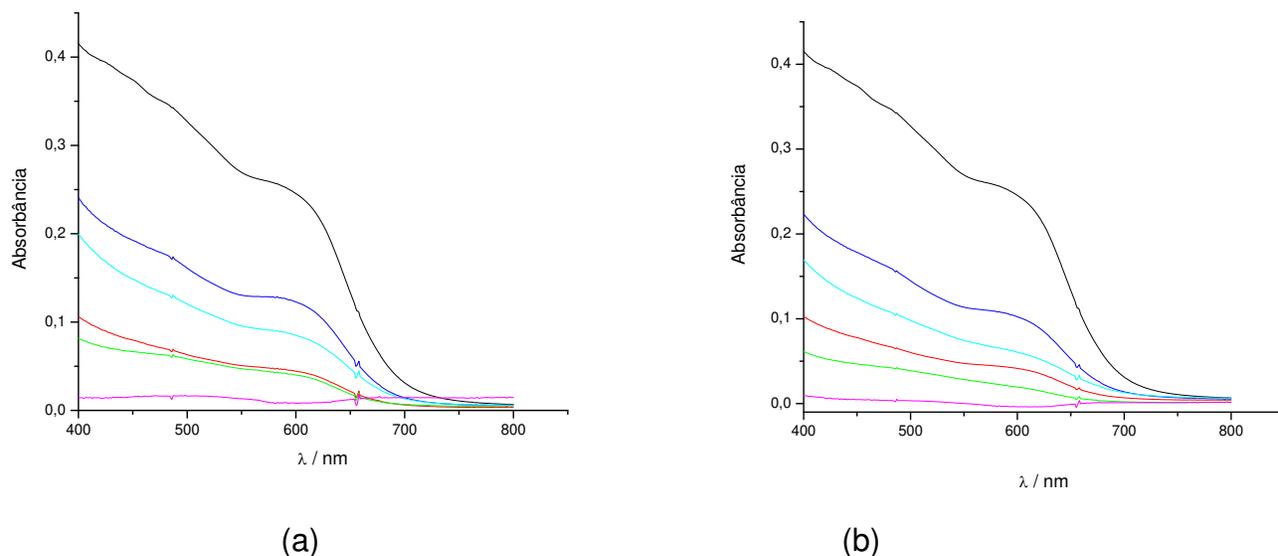


Figura 59 – Influência do pH no tratamento da amostra real 2, sendo (a) o tratamento sem o ajuste de pH e (b) em pH 7, para os filossilicatos Fil-APTS (—), Fil-COTA (—), Fil-APMP (—), Fil-EDMP (—), Fil-DTMP (—) e 6,0 cm³ de efluente bruto(—).

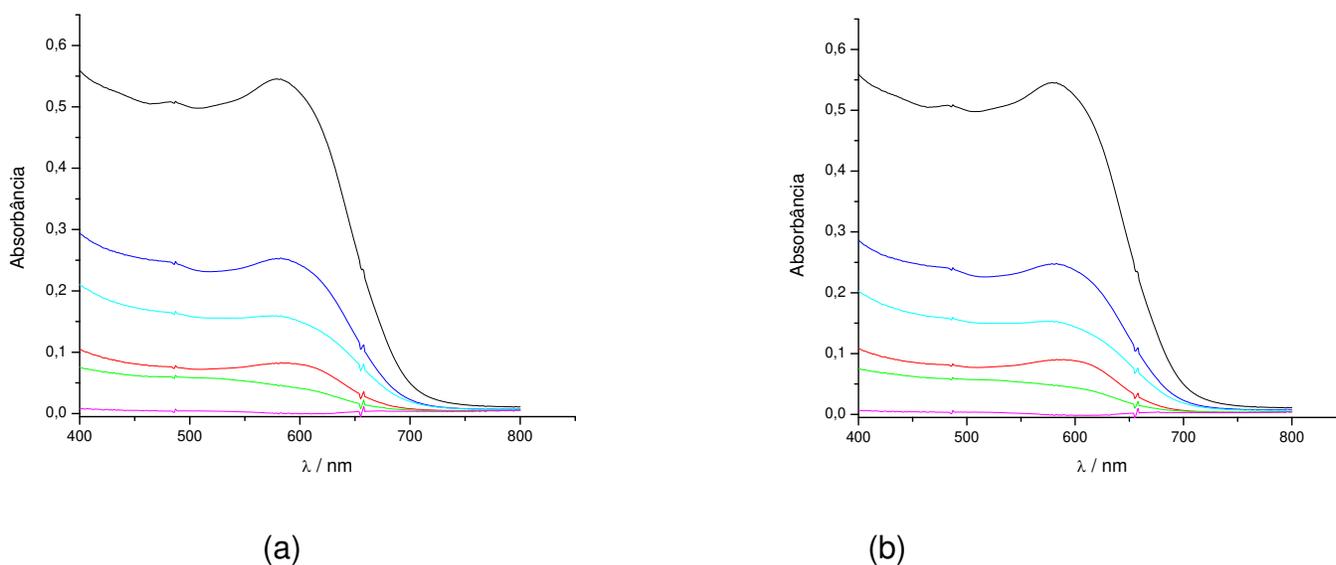


Figura 60 – Influência do pH no tratamento da amostra real 3, sendo (a) o tratamento sem o ajuste de pH e (b) em pH 7, para os filossilicatos Fil-APTS (—), Fil-COTA (—), Fil-APMP (—), Fil-EDMP (—), Fil-DTMP (—) e 6,0 cm³ de efluente bruto(—).

4.9.2. Influência do tempo

A amostra de efluente 1 foi escolhida para um estudo mais detalhado, empregando-se o Fil-COTA, já que a empresa que forneceu as três amostras informou que esta continha a maior quantidade de corantes reativos. O estudo da influência do tempo de contato no processo de adsorção está ilustrado na Figura 61, em que é possível observar os valores de absorvância em função do comprimento de onda, para os diferentes tempos estudados. Nota-se que após 3 h ocorreu sobreposição das curvas, mostrando que após este tempo ocorre a saturação da superfície do sólido, ou seja, a partir deste tempo não se observa alteração nos valores de absorvância. Portanto, a partir de 3 h, atinge-se o equilíbrio na adsorção, sendo este o tempo mínimo de contato para garantir a máxima adsorção.

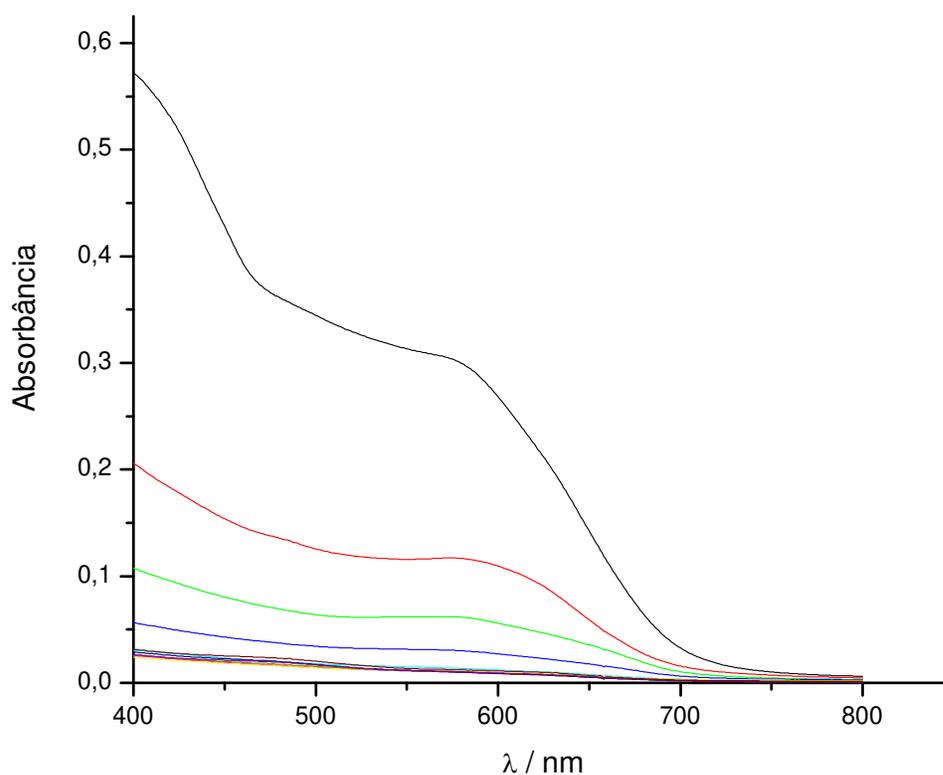


Figura 61 – Influência do tempo de contato no tratamento de $6,0 \text{ cm}^3$ da amostra de efluente 1 (—), empregando-se aproximadamente 20 mg de Fil-COTA. Após 0,5 h (—), 1 h (—), 2 h (—), 3 h (—), 4 h (—), 6 h (—), 8 h (—), 12 h (—), 24 h (—) e 48 h (—).

4.9.3. Influência da massa

Este experimento foi realizado para avaliar a dosagem correta de adsorvente em função do volume de efluente a ser tratado.

Os resultados obtidos para verificar a influência da massa em contato com o mesmo volume de efluente 1, estão ilustrados na Figura 62. Observa-se que a partir de 15 mg de material os valores de absorvância permanecem os mesmos, sendo assim, considera-se esta a quantidade mínima a ser empregada no tratamento de 6,0 cm³ deste efluente. Com base nestes resultados, a relação massa de adsorvente/volume de efluente foi determinada, sendo o valor obtido igual a 2,5 g dm⁻³, ou seja, uma massa de 2,5 g de adsorvente é necessária para o tratamento de 1 dm³ de efluente.

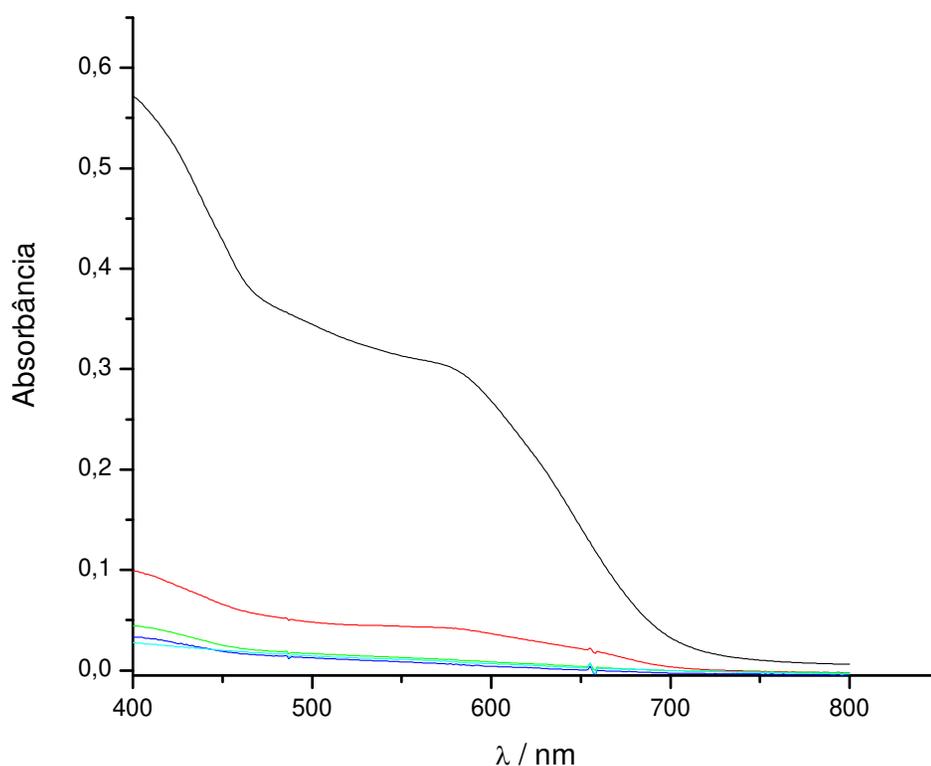


Figura 62 – Influência da massa no tratamento de 6,0 cm³ da amostra de efluente 1 (—), empregando-se 5 mg (—), 10 mg (—), 15 mg (—) e 20 mg (—) de Fil-COTA .

4.9.4. Tratamento das amostras reais nas condições otimizadas

Após a otimização das condições experimentais como pH, tempo de contato e massa, empregou-se o Fil-COTA no tratamento das três amostras de efluentes reais, porém, extrapolando-se as condições para uma escala maior. Empregou-se 200 cm³ das amostras de efluente sem o ajuste de pH, o tempo de contato foi de 6 h e a quantidade de Fil-COTA empregada foi de 500 mg. Os resultados obtidos estão mostrados na Figura 63, 64 e 65, as quais se observam a variação da absorbância em função do comprimento de onda.

Observa-se em todos os casos que após o tratamento os valores de absorbância sofreram grandes reduções, sendo muito próximos à zero. Este resultado revela que o Fil-COTA apresentou um ótimo desempenho como adsorvente. As fotos mostradas juntamente com cada curva ilustram a coloração das amostras antes e após o tratamento. Nota-se que ocorreu uma mudança expressiva na coloração após o tratamento, sendo que a cor resultante é praticamente incolor. Esta análise visual permite comprovar mais uma vez o excelente desempenho deste material como adsorvente.

Algumas características dos efluentes foram monitoradas antes e após o tratamento com o intuito de se verificar possíveis alterações. A Tabela 14 relaciona estas características. Observa-se que o pH dos efluentes não sofreu alteração significativa após o tratamento com o filossilicato, notou-se apenas pequenas reduções no caso dos efluentes 1 e 2, de pH 9,6 para 9,3, no primeiro caso e de pH 9,9 para 9,5, no segundo caso.

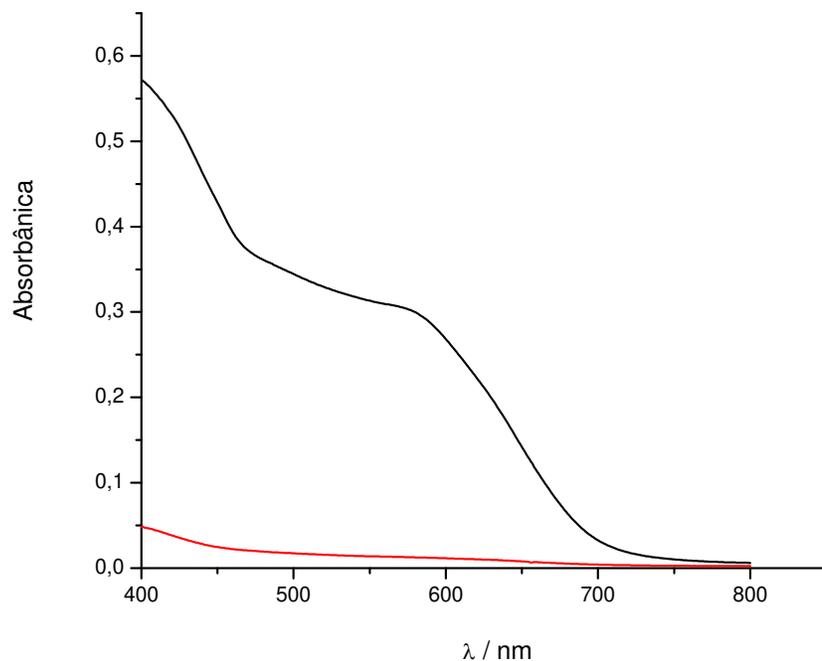


Figura 63 – Tratamento de 200 cm^3 de efluente 1, empregando-se 500 mg de Fil-COTA, sem o ajuste de pH e tempo de contato de 6 h, sob agitação, sendo o Fil-COTA (—) e o efluente bruto (—). A foto ilustra a coloração do efluente bruto à esquerda e do efluente tratado à direita.

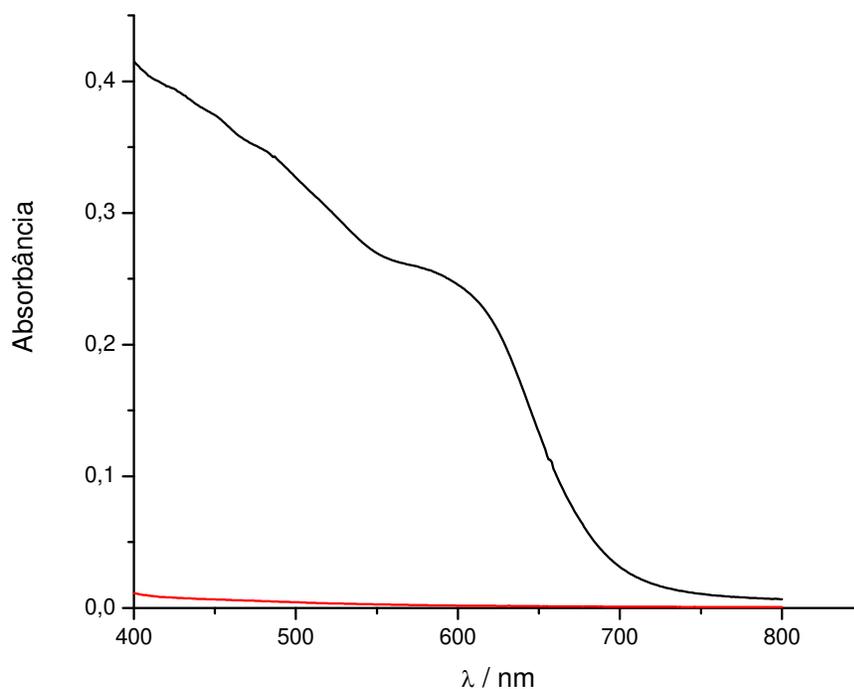


Figura 64 – Tratamento de 200 cm³ de efluente 2, empregando-se 500 mg de Fil-COTA, sem o ajuste de pH e tempo de contato de 6 h, sob agitação, sendo o Fil-COTA (—) e o efluente bruto (—). A foto ilustra a coloração do efluente bruto à esquerda e do efluente tratado à direita.

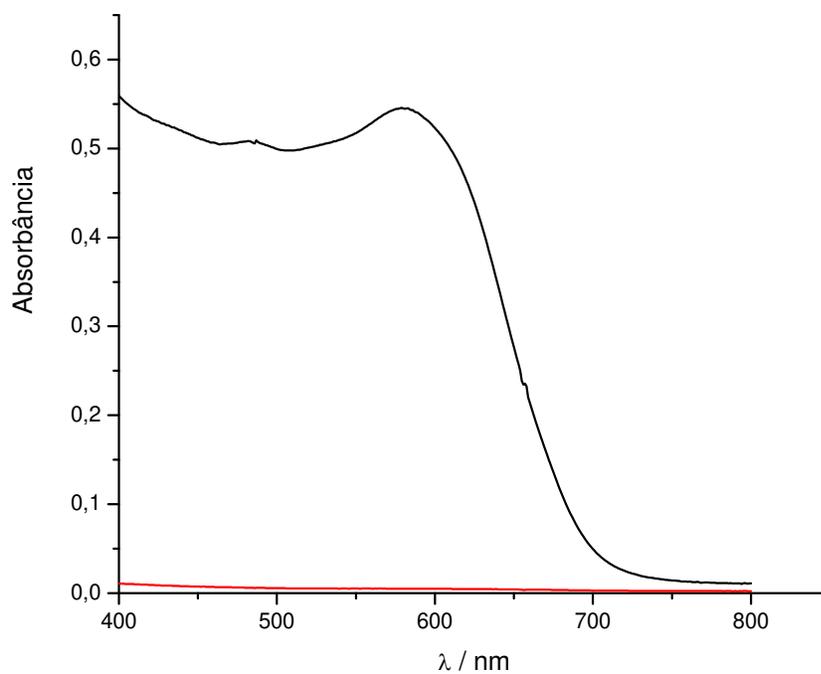


Figura 65 – Tratamento de 200 cm^3 de efluente 3, empregando-se 500 mg de Fil-COTA, sem o ajuste de pH e tempo de contato de 6 h, sob agitação, sendo o Fil-COTA (—) e o efluente bruto (—). A foto ilustra a coloração do efluente bruto à esquerda e do efluente tratado à direita.

Tabela 14 – Características dos efluentes têxteis antes e após o tratamento com Fil-COTA.

Características	Efluente 1	Efluente 2	Efluente 3
	Bruto / Tratado	Bruto / Tratado	Bruto / Tratado
pH	9,6 / 9,3	9,9 / 9,5	9,3 / 9,3
Absorbância em 417 nm	0,538 / 0,040	0,399 / 0,008	0,537 / 0,009
Absorbância em 516 nm	0,332 / 0,016	0,308 / 0,004	0,499 / 0,005
Absorbância em 590 nm	0,287 / 0,012	0,253 / 0,002	0,539 / 0,005
Turbidez (NTU)	140,0 / 3,3	70,0 / 20,0	38,0 / 4,7
Demanda Química de Oxigênio (DQO) (mgO₂ dm⁻³)	2898 / 1873	1315 / 593	1044 / 569

Com relação aos valores de absorbância nos comprimentos de onda de 417, 516 e 590 nm, que são os comprimentos de onda de máxima adsorção para os corantes amarelo reativo GR, vermelho reativo RB e azul reativo RN, respectivamente, observou-se fortes reduções após o tratamento, para os três efluentes estudados, sendo muito próximos de zero. Estas medidas foram importantes para a determinação da eficiência do processo de adsorção, calculada pela equação (4):

$$E(\%) = (A_0 - A/A_0) \times 100 \quad (4)$$

sendo A_0 a absorbância do efluente bruto e A a absorbância após o tratamento. Os valores obtidos estão relacionados na Tabela 15. Nota-se um alto valor na porcentagem de eficiência para os efluentes 2 e 3, muito próximos de 100 %, para os três comprimentos de onda estudados. Já para o efluente 1, esta eficiência foi ligeiramente menor, sendo 93, 95 e 96 %, para os comprimentos de onda de 417, 516 e 590 nm, respectivamente. Estes resultados confirmam novamente o bom desempenho deste filossilicato para a remoção de corantes.

Tabela 15 – Determinação da porcentagem de eficiência e redução de DQO e turbidez, no tratamento dos efluentes reais com Fil-COTA.

Efluente	Eficiência / % ($\lambda = 417\text{nm}$)	Eficiência / % ($\lambda = 516\text{nm}$)	Eficiência / % ($\lambda = 590\text{nm}$)	% Redução DQO	% Redução Turbidez
1	93	95	96	35	98
2	98	99	99	55	71
3	98	99	99	45	88

A turbidez é uma medida do espalhamento de luz produzido pela presença de partículas coloidais ou em suspensão e é expressa como unidade nefelométrica de turbidez (NTU - *Nephelometric Turbidity Unity*) [147].

Analisando-se a Tabela 14, observa-se que a turbidez dos efluentes também sofreu redução expressiva, de 140,0 para 3,3 NTU, de 70,0 para 20,0 NTU e de 38,0 para 4,7 NTU, respectivamente, para os efluentes 1, 2 e 3. A porcentagem de redução da turbidez foi calculada e os valores obtidos encontram-se na Tabela 15. Observa-se que para o efluente 1, a redução da turbidez foi elevada, próxima a 100 %. Nos demais casos esta redução foi de 71 % para o efluente 2 e 88 % para o efluente 3.

A Demanda Química de Oxigênio, identificada pela sigla DQO, é um parâmetro indispensável nos estudos de caracterização de esgotos sanitários e de efluentes industriais, ela avalia a quantidade de oxigênio dissolvido (OD) consumido em meio ácido que leva à degradação de matéria orgânica. A análise dos valores de DQO em efluentes e em águas de superfície é uma das mais expressivas para determinação do grau de poluição da água, esta análise reflete a quantidade total de componentes oxidáveis, seja carbono ou hidrogênio de hidrocarbonetos, nitrogênio (de proteínas, por exemplo), ou enxofre e fósforo de detergentes. A DQO pode ser considerada como um processo de oxidação química, onde se emprega o dicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$). Neste processo, o carbono orgânico de um carboidrato, por exemplo, é convertido em gás carbônico e água. [148]

As medidas de DQO foram monitoradas antes e após o tratamento dos efluentes, e estão ilustradas na Tabela 14, observa-se em todos os casos uma redução nos valores após o tratamento. Determinou-se a porcentagem de redução da DQO, conforme mostra a Tabela 15, e observou-se uma redução de 35, 55 e 45%, para os efluentes 1, 2 e 3, respectivamente. Esta redução na DQO se deve ao fato do filossilicato estar removendo as moléculas de corantes da solução, ou seja, reduzindo o número de substâncias orgânicas do meio, o que reflete em um menor valor de DQO.

Portanto, a partir dos resultados obtidos no tratamento das amostras reais de efluente pode-se concluir que o filossilicato Fil-COTA é um adsorvente promissor no tratamento de efluente têxtil.

Os estudos envolvendo a aplicação de novos adsorventes para o tratamento de efluentes industriais são muito amplos, envolvendo várias áreas do conhecimento. Este trabalho explorou alguns aspectos relacionados ao processo de adsorção, porém, é interessante ressaltar que as possibilidades são inúmeras e outros aspectos ainda podem ser explorados como, por exemplo, o estudo cinético do processo de adsorção, a aplicação de diferentes modelos matemáticos para ajuste de dados experimentais para efeito de comparação, estudos envolvendo a recuperação do adsorvente, entre outros.

5. CONCLUSÃO

A síntese dos filossilicatos de magnésio contendo diferentes agentes sililantes foi realizada com sucesso, conforme comprovado através das técnicas de caracterização empregadas. Estes materiais apresentaram estrutura lamelar semelhante ao talco natural, 2:1 trioctahédrica, confirmada por difratometria de raios X, sendo que o espaço interlamelar aumenta com o aumento do tamanho da cadeia orgânica do silano utilizado. A análise elementar revelou que estes compostos possuem um alto grau de funcionalização, muito superiores aqueles encontrados para as sílicas mesoporosas, sendo que o grau de funcionalização é inversamente proporcional ao tamanho da cadeia do agente sililante empregado.

As sílicas mesoporosas foram sintetizadas com sucesso através da rota sol-gel, empregando-se o CTAB como direcionador. Os materiais apresentaram elevados valores de área superficial, determinados pelo método BET. Os valores de diâmetro médio de poro mostram que estes compostos estão na fronteira com os materiais microporosos.

A ressonância magnética nuclear no estado sólido para carbono e silício permitiu confirmar a presença da cadeia orgânica ligada covalentemente à matriz inorgânica, através da ligação Si-C.

Os dados de termogravimetria mostraram que os filossilicatos possuem estabilidade térmica adequada para a aplicação como adsorvente. Esta estabilidade térmica é inversamente proporcional ao tamanho da cadeia orgânica do agente sililante imobilizado.

O estudo da interação dos sólidos sintetizados com os corantes amarelo reativo GR, vermelho reativo RB e azul reativo RN utilizados em indústria têxtil mostraram que estes materiais podem ser utilizados em uma ampla faixa de pH, sendo que as condições ótimas de adsorção se encontram próximas ao pH neutro, sendo pH 7 para os corantes amarelo e vermelho e pH da água desionizada, em torno de 6,1, para o azul. Estes resultados revelam que os novos materiais podem ser aplicados em condições brandas de pH, sendo uma grande vantagem do ponto de vista econômico e ambiental.

Os resultados mostraram que o tempo necessário para atingir o equilíbrio na adsorção é variável, dependendo do corante e do material, mas de maneira geral, em 1440 min este equilíbrio já foi atingido para a maioria dos materiais, com exceção do Fil-COTA com corante amarelo, sendo este tempo de 1800 min.

As maiores capacidades de adsorção foram observadas nos filossilicatos, provavelmente devido ao alto grau de funcionalização dos mesmos.

A ordem de adsorção encontrada para os corantes amarelo e azul foi Fil-COTA > Fil-APMP > Si-APMP > Si-COTA, já para o vermelho foi Fil-APMP > Fil-COTA > Si-COTA > Si-APMP.

O material que apresentou os melhores resultados de adsorção foi o Fil-COTA, que é um sólido já carregado positivamente devido à presença do grupo amônio, o que facilita a interação eletrostática com os corantes aniônicos. Além disso, este composto possui uma longa cadeia, contendo dezoito átomos de carbono, favorecendo a interação hidrofóbica matriz/corante por meio de interação fraca do tipo van der Waals. Os resultados de capacidade de adsorção obtidos neste trabalho são muito superiores a alguns dados relatados na literatura.

Após o processo de adsorção, os filossilicatos apresentaram uma diminuição da ordem a longa distância devido à presença da molécula orgânica do corante. No caso do Fil-APMP com corante amarelo, ocorreu a esfoliação da estrutura lamelar. Para o Fil-COTA ocorreu um aumento no espaçamento basal, com a preservação do arranjo lamelar, sugerindo que os corantes estão interagindo dentro do espaço interlamelar. As sílicas mesoporosas não sofreram alteração estrutural.

O emprego dos filossilicatos sintetizados no tratamento de amostras de efluentes reais indicaram que o pH do meio não necessita de ajuste. O Fil-COTA apresentou o melhor resultado, após 3 h de contato ocorreu a saturação da superfície, sendo necessário uma massa mínima de 15 mg por 6,0 cm³, ou seja, 2,5 g dm⁻³.

As três amostras de efluentes reais foram fortemente descoloridas quando tratadas com o Fil-COTA nas condições otimizadas. O pH não sofreu alteração significativa após o tratamento. Porém, os valores de absorvância, turbidez e DQO tiveram mudanças expressivas. Observou-se um alto valor na porcentagem de eficiência para os efluentes 2 e 3, muito próximo de 100 %. Para o efluente 1, que contém a maior quantidade de

corantes reativos, esta eficiência foi ligeiramente menor, variando de 93 à 96 %. A DQO sofreu redução de 35, 55 e 45 %, para os efluentes 1, 2 e 3, respectivamente. A turbidez reduziu 98, 71 e 88 %, para as amostras 1, 2 e 3, respectivamente.

Com base nos resultados obtidos neste trabalho, pode-se afirmar que o filossilicato de magnésio contendo cloreto de octadecildimetil(3-trimetoxissililpropil)amônio, Fil-COTA, é um adsorvente promissor no tratamento de efluentes têxteis.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] A. Kunz, P. Peralta-Zamora, S.G. Moraes, N. Durán, *Quim. Nova*, 25 (2002) 78.
- [2] <http://brasilatual.com.br/sistema/?p=786> consultado 29/04/09 às 11:48
- [3] E.Y.O. Bastian, J.L.S. Rocco, E.S. Martin, “Guia técnico ambiental da indústria têxtil”, CETESB : SINDITÊXTIL, São Paulo, (2009).
- [4] M.M.D. Leão, E.V. Carneiro, W.K. Schwabe, E.D.L. Ribeiro, Z.S.C. Torquetti, A.F.S. Soares, M.L.F. Neto, “Controle Ambiental na Indústria Têxtil: Acabamento de Malhas”, SEGRAC Editora e Gráfica, Belo Horizonte, (2002).
- [5] R.M. Dallago, A. Smaniotto, *Quim. Nova*, 28 (2005) 433.
- [6] A.P.S. Immich, “Remoção de corantes de efluentes têxteis utilizando folhas de azadirachta indica como adsorvente”, Dissertação de Mestrado, UFSC, Florianópolis, (2006).
- [7] C.C.I. Guaratini, M.V.B. Zanoni, *Quim. Nova*, 23 (2000) 71.
- [8] N. Durán, S.G. Morais, R.S. Freire, *Chemosphere*, 40 (2000) 369.
- [9] A.A.D. Neto, T.N.C. Dantas, L.T.C. Beltrame, M.C.P.A. Moura, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 79 (2004) 645.
- [10] S. Chakraborty, J.K. Basu, S. De, S. DasGupta, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45 (2006) 4732.
- [11] E.C. Lima, B. Royer, J.C.P. Vagheti, N.M. Simona, B.M. Cunha, F.A. Pavan, E.V. Benvenuttia, R. Cataluña-Veses, C. Aioldi, *J. Hazard. Mater.*, 155 (2008) 536.
- [12] S. Rosa, M.C.M. Laranjeira, H.G. Riela, V.T. Fávere, *J. Hazard. Mater.*, 155 (2008) 253.
- [13] Y. Ozdemir, M. Dogan, M. Alkan, *Microporous Mesoporous Mater.*, 96 (2006) 419.
- [14] M. V. B. Zanoni, P. A. Carneiro, *Ciência Hoje*, 29 (2001) 61.

- [15] R. Bertazzoli, R. Pelegrini, *Quim. Nova*, 25 (2002) 477.
- [16] E.A. Clarke, R. Anliker, "Organic dyes and pigments, Handbook of Environmental Chemistry, Anthropogenic Compounds", Springer, New York, (1980).
- [17] C.I. Pearce, J.R. Lloyd, J.T. Guthrie, *Dyes Pigments*, 58 (2003) 179.
- [18] Z. Aksu, *Process Biochem.*, 40 (2005) 997.
- [19] G. Crini, *Bioresour. Technol.*, 97 (2006) 1061.
- [20] Z. Aksu, S. Tezer, *Process Biochem.*, 40 (2005) 1347.
- [21] R.O.A. Lima, A.P. Bazo, D.M.F. Salvadori, C.M. Rech, D.P. Oliveira, G.A. Umbuzeiro, *Mutat. Res.*, 626 (2007) 53.
- [22] O. Tunay, *Water Sci. Technol.*, 34 (1996) 9.
- [23] Y. Anjaneyulu, N.S. Chary, D.S.S.D. Raj, *Environ. Sci. Biotechnol.*, 4 (2005) 245.
- [24] E. Forgacs, C. Tibor, O. Gyula, *Environ. Int.*, 30 (2004) 953.
- [25] T. Robinson, G. McMullan, R. Marchant, P. Nigam, *Bioresour. Technol.* 77 (2001) 247.
- [26] E. Kusvuran, O. Gulnaz, S. Irmak, M.O. Atanur, I.H. Yavuz, O. Erbatur, *J. Hazard. Mater.*, 109 (2004) 85.
- [27] P.C. Vandevivere, R. Bianchi, W. Verstrate, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 72 (1998) 289.
- [28] P. W. Atkins, "Physical Chemistry", Oxford University Press, 4^a. Ed., New York, (1994).
- [29] C. Airoidi, R.F. Farias, *Quim Nova*, 23 (2000) 496.
- [30] M. Sekar, V. Sakthi, S. Rengaraj, *J. Colloid Interface Sci.*, 279 (2004) 307.
- [31] J. A. A. Sales, G. C. Petrucelli, F. J. V. E. Oliveira, C. Airoidi, *J. Colloid Interface Sci.*, 315 (2007) 426.

- [32] L. N. H. Arakaki, A. P. M. Alves, E. C. Silva Filho, M. G. Fonseca, S. F. Oliveira, J. G. P. Espínola, C. Airoidi, *Thermochim. Acta*, 453 (2007) 72.
- [33] O. G. Silva, E. C. Silva Filho, M. G. Fonseca, L. N. H. Arakaki, C. Airoidi, *J. Colloid Interface Sci.*, 302 (2006) 485.
- [34] J. A. A. Sales, A. G. S. Prado, C. Airoidi, *Surf. Sci.*, 590 (2005) 51.
- [35] D.C.W. Tsang, J. Hu, M.Y. Liu, W. Zhang, K.C.K. Lai, I.M.C. Lo, *Water Air Soil Pollut.*, 184 (2007) 141.
- [36] A.R. Dincer, Y. Gunes, N. Karakaya, E. Gunes, *Bioresour. Technol.*, 98 (2007) 834.
- [37] R.L. Tseng, S.K. Tseng, F. Wu, *Colloids Surf. A*, 279 (2006) 69.
- [38] J.J.M. Órfão, A.I.M. Silva, J.C.V. Pereira, S.A. Barata, I.M. Fonseca, P.C.C. Faria, M.F.R. Pereira, *J. Colloid Interface Sci.*, 296 (2006) 480.
- [39] C. Raghauachrya, *Chem.Eng. World*, 32 (1997) 53.
- [40] K. C. L. N. Rao, K. Krishnaiah, A. Shutosh, *Indian J. Chem. Technol.*, 1 (1994) 13.
- [41] R. Sivaraj, C. Namasivayam, K. Kadirvelu, *Waste Manage.*, 21 (2001) 105.
- [42] F.A. Pavan, Y. Gushikem, A.S. Mazzocato, S.L.P. Dias, E.C. Lima, *Dyes Pigments*, 72 (2007) 256.
- [43] Z. Aksu, *Process Biochem.*, 40 (2005) 997.
- [44] P. Janos, H. Buchtová, M. Rýznarová, *Water Res.*, 37 (2003) 4938.
- [45] M.A. Al-Ghouti, M.A.M. Kraisheh, S.J. Allen, M.N. Ahmad, *J. Environ. Manage.*, 69 (2003) 229.
- [46] M.T. Sulak, E. Demirbas, M. Kobya, *Bioresour. Technol.*, 98 (2007) 2590.
- [47] L.C. Morais, O.M. Freitas, E.P. Gonçalves, L.T. Vasconcelos, C.G. G. Beca, *Water Res.* 33 (1999) 979.

- [48] W.H. Cheung, Y.S. Szeto, G. McKay, *Bioresour. Technol.*, 98 (2007) 2897.
- [49] E. Longhinotti, F. Pozza, L. Furlan, M.N.M. Sanches, M. Klug, M.C.M. Laranjeira, V.T. Fávere, *J. Braz. Chem. Soc.*, 9 (1998) 435.
- [50] M.N.V.R. Kumar, *React. Funct. Polym.*, 46 (2000) 1.
- [51] F.Wu, R. Tseng, R. Juang, *Water Res.*, 35 (2001) 613.
- [52] M.S. Chiou, H.Y. Li, *J. Hazard. Mater.*, 93 (2002) 233.
- [53] I. Uzun, *Dyes Pigments*, 70 (2006) 76.
- [54] M.S. Chiou, G.S. Chuang, *Chemosphere*, 62 (2006) 731.
- [55] G. Akkaya, I. Uzun, F. G"uzel, *Dyes Pigments*, 73 (2007) 168.
- [56] Y.S. Ho, W.T. Chiu, C.C. Wang, *Bioresour. Technol.*, 96 (2005) 1285.
- [57] A. Safa Ozcan, B. Erdem, A. Ozcan, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Aspect*, 266 (2005) 73.
- [58] A.S. Ozcan, A. Ozcan, *J. Colloid Interface Sci.*, 276 (2004) 39.
- [59] A.S. Ozcan, S. Tetik, A. Ozcan, *Sep. Sci. Technol.*, 39 (2004) 301.
- [60] M. Alkan, O. Demirbas, M. Dogan, *Microporous Mesoporous Mater.*, 101 (2007) 388.
- [61] R.G. Harris, J.D. Wells, B.B. Johnson, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspect*, 180 (2001) 131.
- [62] C.C. Wang, L.C. Juang, T.C. Hsu, C.K. Lee, J.F. Lee, F.C. Huang, *J. Colloid Interface Sci.*, 273 (2004) 80.
- [63] M. Ogawa, R. Kawai, K. Kuroda, *J. Phys. Chem.*, 100 (1996) 16218.
- [64] A.R. Auxilio, P.C. Andrews, P.C. Junk, L. Spiccia, D. Neumann, W. Raverty, N. Vanderhoek, J.M. Pringlec, *J. Mater. Chem.*, 18 (2008) 2466.

- [65] F.A. Pavan, S.L.P. Dias, E.C. Lima, E.V. Benvenuti, *Dyes Pigments*, 76 (2008) 64.
- [66] A.R. Cestari, E.F.S. Vieira, G.S. Vieira, L.E. Almeida, *J. Colloid Interface Sci.* 309 (2007) 402.
- [67] M. G. Fonseca, C. Airoidi, *Quim. Nova*, 26 (2003) 699.
- [68] S. Yariv, H. Cross, "Organo-Clay and Interactions", Marcel dekker, New York, (2002).
- [69] G. C. Petrucelli, "Síntese, caracterização e termoquímica de materiais lamelares nanoestruturados derivados de magadeíta", Tese de Doutorado, IQ-UNICAMP, Campinas, (2008)
- [70] P. Liu, *Appl. Clay Sci.*, 38 (2007) 64.
- [71] B. Velde, "Introduction to clay Minerals", Chapman & Hall, Londres, (1992)
- [72] M. G. Fonseca, "Crisotila e filossilicatos sintéticos de magnésio e cobre modificados com grupos amonis e mercaptopropil – síntese, caracterização, adsorção de cátions metálicos e calorimetria", Tese de Doutorado, IQ-UNICAMP, Campinas, (2000).
- [73] G. W. Brindeley, G. Brown, "Crystal Structures of clay Minerals and their X-Ray Identification", 1th ed., Mineralogical Society, London, (1980).
- [74] R. S. Hiratsuka, C. V. Santilli, S. H. Pulcinelli, *Quim. Nova*, 18 (1995) 171.
- [75] C. J. Brinker, G. W. Scherrer, *Sol-Gel Science*, "Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing", Academic, San Diego, (1990).
- [76] P. T. Tanev, T. J. Pinnavaia, *Science*, 267 (1995) 865.
- [77] X. Liu, J. Li, L. Zhou, D. Huang, Y. Zhou, *Chem. Phys. Lett.*, 415 (2005) 198.
- [78] J. A. A. Sales, A. G. S. Prado, C. Airoidi, *Surface Sci.*, 590 (2005) 51.
- [79] M. G. Fonseca, C. R. Silva, C. Airoidi, *Langmuir*, 15 (1999) 5048.
- [80] M.G. Fonseca, J.S. Barone, C. Airoidi, *Clays Clay Miner.*, 48 (2000) 638.

- [81] C.R. Silva, M.G. Fonseca, J.S. Barone, C. Airoidi, *Chem. Mater.*, 14 (2002) 175.
- [82] M. G. da Fonseca and C. Airoidi, *J. Mater. Chem.*, 10 (2000) 1457.
- [83] S. L. Burkett, A. Press, S. Mann, *Chem. Mater.*, 9 (1997) 1071.
- [84] M.G. da Fonseca, E.C. da Silva Filho, R.S.A. Machado Junior, L.N.H. Arakaki, J.G.P. Espínola, C. Airoidi, *J. Solid State Chem.*, 177 (2004) 2316.
- [85] S.C. Holmström, A.J. Patil, M. Butler, S. Mann, *J. Mater. Chem.*, 17 (2007) 3894.
- [86] V.G. Kessler, G.I. Spijksma, G.A. Seisenbaeva, S. Hakansson, D.H.A. Brank, H.J.M. Bouwmeester, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 40 (2006) 163.
- [87] C.R. Silva, C. Airoidi, *J. Colloid Interface Sci.*, 195 (1997) 381.
- [88] I.M. El-Nahhal, N.M. El-Ashgar, *J. Organometal. Chem.*, 692 (2007) 2861.
- [89] K. Kurt, T. Asefa, N. Coombs, M. Jaroniec, G. A. Ozin, *J. Mater. Chem.*, 12 (2002) 3452.
- [90] K. A. Carrado, L. Xu, R. Csencsits, J. V. Muntean, *Chem. Mater.*, 13 (2001) 3766.
- [91] M. Richard-Plouet, S. Vilminot, M. Guillot, M. Kurmoo, *Chem. Mater.*, 14 (2002) 3829.
- [92] Y. Fukushima, M. Tami, *Chem. Commun.*, 24 (1995) 241.
- [93] L. Ukrainczyk, R.A. Bellman, A.B. Anderson, *J. Phys. Chem. B*, 101 (1997) 531.
- [94] N.T. Whilton, S.L. Burkett and S. Mann, *J. Mater. Chem.*, 8 (1998) 1927.
- [95] A.S.O. Moscofian, C. Airoidi, *J. Hazard. Mater.*, 160 (2008) 63.
- [96] R.F. Farias, "Química de coordenação: fundamentos e atualidades", Átomo, Campinas, (2005).
- [97] J.A.A. Sales, G.C. Petrucelli, F.J.V.E. Oliveira and C. Airoidi, *J. Colloid Interface Sci.*, 297 (2006) 95.

- [98] I. De Vynk, *Silicates Industries*, 3 (1980) 51.
- [99] IUPAC Manual of symbols and Terminology, *Pure Appl. Chem.*, 31 (1972) 578.
- [100] C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, J.S. Beck, *Nature*, 359 (1992) 710.
- [101] J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Schmitt, C.T.W. Chu, D.H. Olson, E.W. Sheppard, S.B. McCullen, J. B. Higgins, J.L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.*, 114 (1992) 10834.
- [102] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, C. F. Chemelka, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.*, 120 (1998) 6024.
- [103] U. Ciesla, F. Schuth, *Microporous Mesoporous Mater.*, 27 (1999) 131.
- [104] C.Y. Mou, H.P. Lin, *Pure Appl. Chem.*, 72 (2000) 137.
- [105] J.H. Kwak, J.E. Herrera, J.Z. Hu, Y. Wang, C.H.F. Peden, *Appl. Catal. A: Gen.*, 300 (2006) 109.
- [106] C.R.Silva, I.C.S.F. Jardim, C. Airoidi, *J. Chromatogr. A.*, 913 (2001) 65.
- [107] K. Kurt, T. Asefa, N. Coombs, M. Jaroniec, G. A. Ozin, *J. Mater. Chem.*, 12 (2002) 3452.
- [108] R. Richer, L. Mercier, *Chem. Mater.*, 13 (2001) 2999.
- [109] J.A.A. Sales, A.G.S. Prado, C. Airoidi, *Surface Sci.*, 590 (2005) 51.
- [110] C.C. Chen, E. J. Mckimmy, T. J. Pinavaia, K. F. Hayes, *Environ. Sci. Technol.*, 38 (2003) 4758.
- [111] T.J. Barton, L.M. Bull, W.G. Klemperer, D.A. Loy, B. McEnaney, M. Misono, P.A. Monson, G. Pez, G.W. Scherer, J.C. Vartulli, O.M. Yaghi, *Chem. Mater.*, 11 (1999) 2633.
- [112] P.T. Tanev, T.J. Pinnavaia, *Science*, 267 (1995) 865.

- [113] S.A. Bagshaw, E. Prouzet, T.J. Pinnavaia, *Science*, 269 (1995) 1241.
- [114] C.Y. Chen, H.X. Li, M.E. Davis, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2 (1993) 17.
- [115] V. Ganesan, A. Walcarius, *Langmuir*, 20 (2004) 3632.
- [116] O.P. Ferreira, “Desenvolvimento de materiais porosos bidimensionais, à base de Al^{3+} e M^{2+} (Zn, Mg), para uso na remediação de efluentes de indústrias têxteis”, Dissertação de Mestrado, IQ-UNICAMP, Campinas, (2001).
- [117] M.G. Fonseca, C. Airoidi, *J. Chem. Soc., Dalton Trans*, 21 (1999) 3687.
- [118] C.J Brinker, G.W. Scheres, *Sol-gel Science – The Physics and Chemistry of sol-gel processing*, Academic Press, New York, 1990.
- [119] C. R. Silva, I. C. S. F. Jardim, C. Airoidi, *J. Chromatogr. A.*, 987 (2003) 129.
- [120] E. Paterson, R. Swaffield, “Clay Mineralogy: Spectroscopic and Chemical Determinative Methods”, M. J. Wilson, Chapman & Hall, London, (1994).
- [121] D.L. Pavia, G.M. Lampman, G.S. Kriz, “Introduction to Spectroscopy”, 2^a. Ed., Saunders, New York, (1996).
- [122] M.G. da Fonseca, C.R. Silva, J.S. Barone, C. Airoidi, *J. Mater. Chem.*, 10 (2000) 789.
- [123] K. Fujii, S. Hayashi, H. Kodama, *Chem. Mater.*, 15 (2003) 1189.
- [124] A.A. Khassin, T.M. Yurieva, G.N. Kustova, L.M. Plyasova, T.A. Krieger, I.S. Itenberg, M.P. Demeshkina, T.V. Larina, V.F. Anufrienko, V.N. Parmon, *Mat. Res. Innovat.*, 4 (2001) 251.
- [125] A. Worayingyoung, P. Kangvansura, S. Ausadasuk, P. Praserttham, *Colloids Surf. A*, 315 (2008) 217.
- [126] L.J. Bellamy, “The Infra-red Spectra of Complex Molecules”, John Wiley & Sons, 2^a Ed., New York, 1958.

- [127] W.T. Bragg, *Philos. Mag.* 30 (1915) 305.
- [128] T. Vralstad, H.K. Magnusson, J. Sjöblom, *Microporous Mesoporous Mater.*, 106 (2007) 155.
- [129] H. Hussain, H.U. Rehman, Z. Ahmad, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 36 (2005) 239.
- [130] K. Fujii, S. Hayashi, H. Kodama, *Chem. Mater.*, 15 (2003) 1189.
- [131] M. Jaber, J. M. Brendlé, L. Delmotte, R. L. Dred, *Solid State Sci.*, 7 (2005) 610.
- [132] C. Aguzzi, P. Cerezo, C. Viseras, C. Caramella, *Appl. Clay Sci.*, 36 (2007) 22.
- [133] J. Pang, H. Na, Y. Lu, *Microporous Mesoporous Mater.*, 86 (2005) 89.
- [134] M. Rocchia, E. Garrone, F. Geobaldo, L. Boarino, M. J. Sailor, *Phys. Stat. Sol. (a)* 197 (2003) 365.
- [135] M.A. Melo Junior, “Síntese de sílicas e filossilicatos organofuncionalizados – estudos de adsorção e termoquímica de interação com cátions metálicos”, Dissertação de Mestrado, IQ-UNICAMP, Campinas, (2008).
- [136] A.R. Cestari, E.F.S. Vieira, A.G.P. Santos, J.A. Mota, V.P. Almeida, *J. Colloid Interface Sci.* 280 (2004) 380.
- [137] Z. Aksu, *Biochem. Eng. J.*, 7 (2001) 79.
- [138] I. Bouzaida, M.B. Rammah, *Mater. Sci. Eng. C*, 21 (2002) 151.
- [139] O. Ozdemir, B. Armagan, M. Turan, M.S. Celik, *Dyes Pigments* 62 (2004) 49.
- [140] N. Dizge, C. Aydiner, E. Demirbas, M. Kobya, S. Kara, *J. Hazard. Mater.*, 150 (2008) 737.
- [141] S.J. Zhang, M. Yang, Q.X. Yang, Y. Zhang, B.P. Xin, F. Pan, *Biotechnol. Lett.* 25 (2003) 1479.
- [142] M.S. Chiou, H.Y. Li, *Dyes Pigments*, 60 (2004) 69.
- [143] F. Wu, R. Tseng, R. Juang, *J. Hazard. Mater.*, 81 (2001) 167.

- [144] D. Suteu, D. Bilba, *Acta Chim. Slov.*, 52 (2005) 73.
- [145] E.F.S. Vieira, A.R. Cestari, J.A. Simoni, C. Airoidi, *Thermochim. Acta*, 399 (2003) 121.
- [146] F.H. Jumean, N.M. Abdo, *Thermochim. Acta*, 447 (2006) 112.
- [147] http://www.c2o.pro.br/analise_agua/x254.html consultado 20/05/09 às 12:00,
- [148] C.A.F. Graner, M.L. Zuccari, S.Z. Pinho, *Eclet. Quím.*, 23 (1998) 31.